

Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

**Estudo de um vitral quatrocentista do Mosteiro de Santa Maria da Vitória,
Batalha**

Caracterização, fenómenos de degradação e processos de limpeza com Líquidos
Iónicos

Andreia Sofia Simões Gouveia Machado

**Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro**

Especialização em Vitral

Orientação: Doutora Márcia Vilarigues (NDCR-FCT/UNL, Vicarte)

Co-orientação: Doutor Luis Branco (DQ-FCT/UNL, REQUIMTE)

Mestre Pedro Redol (Mosteiro da Batalha, IGESPAR)

Lisboa

2010

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à Doutora Márcia Vilarigues, Doutor Luis Branco e Dr. Pedro Redol pela orientação e apoio demonstrado durante este trabalho. Ao Doutor Rui Silva pelo apoio prestado nas análises por Microscopia Óptica e SEM. Gostaria também de agradecer à Dra. Filipa Pacheco, pela ajuda e troca de informações acerca dos Líquidos Iónicos utilizados, e à Dra. Vanessa Otero, pela ajuda com as análises de FTIR.

Gostaria também de agradecer à Joana pelo apoio, ajuda, boa disposição. E claro agradecer à Susana, Marijke e João, e todos os colegas de turma, pelo companheirismo e amizade que me mostraram, não só ao longo deste ano, mas ao longo de todo o curso.

Quero também agradecer à minha família, pais e irmã, pela generosa paciência com que me aturam, pelo apoio e compreensão que me mostraram durante todo o tempo. E ao João, por tudo o que representa para mim.

Sumário

O Mosteiro de Santa Maria da Vitória na Batalha apresenta um espólio emblemático da arte do vitral português, uma actividade realizada em pleno nos séculos XV e XVI, sendo o Mosteiro o principal estaleiro. O presente trabalho teve como objectivo a caracterização histórica e material do painel S07c, intitulado “Figura aureolada”, que se encontra actualmente no Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro da FCT/UNL. É apresentada uma proposta de reconstituição de um painel à escala, tendo em conta os diversos fragmentos dos painéis quatrocentistas do Mosteiro da Batalha e exemplos coevos que se encontram na Alemanha, na época o Sacro Império Romano Germânico. Foi também estudada a eficácia de utilização de Líquidos Iónicos como novos materiais alternativos aos métodos de limpeza convencionais. Para melhor caracterização e análise das experiências efectuadas recorreram-se a determinadas técnicas analíticas, entre as quais a Microscopia Óptica (MO), a Microfluorescência de Raios-X Dispersiva de Energia (EDXRF), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Emissão Atómica por Indução Eléctrica de Plasma (ICP-AES). Os ensaios efectuados revelaram que os Líquidos Iónicos apresentam-se como uma alternativa aos métodos actuais de limpeza de vitrais, revelando boas propriedades na remoção de crostas de corrosão.

Comunicações e Publicações

Poster: Andreia Machado, Pedro Redol, Luis Branco and Márcia Vilarigues, “Medieval Stained Glass Cleaning with Ionic Liquids”, IIC 2010 Istanbul Congress Conservation and the Eastern Mediterranean, student’s poster session, 20th-24th September.

Apresentação oral e publicação de proceedings: Andreia Machado, Pedro Redol, Luis Branco and Márcia Vilarigues, “Ionic Liquids for medieval stained glass cleaning: a new frontier”, XVI ICOM-CC Triennial Conference 2011, Lisbon 19th-23th September (a apresentar).

Abstract

The Monastery of Santa Maria da Vitória in Batalha presents an emblematic asset of Portuguese stained glass, an activity that had its peak during the XVth and XVIth centuries, being the Monastery the main workplace. The main purpose of this work was the historical and material characterization of the panel S07c, named “Figura Aureolada”, which can be found at the Conservation and Restoration Department in the FCT/UNL. It is presented a reconstruction proposal of a panel, taking into account the several fragments of the XVth century stained glass panels from the Monastery and also examples from the same period from Germany, at the time the Holy Roman Empire. It was also studied the effectiveness of Ionic Liquids as an alternative to the conventional cleaning methods. For better characterization and analysis of the experimental procedures several analytical techniques were used, including Optical Microscopy (MO), Energy Disperse X-Ray Fluorescence (EDXRF), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscope (SEM) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). The experiments revealed that Ionic Liquids present a good alternative to the current cleaning methods applied in stained glass, revealing good properties in the removal of corrosion crusts.

Simbologia e Notações

| | |
|--|---|
| MO | Microscopia Óptica |
| EDXRF | Microfluorescência de Raios-X Dipersiva de Energia |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier |
| SEM | Espectroscopia de Varrimento |
| ICP-AES | Espectroscopia de Emissão Atômica por Indução Eléctrica de Plasma |
| CaCO₃ | Carbonato de cálcio |
| CaSO₄·2H₂O | Sulfato de cálcio dihidratado |
| CaC₂O₄·H₂O | Oxalato de cálcio hidratado |
| Fe₂O₃ | Óxido de ferro III |
| LIs | Líquidos Iónicos |
| RTILs | Room-Temperature Ionic Liquids |
| [P_{6,6,6,14}][DCA] | Dicianamida de trihexiltetradecilfosfónio |
| [P_{6,6,6,14}][Cl] | Cloreto de trihexiltetradecilfosfónio |
| [Aliquat][DCA] | Dicianamidade de trioctilmetilamónio |
| [Aliquat][Cl] | Cloreto de trioctilmetilamónio |
| [C₅O₂MIM][Cl] | Cloreto de 1-[2-(2-Metoxietoxi)-etil]-3-Metil-Imidazólio |
| [EMIM][EtSO₄] | Etilsulfatto de 1-etil-3-metilimidazólio |
| [OMIM][DCA] | Dicianamida de 1-octil-3-metilimidazólio |

| | |
|--|-----------|
| 1. Introdução | 9 |
| 1.1. <i>O Mosteiro da Batalha e o vitral no século XV</i> | 9 |
| 1.2. <i>Mestre Luis Alemão e a influência do Sacro Império nos vitrais quatrocentistas</i> | 10 |
| 1.3. <i>Proposta de reconstituição</i> | 11 |
| 2. Vidro | 13 |
| 2.1. <i>Caracterização material</i> | 13 |
| 2.2. <i>Fenómenos de corrosão e respectivos mecanismos</i> | 14 |
| 2.3. <i>Limpeza – os métodos actuais e a sua problemática</i> | 15 |
| 3. Líquidos Iónicos – uma nova proposta | 16 |
| 4. Caso de estudo – Painel S07c | 17 |
| 4.1. <i>Caracterização</i> | 18 |
| 4.1.1. <i>Grisalha</i> | 19 |
| 4.2. <i>Degradação</i> | 19 |
| 4.2.1. <i>Crostras de Corrosão</i> | 20 |
| 4.2.2. <i>Picado</i> | 21 |
| 4.2.3. <i>Opacificação</i> | 22 |
| 4.2.4. <i>Outras patologias</i> | 23 |
| 4.3. <i>Processo de limpeza</i> | 24 |
| 4.3.1. <i>Ensaio de dissolução dos sais de cálcio em RTILs</i> | 25 |
| 4.3.2. <i>Aplicação sobre amostras de vidro</i> | 27 |
| 4.3.3. <i>Aplicação sobre amostras de pintura a grisalha</i> | 28 |
| 4.3.4. <i>Ensaio de limpeza</i> | 30 |
| 4.3.5. <i>Limpeza de duas amostras do painel S07c</i> | 32 |
| 5. Conclusões | 35 |
| 6. Bibliografia | 37 |
| Anexos | 39 |

Índice de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Janelão do Mosteiro da Batalha, obra do Mestre Huguet. | 9 |
| 2.1 | Variação do volume específico em função da temperatura. | 13 |
| 2.2 | Mecanismos de corrosão do vidro por ação da água. | 14 |
| 2.3 | Imagem obtida por Microscopia Óptica de uma crosta de corrosão formada à superfície de um vitral. | 15 |
| 3.1 | Líquidos Iônicos: estrutura dos cátions e aniões utilizados. Em cima da esquerda para a direita, os cátions da família fosfônio, imidazólio e amônio; em baixo, da esquerda para a direita, os aniões etilsulfato, dicianamida e cloreto. | 17 |
| 4.1 | Fotografias do Painel S07c obtidas do anverso em luz a) reflectida. b) transmitida, c) reflectida e transmitida e d) reverso, luz reflectida. | 18 |
| 4.2 | Grisalha, vista à luz reflectida, do fragmento 7, à esquerda, e espectro Raman, correspondente ao cor de laranja. A vermelho um espectro de referênciada hematite, a rosa um espectro de referência da magnetite. | 19 |
| 4.3 | Conjunto 4: à esquerda, crosta de corrosão, vista à luz reflectida; à direita, espectro FTIR, assinalado a azul as bandas correspondentes a CaCO_3 , a vermelho $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e a verde $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. | 20 |
| 4.4 | Conjunto 4: em cima, reverso, com o fenómeno de picado visto ao MO; à esquerda, espectro EDXRF. | 21 |
| 4.5 | Fragmento 35: opacificação, vista ao microscópio óptico e espectro EDXRF. | 23 |
| 4.6 | Fragmento 7: anverso visto ao microscópio óptico em luz reflectida, à esquerda, e transmitida, à direita. Em baixo, à esquerda, espectro EDXRF. | 23 |
| 4.7 | Reverso do conjunto 26, imagem ao microscópio óptico e espectro Raman. | 24 |
| 4.8 | [P _{6,6,6,14}][DCA]: à esquerda, zona do vidro onde não foi aplicado líquido iónico, à direita, após a remoção da gota. | 27 |
| 4.9 | Grisalhas: resultados obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico. | 28 |
| 4.10 | Grisalhas: resultados obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico. | 28 |
| 4.11 | Espectro Raman, antes e depois da aplicação do líquido iónico [OMIM][DCA]. | 29 |
| 4.12 | Grisalhas: resultados obtidos da segunda experiência de aplicação dos líquidos iónicos [OMIM][DCA] e [EMIM][EtSO ₄]. | 29 |
| 4.13 | Ensaio de limpeza com os líquidos iónicos [EMIM][EtSO ₄] e [OMIM][DCA]. | 30 |
| 4.14 | SEM: resultados após a aplicação do RTIL [EMIM][EtSO ₄], à direita. À esquerda, amostra sem aplicação do RTIL. | 31 |
| 4.15 | Fragmentos 29 e 35 respectivamente, utilizados para os ensaios de limpeza. | 32 |
| 4.16 | Fragmento 29: à esquerda, antes da limpeza, à direita, depois da limpeza. | 32 |
| 4.17 | Fragmento 35: à esquerda, antes da limpeza, à direita, depois da limpeza. | 33 |
| 4.18 | Resultados para o fragmento 29, com a aplicação do líquido iónico [OMIM][DCA]. | 33 |
| 4.19 | Resultados para o fragmento 35, com a aplicação do líquido iónico [EMIM][EtSO ₄]. | 34 |
| 4.20 | Em cima, fragmento 29, em baixo, fragmento 35: resultados antes e depois dos ensaios de limpeza. | 34 |
| I.1 | Frauenkirche, Nuremberga, início da construção em 1350. | 40 |
| I.2 | Janela de S. Vito, Iphofen, início do século XIV. | 41 |
| I.3 | Janela Paumgärtner, finais do século XV. | 42 |
| I.4 | Janela da Eucaristia, Igreja de S. Tiagodoro Red. Nuremberga, c. 1390-1400. | 43 |
| I.4 | Painel de vitral da Igreja de Santa Madalena, Münnerstadt, século XV. | 44 |
| IV.1 | Exemplos de janelas e respectivas decorações: de cima para baixo, e da esquerda para a direita, fragmentos S07a3, N17c1, N15b4 e N13c1. | 49 |
| IV.2 | Exemplos de colunas e gabletes: de cima para baixo, e da esquerda para a direita, fragmentos N12b5, N12b3, N12b7 e N17c3. | 49 |
| IV.3 | Exemplos de padrões: de cima para baixo, e da esquerda para a direita fragmentos N15b (as duas primeiras imagens), N14c, N17a e novamente N15b. | 50 |

| | | |
|---------------|---|-----------|
| IV.4 | <i>Exemplos de contrafortes e pináculos: da esquerda para a direita, fragmentos N12b (as duas primeiras imagens) e N17c.</i> | 50 |
| IV.5 | <i>Exemplos de elementos vegetalistas que compõem a arquitectura, fragmentos N17a e S07c.</i> | 50 |
| V.1 | <i>Corte longitudinal da nave principal da igreja do Mosteiro da Batalha, ilustração por James Murphy.</i> | 51 |
| VI.1 | <i>Proposta de reconstituição do painel à escala.</i> | 52 |
| VI.2 | <i>Proposta de reconstituição do painel à escala (pormenor). À direita, fragmento N12b7.</i> | 53 |
| VI.3 | <i>Proposta de reconstituição do painel à escala (pormenor). À esquerda, fragmento N17c1.</i> | 53 |
| VI.4 | <i>Proposta de reconstituição do painel à escala (pormenor). À direita, fragmento N13c1.</i> | 53 |
| VIII.1 | <i>Numeração dos fragmentos do painel.</i> | 55 |
| X.1 | <i>Espectro EDXRF para a grisalha.</i> | 57 |
| XI.1 | <i>Em cima, espectro EDXRF da corrosão presente no conjunto 4 e no fragmento 31; em cima à direita, espectro Raman da corrosão do fragmento 31 e respectiva identificação das bandas de absorção. Em baixo à esquerda, identificação das bandas de absorvância relativamente às análises FTIR efectuadas no conjunto 4.</i> | 57 |
| XI.2 | <i>Fragmento 6: à esquerda, corrosão sob a forma de picado, visto ao microscópio óptico, à direita, espectro EDXRF.</i> | 57 |
| XII.1 | <i>Fragmento 40: opacificação. À esquerda, imagem ao MO, à direita, espectros EDXRF.</i> | 58 |
| XIII.1 | <i>Fragmento 1: anverso visto ao microscópio óptico, à esquerda, luz reflectida, à direita, luz transmitida. À direita, espectro EDXRF.</i> | 58 |
| XIII.2 | <i>Fragmento 7 – mapas de raios-X dos pontos pretos sobre a superfície.</i> | 58 |
| XIII.3 | <i>Conjunto 26: espectro EDXRF do reverso da peça.</i> | 59 |
| XIV.1 | <i>Espectro Raman do líquido iónico [P_{6,6,6,14}][DCA], sobre uma base de vidro.</i> | 59 |
| XIV.2 | <i>Espectro Raman do líquido iónico [P_{6,6,6,14}][DCA], sobre uma base de acrílico. As bandas assinaladas correspondem ao líquido iónico.</i> | 59 |
| XV.1 | <i>ICP-AES: rectas de calibração. Em cima à esquerda, para os RTIL's [P_{6,6,6,14}][DCA], [P_{6,6,6,14}][Cl], [Aliquat][DCA] e [Aliquat][Cl]; à direita, para os RTIL's [EMIM][EtSO₄] e [OMIM][DCA]; em baixo, para o RTIL [C₅O₂MIM][Cl].</i> | 64 |
| XV.2 | <i>[P_{6,6,6,14}][DCA]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.</i> | 65 |
| XV.3 | <i>[P_{6,6,6,14}][Cl]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.</i> | 65 |
| XV.4 | <i>[C₅O₂MIM][Cl]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.</i> | 66 |
| XV.5 | <i>[Aliquat][Cl]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.</i> | 66 |
| XV.6 | <i>[Aliquat][DCA]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.</i> | 67 |
| XV.7 | <i>[EMIM][EtSO₄]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.</i> | 67 |
| XV.8 | <i>[OMIM][DCA]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.</i> | 68 |
| XVI.1 | <i>Ensaio de aplicação dos líquidos iónicos sobre amostras de vidro sem corrosão, respectivamente, zona onde não foi aplicado, remoção da gota após dois meses e novo ensaio de remoção após duas horas.</i> | 69 |
| VII.1 | <i>Aplicação do cotonete sobre uma amostra de vidro sem corrosão.</i> | 70 |
| XIX.1 | <i>Resultados dos ensaios de limpeza sobre vidros corroídos em laboratório.</i> | 71 |

Índice de Tabelas

| | | |
|----------------|--|-----------|
| 4.1 | <i>Resultados ICP-AES para os ensaios de dissolução de sais de cálcio.</i> | 26 |
| 4.2 | <i>Resultados ICP-AES: segunda aplicação sobre amostras corroídas em laboratório.</i> | 31 |
| IX.1 | <i>Análise quantitativa de quatro fragmentos do painel S07c.</i> | 56 |
| XIV.1 | <i>Nomenclatura e fornecedores dos líquidos iônicos utilizados.</i> | 59 |
| XIV.2 | <i>Estrutura e caracterização dos líquidos iônicos utilizados.</i> | 60 |
| XV.1 | <i>[P_{6,6,6,14}][DCA] e [C₅O₂MIM][Cl]: quantidades utilizadas.</i> | 62 |
| XV.2 | <i>Soluções de mistura dos três sais de cálcio: quantidades utilizadas em ambos os ensaios.</i> | 62 |
| XV.3 | <i>Soluções de mistura dos três sais de cálcio: quantidades utilizadas em ambos os ensaios.</i> | 62 |
| XV.4 | <i>Ensaio com os líquidos iônicos [P_{6,6,6,14}][Cl], [Aliquat][Cl], [EMIM][EtSO₄] e [OMIM][DCA]: quantidades utilizadas.</i> | 63 |
| XV.5 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [P_{6,6,6,14}][DCA].</i> | 63 |
| XV.6 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [P_{6,6,6,14}][Cl].</i> | 63 |
| XV.7 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [Aliquat][DCA].</i> | 63 |
| XV.8 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [Aliquat][Cl].</i> | 63 |
| XV.9 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [C₅O₂MIM][Cl].</i> | 63 |
| XV.10 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [EMIM][EtSO₄].</i> | 63 |
| XV.11 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [OMIM][DCA].</i> | 64 |
| XV.12 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das amostras para análise ICP-AES do líquido iônico [OMIM][DCA].</i> | 64 |
| XV.13 | <i>Quantidades utilizadas na preparação das amostras para análise ICP-AES dos líquidos iônicos [P_{6,6,6,14}][DCA], [P_{6,6,6,14}][Cl], [Aliquat][DCA], [Aliquat][Cl], [C₅O₂MIM][Cl] e [EMIM][EtSO₄].</i> | 64 |
| XVIII.1 | <i>Composição do vidro Atlantis.</i> | 70 |
| XIX.1 | <i>Resultados dos ensaios de limpeza sobre vidros corroídos em laboratório.</i> | 71 |
| XIX.2 | <i>Resultados dos ensaios de limpeza sobre vidros corroídos em laboratório.</i> | 71 |

1. Introdução

1.1. O Mosteiro da Batalha e o vitral no século XV

“Na sua irrepreensível verticalidade, com as agulhas floridas a recortarem-se no azul do céu ou a surgirem como fantasmas dos bancos de nevoeiro matinais, o seu fascínio é ainda hoje absorvente e dominador...”

Pedro Dias (1986)

Desde o fim do séc. XIV até ao final da centúria seguinte, o Mosteiro da Batalha foi a mais importante construção do País, reunindo todo um grupo de artistas e artesãos, e tornando-se num símbolo de poder da dinastia de Avis. Teve início provavelmente no ano 1388, data de um diploma onde é referida a promessa do Rei a Nossa Senhora de «mandar fazer casa de oração», por terem vencido a Batalha de Aljubarrota (1385) contra os castelhanos [1][2].

Este mosteiro é considerado o maior e mais importante estaleiro desse período, dando início ao segundo grande momento da arquitectura gótica em Portugal: aceitação definitiva do estilo radiante e introdução das novas formas decorativas do gótico flamejante, aquando da direcção do Mestre Huguet (1402-1438) [3] (fig. 1). Estas novas formas são visíveis em toda a decoração da fachada da igreja e ainda no portal, obras realizadas sob a sua direcção. Dentro do repertório decorativo deste estilo temos, a título de exemplo, as formas rendilhadas, que enquadram o janelão superior, e ainda os pináculos decorados com motivos vegetalistas. É também com o Mosteiro da Batalha que se dá início à introdução de um novo programa artístico: a colocação de vitrais. Em ausência de dados concretos e precisos, os mais antigos vestígios desta arte no nosso país datam do século XV, com a vinda do Mestre Luis Alemão para o estaleiro da Batalha, provavelmente entre 1430 e 1440. Os vitrais em questão – situados nas naves laterais e janelões da igreja, e na Capela do Fundador – apresentam como repertório motivos geométricos e pormenores arquitectónicos, motivos vegetalistas, formas estilizadas e ainda heráldica [4].

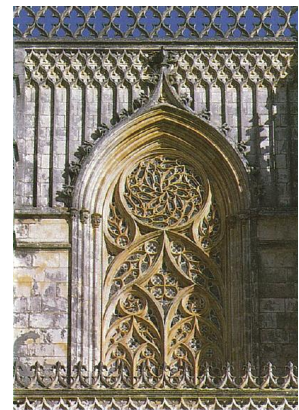


Figura 1 – Janelão do Mosteiro da Batalha, obra do Mestre Huguet (DIAS, 1986).

Após um período áureo do Mosteiro as obras aqui realizadas apresentam um cariz de preservação, sendo Manuel Teixeira o último mestre vitralista de que há conhecimento, através de um contrato de 1684 [4]. É mais tarde, no século XIX, que se assiste a uma nova vaga de intervenções no Mosteiro.

Quando o príncipe consorte D. Fernando, em 1836, na sua primeira visita ao norte de Portugal, visita o Mosteiro da Batalha, fica bastante sensibilizado perante o seu avançado estado de degradação e abandono. Em Lisboa, vai fazer diligências junto do governo com o objectivo de obter um subsídio para a reabilitação do monumento. As obras iniciam-se no ano de 1840, a cargo de Luís da Silva Mousinho de Albuquerque, sendo o Mestre José Claro o responsável pelo restauro dos vitrais no seu início (1840-1845) [5]. Em 1827 Fr. Francisco de S. Luís publicou a sua “Memoria Historica sobre as

Obras do Real Mosteiro de Santa Maria da Vitória”, começando aqui a moderna historiografia sobre o Mosteiro, em que se faz referência ao estado de degradação dos vitrais [4]. Também Luís da Silva Mousinho de Albuquerque, na sua “Memória Inédita ácerca do Edifício Monumental da Batalha”, de 1881, faz referência ao conjunto dos vitrais do Mosteiro, com a conservação das vidraças antigas.

Voltando às intervenções realizadas, apresentam-se dois momentos importantes: o primeiro no século XIX, acima descrito, e o segundo no século XX, com o restauro dos vitrais a cargo de Ricardo Leone. As campanhas de restauro realizadas tiveram como principal objectivo a desmontagem e remontagem dos painéis quatrocentistas e quinhentistas das naves laterais, tentando recuperar, da melhor maneira possível, a sua forma e integridade originais. Contudo, muitos dos fragmentos já haviam desaparecido, e para tal, foi necessária a criação de novas peças para preencher as lacunas já existentes, bem como o reaproveitamento de peças de outros painéis [4]. Ao observar os diferentes painéis denota-se a falta de coerência entre os diversos fragmentos constituintes, com a mistura de elementos arquitectónicos na criação de fundos que albergam as figuras. Este trabalho apresentará pois uma tentativa de identificação dos elementos arquitectónicos patentes nos painéis, com uma possível reconstituição das suas composições. É importante ter presente que no início da sua construção, os vitrais presentes nas naves laterais, bem como os restantes dispostos na nave principal e secções do mosteiro, fariam parte de um grande conjunto, inserido no repertório artístico do mosteiro, com o qual interagiam harmoniosamente.

1.2. Mestre Luis Alemão e a influência do Sacro Império nos vitrais quatrocentistas

Um aspecto importante para o contexto histórico-artístico dos vitrais quatrocentistas do Mosteiro da Batalha é a sua comparação com o contexto alemão da época. Três documentos, datados entre 1438 e 1450, provam a existência de um mestre vidreiro alemão, de nome Luis, a quem se pode atribuir a autoria dos vitrais quatrocentistas centro deste estudo. D. HESS, (1995), no seu artigo para o Encontro Internacional de Vitral de 1995, realizado na Batalha, traça um paralelismo entre os vitrais do Mosteiro e a situação no sul da Alemanha, na altura Sacro Império Romano Germânico, citando três importantes centros de produção da época: Múnsterstadt, Iphofen e Nuremberga.

Foi na cidade de Praga, na altura a capital do Sacro Império, que o estilo Parler teve origem, na segunda metade do século XIV. Atingiu o seu apogeu na época do Imperador Carlos IV, onde alguns dos exemplos mais importantes, como o castelo de Karlstejn e vários edifícios da capital, não chegaram aos dias de hoje [6][4]. O estilo arquitectónico da família Parler caracteriza-se pelas Igrejas-salão, com a construção de três naves de igual altura. O percurso deste estilo inicia-se provavelmente em Schwäbisch-Gmünd, com a construção do Mosteiro de Santa Cruz, a partir de 1351. As obras estiveram a cargo de Heinrich Parler, que também trabalhou na Catedral de Colónia a partir de 1330. A construção do mosteiro continuou sob a direcção do seu filho Peter Parler, a quem também se atribui a construção da Catedral de São Vito, em Praga, e da Frauenkirche, em Nuremberga. Estes são alguns dos exemplos onde se podem encontrar particularidades deste estilo arquitectónico, como os pilares redondos, as formas rendilhadas, a organização e divisão em “sistemas de molduras” (fig. 26 , anexo 8.1) [7].

É durante o período áureo das construções da família Parler que surge um novo repertório na arte do vitral, em consonância com as formas da arquitectura de então [6]. Para além de Praga e Nuremberga, as cidades de Erfurt, Mühlhausen, Rothenburg e Ulm apresentam influências deste estilo. O painel intitulado de “Santa Ana e a Virgem”, na Abadia de Ulm, apresenta-se como o expoente, com a disposição das figuras dentro de “molduras arquitectónicas”, compostas de colunas, arcadas, torres e pináculos, entre outros elementos [6]. Após as grandes edificações ao estilo Parler, até 1380, assiste-se a uma diminuição nas construções, estando estas confinadas a pequenos edifícios, capelas, torres ou portais, e fachadas. Durante este período existem quatro centros importantes de produção de vitrais, Münnerstadt, Iphofen, ambos entre 1410 e 1430, Straubing (por volta de 1418) e ainda a Abadia de Ulm. O mesmo sucedeu em Nuremberga, em tempos um importante centro de produção de vitral, agora reduzido a pequenas encomendas, nomeadamente para a capela-mor da igreja de São Lourenço. Na região da Franconia também se assiste a uma diminuição da produção entre 1400 e 1450, destacando-se Münnerstadt e Iphofen, e ainda uma encomenda para Bamberga em 1414 comissionada pelo Bispo Alberto de Wertheim. A oficina vidreira poderá ter sido a mesma para ambas as igrejas, isto porque encontra-se em Iphofen uma cópia detalhada do mesmo sistema utilizado em Münnerstadt (fig. 27, anexo 8.1). A decoração dos painéis segue também o estilo Parler, sendo contudo sob formas mais simples e estilizadas, sobre vidro incolor. E neste aspecto as semelhanças entre estas duas oficinas e a Batalha são evidentes: alguns dos elementos que vemos em ambas são parecidos, bem como a perspectiva realizada, com a sobreposição de elementos e diferentes ângulos, dando a noção de profundidade e de distância [6]. É importante falar na janela Paumgärtner, na capela de São Lourenço, Nuremberga, que apesar de ser posterior à época de influência alemã (1456), apresenta este mesmo estilo de composições, com a preferência por motivos a grisalha sobre vidro incolor que, de acordo com D. HESS (1995), conferem um realismo ainda maior às representações (fig. 28, anexo 8.1).

Com este trabalho sugere-se a comparação dos elementos arquitectónicos da Batalha com a produção realizada no Sacro Império entre 1400 e 1450. Em paralelo é sugerida uma reprodução de um painel à escala, na tentativa de recriar uma provável composição da época, tendo em conta os fragmentos existentes, os exemplos de vitrais alemães do século XV, elementos arquitectónicos do Mosteiro da Batalha e de exemplos coevos localizados no sul da Alemanha.

1.3. Proposta de reconstituição

O painel considerado neste estudo contém fragmentos representando partes de edifícios que naturalmente pertenciam a enquadramentos de composições figurativas. Viu-se já, por outro lado, que as várias peças podem provir de diferentes vitrais da igreja do mosteiro, tendo, além disso, sido sujeitas a novos cortes para se adaptarem mutuamente.

As obras a que é possível associar os fragmentos de vitrais mais antigos da Batalha, nomeadamente as das igrejas paroquiais de Münnerstadt e Iphofen, e da igreja de S. Lourenço em Nuremberga, sugerem-nos enquadramentos arquitectónicos de uma certa complexidade (anexo 8.1). Estendidas ao conjunto da janela, isto é, entendendo-a como uma superfície única, ainda que subdividida em vários lumes, mostram edifícios com cenas figurativas no seu interior, representados do modo que se

tornou habitual no período gótico internacional, conjugando vistas de fachada com perspectivas de interior numa mesma composição. Entre os elementos arquitectónicos representados, avultam pilares e colunas, tectos de caixotões, abóbadas, varandas, pináculos, cairéis, pintados, maioritariamente, com grisalha sobre vidro incolor. As figs. 27, 28, 29 e 30 mostram soluções compositivas idênticas: uma divisão em dois andares distribuída por quatro lumes, que continham quatro a cinco painéis cada um; os dois lumes centrais apresentam um grande arco que deixa ver algumas das cenas principais sob tectos ou abóbadas, delimitadas por arcos no fundo/lados da composição; os lumes laterais completam a apresentação de cenas principais sob arcos, através das quais se observa um panorama de natureza semelhante; o andar superior, situado na terceira fiada de painéis, mostra uma varanda a toda a largura da janela, acompanhando a estrutura do andar inferior e abrigando anjos, com ou sem filacteras; a composição é rematada superiormente por pináculos cogulhados de grande altura.

Nos vitrais quatrocentistas da Batalha – e não apenas naquele que é aqui caso de estudo –, encontramos numerosas peças idênticas àquelas que se vêem nas obras acabadas de referir (anexo 8.2). Esta circunstância sugeriu-nos a possibilidade de reconstituição gráfica dos enquadramentos arquitectónicos dos antigos vitrais da Batalha, a que procedemos experimentalmente, com resultados que passamos a apresentar criticamente. A reconstituição que aqui apresentamos constitui um novo passo na crítica dos vitrais portugueses do séc. XV.

Tendo em conta os termos de comparação disponíveis, as dimensões dos lumes das aberturas (três por cada) das naves laterais da igreja do Mosteiro da Batalha, bem como a proporção relativa das figuras, estimámos em 1,20 m a altura e de 0,40 m a largura de cada painel de vitral, à razão de quatro por lanceta; apenas o painel de topo tem 1,40 m de altura (anexo 8.3). A elevada altura de cada hipotético painel é excessiva para que a respectiva estabilidade estrutural pudesse ser garantida, pelo que é provável que cada painel fosse, na verdade vários painéis. Desde logo se percebe também que a paginação das composições arquitectónicas da Batalha estava sujeita à circunstância de existirem apenas três lumes por janela.

Como foi referido anteriormente, encontram-se nos fragmentos da Batalha diversos exemplos de elementos arquitectónicos, que se podem dividir em cinco grupos principais: janelas e respectivas decorações, colunas e gabletes, padrões, pináculos e elementos exteriores, como contrafortes, e elementos vegetalistas que compõem a arquitectura (anexo 8.4). A reconstituição proposta, realizada à escala 1:4, mostra a inserção de todos os fragmentos considerados na elaboração do desenho. As peças utilizadas para este estudo foram previamente colocadas à escala, por forma a serem conjugadas com as representações em curso. Regista-se a repetição de elementos, que sugere a possibilidade de simetria, nomeadamente no caso de peças perspectivadas. É possível, por outro lado, propôr uma hierarquia de elementos, distribuídos por diferentes estruturas arquitectónicas, da base para o topo, como se de uma vista em corte longitudinal pela nave principal da igreja do Mosteiro se tratasse (fig. 36, anexo 8.5): um espaço interior, como o de uma nave lateral, visto desde a central, a que se sobrepõe uma janela do clerestório, seguida, por sua vez, de aspectos exteriores do edifício. Tal como viria a acontecer durante a época manuelina, nos vitrais da capela-mor, também aqui parece ter havido inspiração por parte dos artistas na igreja, concluída à volta de 1440. Neste

caso, a inspiração não foi suscitada apenas pelas novidades flamejantes, sob a forma de elementos como arcos conopiais, rematados por cogulhos (semelhantes a motivos florais estilizados), formas rendilhadas como as das platibandas da própria igreja, ou conjugações inusitadas de formas, mas também na noção de espaço e composição arquitectónica, tomando como modelo um edifício de projecto radiante – a igreja. Todos estes elementos parecem ser enquadrados por pilares ou colunas, criando a sensação de divisão da composição em várias “molduras”, a recordar a organização estrutural que se pode encontrar nos vitrais de Műnnerstadt e Iphofen (fig. 27, anexo 8.1). Os resultados são apresentados no anexo 8.6, figuras 37 a 40. Importante referir que este é um estudo em curso, sendo apresentados os resultados obtidos durante o tempo deste trabalho.

2. Vidro

2.1. Caracterização material

“Um vidro pode ser definido como um sólido amorfo sem ordem a longa distância e estrutura atómica periódica, apresentando uma região de comportamento de transformação vítrea”

Shelby (1997)

“Vidro é um material rígido formado a partir de compostos inorgânicos que se encontram fundamentalmente no estado vítreo. Pode ser incolor ou colorido, transparente ou opacificado pela presença de partículas estranhas”

Navarro (2003)

Existem diversas definições para a palavra vidro [8][9]. De uma maneira geral, o vidro é um sólido amorfo. Ao contrário de um sólido cristalino, que apresenta um arranjo tridimensional geométrico e regular, o vidro não tem esta estrutura: devido às condições em que se deu o seu arrefecimento, o arranjo das moléculas não pode efectuar-se com a mesma ordenação. De acordo com um gráfico do volume específico em função da temperatura verifica-se que, ao contrário dos sólidos cristalinos, o vidro não apresenta uma temperatura de fusão (T_f) específica, onde se verifica um equilíbrio entre a fase cristalina e a fase líquida. No caso do vidro, o arrefecimento é muito rápido, não aparecendo uma nova fase no sistema na transição do estado sólido para o estado líquido, não existindo por isso oportunidade para um rearranjo molecular ordenado. Este sobre-arrefecimento é caracterizado pela temperatura de transição vítrea, T_g , caracterizado mais especificamente por um intervalo de

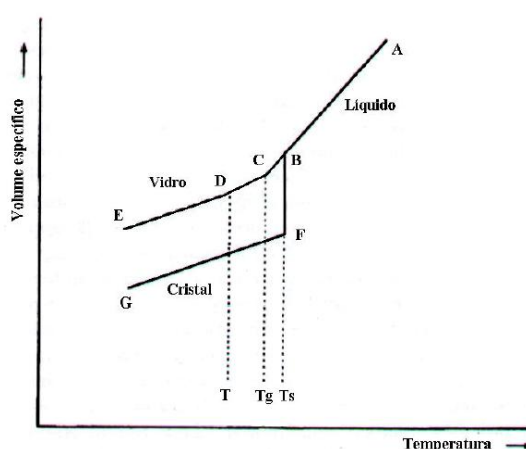


Figura 2 – Variação do volume específico em função da temperatura [10].

transformação da fase líquida para a fase sólida. Este intervalo é tanto menor quanto mais rápido for o arrefecimento. (fig. 2) [9].

A sílica é o principal constituinte dos vidros históricos, como os vitrais medievais. A T_f de um vidro composto maioritariamente por sílica pode atingir os 1700°C, uma temperatura muito alta que não permite uma fácil trabalhabilidade na sua produção. Para tal, são adicionados óxidos fundentes, tais como óxidos de potássio, sódio e chumbo, que vão dar ao material uma T_f mais baixa. Ao entrarem na rede vítrea, vão quebrar as ligações Si-O-Si, deixando átomos de oxigénio com ligações livres, que vão contribuir para a posterior degradação do vidro [11]. Estes modificadores de rede são geralmente óxidos de sódio ou potássio. Historicamente, as matérias-primas utilizadas para obter estes óxidos são maioritariamente provenientes da natureza, tais como as cinzas de plantas marinhas ou de árvores. Adicionam-se também estabilizantes de rede, tais como óxidos de cálcio, magnésio, bário, alumínio, chumbo e zinco, que vão conferir uma maior durabilidade. Para além dos vitrificantes, fundentes e estabilizantes, outros óxidos são adicionados, tais como óxidos de metais (ferro, cobalto, cobre, manganês) que actuam como colorantes ou opacificantes.

2.2. Fenómenos de corrosão e respectivos mecanismos

O vidro medieval caracteriza-se por baixas quantidades de sílica (variações entre os 50% e os 60%, podendo chegar aos 40%), e grandes percentagens de iões alcalinos e alcalino-terrosos, nomeadamente potássio (20%-30%), cálcio (25%-30%) e sódio (10%-18%) [12]. A composição química dos vidros medievais é uma das grandes causas da sua deterioração. Outros factores importantes são as flutuações de humidade relativa e temperatura, agentes poluentes, acção de microorganismos, possíveis defeitos do próprio vidro, acções de conservação e restauro realizadas, entre outros. A humidade relativa, temperatura e presença de poluentes são problemas patentes no Mosteiro da Batalha, sendo registadas no interior do mosteiro flutuações significativas, em grande parte devido à construção inacabada das capelas imperfeitas, bem como valores consideráveis de poluentes no exterior do mosteiro, nomeadamente SO_2 e NO_x [4].

O principal agente iniciador da corrosão é a água, que vai dar início a permutas entre os iões H^+ e H_3O^+ , e os iões alcalino e alcalino-terrosos presentes no vidro. Em vidros medievais, em que a percentagem de iões potássio é elevada, este processo é mais intenso do que nos vidros sódicos.

A corrosão pode ocorrer em ambiente de $pH < 9$ ou $pH > 9$. No primeiro caso dá-se a troca iónica entre os iões H^+ e H_3O^+ da água e os iões alcalinos presentes no vidro, tal como foi referido anteriormente (reação [1], fig. 3). Esta reação de lixiviação é inicialmente mais lenta, acelerando com o tempo, voltando depois

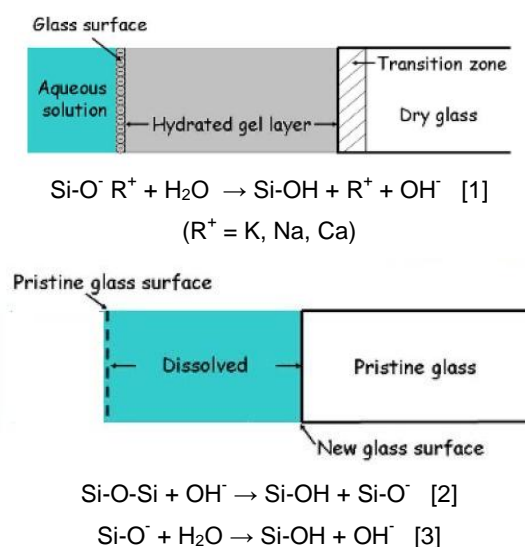


Figura 3 – Mecanismos de corrosão do vidro por acção da água[16][13].

a um estado de equilíbrio, com o aumento da resistência química do vidro ao ataque da água. Forma-se uma camada hidratada rica em sílica e óxidos alcalinos, aumentando o pH à superfície. No segundo caso ($\text{pH} > 9$) ocorre a destruição das ligações Si-O-Si, com a dissolução da rede vítrea (reações [2][3], fig. 3) [13][14]. Outro fenómeno pode ocorrer, com a contínua renovação da água que se encontra à superfície (designando-se meio neutro), ocorrendo o intercâmbio entre os iões H^+ da água e os iões alcalino e alcalino-terrosos do vidro [12]. Há que considerar que a camada hidratada formada à superfície apresenta propriedades mecânicas diferentes da matriz. Com as flutuações de humidade relativa e temperatura ocorrem tensões entre ambas, o que pode levar à formação de microfissuras, que com o tempo desenvolver-se-ão ao longo da superfície do vidro [15].

Os iões alcalinos e alcalino-terrosos que se encontram na camada hidratada reagem posteriormente com poluentes atmosféricos, nomeadamente CO_2 e SO_2 , originando a formação de depósitos insolúveis à superfície do vidro, respectivamente carbonato de cálcio, CaCO_3 e sulfato de cálcio, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sob a forma de crostas de corrosão. Em alguns casos também ocorre a formação de singenite, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e arcanite, (K_2SO_4) (fig. 4) [13][16].

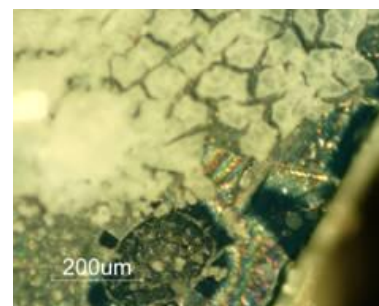


Figura 4 – Imagem obtida por Microscopia Óptica de uma crosta de corrosão formada à superfície de um vitral (10).

Outro fenómeno de corrosão que pode ocorrer é a biodeterioração, resultante da acção de microorganismos, exemplo bactérias e fungos. O seu desenvolvimento ocorre a humidade relativa $> 65\%$, ambiente propício para o seu crescimento. Os microorganismos segregam ácidos e produtos orgânicos, que posteriormente deterioram o vidro [17]. Um dos produtos de corrosão de origem biológica é o oxalato de cálcio [18].

2.3. Processos de limpeza – os métodos actuais e a sua problemática

Os métodos de limpeza e remoção das crostas de corrosão utilizados actualmente apresentam alguns problemas. Para além da limpeza por via mecânica, com a utilização de bisturis, pincéis e escovas, existem também os métodos de limpeza por via química. Alguns exemplos são as aplicações de misturas de água:etanol (1:1, v/v) e água:acetona (2:1, v/v), que apenas removem a sujidade superficial, utilizando-se etanol e acetona para uma rápida evaporação da água, de maneira a não permanecer muito tempo sobre a superfície (tal como referido anteriormente, um dos principais agentes iniciadores da corrosão é a água). Outros métodos utilizados consistem na aplicação de agentes quelantes, iões metálicos multi dentados que vão formar complexos estáveis, facilitando na desagregação dos depósitos de sujidade [19]. Alguns exemplos são o EDTA (ácido etileno diamino tetracético, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$) e ácidos fracos, como o ácido oxálico, tartárico ou cítrico, em soluções aquosas. Existem também as resinas de permuta iónica, que apresentam como vantagens a sua especificidade e insolubilidade em solventes aquosos, com a utilização de uma matriz orgânica. As resinas mais utilizadas são as de troca aniónica (iões carbonato numa solução alcalina). Também utilizada é a designada solução piranha, uma mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogénio.

Estes processos, apesar da sua capacidade de remoção, apresentam algumas desvantagens como o pH, nos dois primeiros casos, muito básico (no caso do EDTA, por exemplo, a sua utilização é feita em combinação com hidrogênio-carbonato de amônia, com uma optimização aproximadamente a pH 12) e no último caso muito ácido, que como já foi referido, podem trazer problemas para o vidro. Para além disso, a sua aplicação não é controlada: no caso dos agentes quelantes pode ocorrer a extracção dos íons cálcio que se encontram não só nas crostas de corrosão, mas também na matriz vítrea. A aplicação de soluções aquosas para limpeza apresenta o inconveniente de penetração no vidro, uma vez que a sua impermeabilidade diminui com a exposição prolongada a factores adversos, anteriormente descritos. Alguns métodos alternativos consistem na aplicação destas soluções sob a forma de géis, que diminuem o poder de penetração [20].

3. Líquidos Iónicos – uma nova proposta

Os métodos de limpeza anteriormente descritos apresentam não só desvantagens para o vidro, mas também para o utilizador, relativamente ao uso de soluções voláteis, cuja eficácia permanece na remoção da sujidade que se encontra menos agarrada à superfície. São necessárias novas alternativas para a remoção eficiente das crostas de corrosão, heterogéneas do ponto de vista morfológico e químico, que não comportem danos para a superfície e alterações ao nível da estrutura interna.

A proposta apresentada neste trabalho concerne na utilização de líquidos iónicos (LI's), uma nova classe de materiais, que têm vindo a ser recentemente estudados e aplicados em diferentes áreas. Os LI's são sais orgânicos constituídos por um catião orgânico e um anião, orgânico ou inorgânico, com uma T_f inferior a 100°C, permitindo a formação de uma grande variedade de combinações catião/anião, de acordo com o que se pretende, sendo designados de *designer solvents* [21]. Para o presente trabalho os líquidos iónicos utilizados pertencem à classe dos RTIL's – *Room-Temperature Ionic Liquids* –, sendo líquidos à temperatura ambiente [22]. Apresentam propriedades relevantes tais como a sua baixa pressão de vapor, solubilidade noutros solventes e viscosidade variáveis, as quais podem ser controladas de acordo com a combinação catião/anião utilizada [23]. A possibilidade de controlar a solubilidade dos LI's pode ser vantajosa para a escolha do solvente que se utilizará no processo de remoção do líquido iónico durante a limpeza dos vitrais. Por outro lado, a viscosidade dos LI's permite controlar a penetração destes na superfície do vidro. Os LI's têm vindo a substituir os solventes orgânicos convencionais em diversas aplicações tais como a extracção de metais [24]. Deve ainda ser salientada a possibilidade de reutilização dos LI's, o que traz vantagens a nível ambiental, e possivelmente económico [25]. A sua reduzida pressão de vapor, referido anteriormente, pode tornar os líquidos iónicos mais “verdes”, devido a estes não libertarem compostos voláteis para a atmosfera. Contudo, há que considerar outros aspectos, como a sua toxicidade em meio aquoso, nomeadamente com a sua utilização em processos industriais, dada a solubilidade e estabilidade de alguns líquidos iónicos na água [26]. Têm sido realizados vários estudos ao nível do risco que os líquidos iónicos trazem para os ecossistemas marinhos, testando também a sua nocividade em alguns seres vivos terrestres [27].

No presente trabalho é estudada a sua viabilidade na limpeza de crostas contendo sais de cálcio presentes nos fragmentos de um vitral do Mosteiro da Batalha. A sua aplicação comporta vantagens relativamente às soluções convencionais, na medida em que é possível escolher líquidos iónicos insolúveis em água e solúveis em etanol, bem como obter combinações que permitam otimizar a dissolução dos sais de cálcio. Outro factor importante é a variação da viscosidade, característica que pode variar consoante o RTIL, escolhendo-se líquidos iónicos mais viscosos que, como se referiu, diminuem o poder de penetração no vidro. Foram escolhidos sete RTIL's que se revelassem promissores, bem como se encontrassem disponíveis em laboratório. Os líquidos iónicos foram seleccionados a partir de três grupos de catiões – fosfónio, imidazólio e amónio –, combinados com os aniões dicianamida, etilsulfato e cloreto (fig. 5). Ainda não existem dados suficientes para aferir a toxicidade de todos os LI's utilizados.

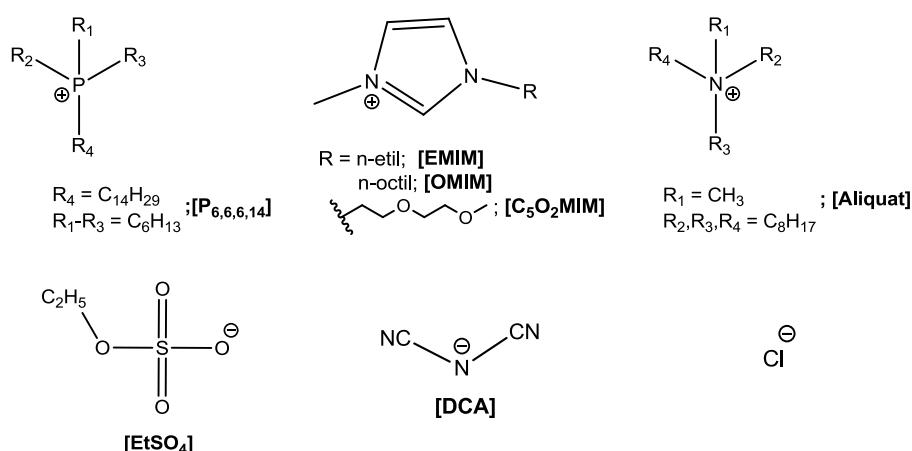


Figura 5 – Líquidos Iónicos: estrutura dos catiões e aniões utilizados. Em cima da esquerda para a direita, os catiões da família fosfónio, imidazólio e amónio; em baixo, da esquerda para a direita, os aniões etilsulfato, dicianamida e cloreto.

4. Caso de estudo – Painel S07c

No presente trabalho procurou-se numa primeira fase a caracterização da corrosão presente nos vidros e na pintura a grisalha. Numa segunda fase foi avaliada a potencialidade dos Líquidos Iónicos para a remoção dos compostos de corrosão presentes nos vidros. Desse modo efectuaram-se ensaios de dissolução dos sais de cálcio, presentes como produtos de corrosão dos vidros (oxalato, sulfato e carbonato de cálcio), em diferentes líquidos iónicos. Posteriormente efectuaram-se testes de limpeza em amostras corroídas em laboratório e finalmente nos fragmentos do painel utilizando alguns dos líquidos iónicos mais promissores. Os métodos de exame e análise utilizados nesta parte do trabalho foram a Microscopia Óptica (MO), Microfluorescência de Raios X Dispersiva de Energia (EDXRF), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Emissão Atómica por Indução Eléctrica de Plasma (ICP-AES). As condições experimentais utilizadas encontram-se no anexo 8.7.

4.1. Caracterização

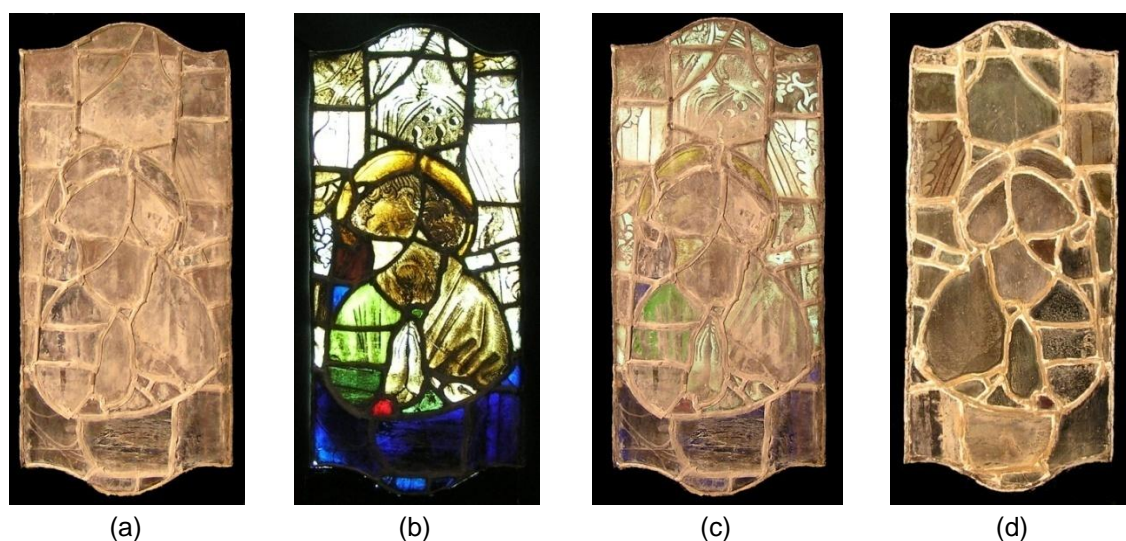


Figura 6 – Fotografias do Painel S07c obtidas do anverso em luz (a) reflectida, (b) transmitida, (c) reflectida e transmitida e (d) reverso, luz reflectida.

O painel S07c (fig. 6) intitulado “Figura Aureolada”, datado de c.1440 - c.1448, encontrava-se na nave lateral sul da igreja do mosteiro, estando actualmente no Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL. É uma peça de formato rectangular vertical de 70 x 31,5 cm, apresentando as duas extremidades em forma de arco. Representa uma figura aureolada, sobre um fundo composto, na parte superior, por elementos arquitectónicos, e na parte inferior, um fundo azul. Do lado direito apresenta uma veste com pregas. Esta figura poderá ser a de um santo, actualmente não identificado [4]. Apresenta no total 51 fragmentos devidamente numerados (fig. 41, anexo 8.8), tendo sido desmontado em Setembro de 2008 para análise e caracterização dos vidros, procedendo-se também a intervenções de conservação e restauro. Importante também distinguir entre anverso, que corresponde ao lado do painel que se encontra virado para o interior da igreja (lado da pintura a grisalha), e reverso, que corresponde ao lado do painel virado para o exterior da igreja.

O painel encontra-se em mau estado de conservação. Antes da sua desmontagem, apresentava pouca estabilidade, com as calhas de chumbo em mau estado. Diversas patologias foram identificadas: no anverso, encontram-se crostas de corrosão, perda da camada pictórica (grisalha), fracturas, picado e opacificação, com o aparecimento de manchas de cor castanha. É também possível verificar a presença de pequenos pontos pretos nas zonas de vidro incolor não pintado. No reverso de algumas peças encontram-se manchas de cor bege, que poderão corresponder ao fenómeno da opacificação, picado e vestígios de massa em algumas zonas anteriormente protegidas pela calha de chumbo. Verifica-se ainda a presença de pequenos pontos brancos um pouco espalhados pela superfície, tanto no anverso como no reverso das peças. No âmbito da disciplina Conservação e Restauro de Bens Culturais I procedeu-se à limpeza de todos os fragmentos com uma solução de água e etanol (1:1, v/v). Esta limpeza teve como objectivo a remoção da sujidade superficial, ou seja, todo o particulato que apresenta menor aderência ao vidro. Não foi possível remover as crostas de corrosão, e toda a sujidade de maior adesão à superfície, não existindo

actualmente um método eficiente de remoção destes produtos sem danificar o substrato. Foi também efectuada a remoção de algumas das massas de preenchimento por via mecânica, colagem de fracturas e união de fragmentos que pudessem encaixar, não justificando a presença de calha de chumbo, nomeadamente os conjuntos 4 e 26 (ver anexo 8.8).

Com o recurso à Microfluorescência de Raios X dispersiva de energia (EDXRF) efectuou-se a quantificação dos compostos presentes no vidro (tabela 3, anexo 8.9). Provou-se que são vidros potássicos ou alcalinos mistos, com percentagens significativas de potássio e cálcio. A percentagem de SiO_2 é baixa, sendo inferior a 50% em três dos fragmentos apresentados, e 55% no fragmento 40, o que vai ao encontro da literatura, onde está referido que a presença em vidros medievais de quantidades de sílica varia entre os 40% e os 60%. Apesar destas análises nos permitirem ter uma ideia da composição destes vidros, não permitem a sua caracterização completa. As camadas de corrosão existentes nas superfícies do vidro introduzem uma grande fonte de erro nos resultados apresentados.

4.1.1. Grisalha

Ao nível da grisalha é possível verificar, com o auxílio da microscopia óptica (MO), uma superfície heterogénea, com a presença de pequenos pontos pretos e vermelhos, que poderão corresponder à presença de óxido de ferro e chumbo. A zona esbranquiçada que é visível na figura 7 poderá corresponder a corrosão presente sobre a grisalha. Análises EDXRF ao fragmento 7 revelaram a presença maioritária de ferro, bem como de outros componentes tais como chumbo, cobre e zinco (fig. 42, anexo 8.10). Análises Raman revelaram a presença de hematite, com uma mistura de magnetite (fig. 7) [28][29].

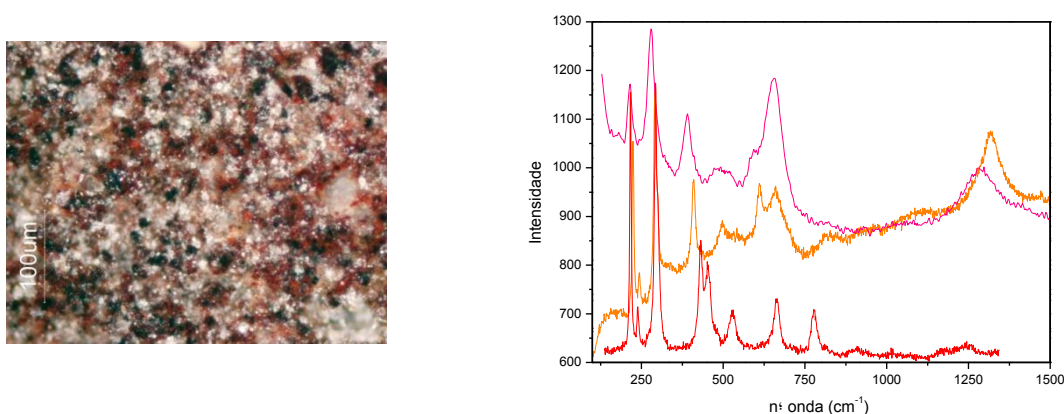


Figura 7 – Grisalha, vista à luz reflectida, do fragmento 7, à esquerda, e espectro Raman, correspondente ao de cor laranja. A vermelho um espectro de referência da hematite, a rosa um espectro de referência da magnetite [28][29].

4.2. Degradação

Tal como foi dito anteriormente, procurou-se caracterizar a composição da grisalha e a corrosão presente nos fragmentos, com o recurso a diversas técnicas analíticas, acima mencionadas.

Encontraram-se no painel diversas patologias, nomeadamente crostas de corrosão, zonas de opacificação, picado e ainda pequenos pontos pretos em zonas de vidro não pintado.

4.2.1. Crostas de Corrosão

Relativamente às crostas de corrosão verificou-se por MO que apresentam uma cor branca, de grande adesão à superfície do vidro, não permitindo uma boa leitura do mesmo. Na fig. 8 apresenta-se o conjunto 4, com uma corrosão de tom mais amarelado e compacto. Análises EDXRF revelaram a presença de cálcio, ferro, zinco e chumbo. Verifica-se ainda a presença de uma banda acentuada de ferro, que poderá significar a presença de pintura a grisalha sob a crosta de corrosão. Através de análises por espectroscopia Raman confirmou-se a presença de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, com a presença das bandas de intensidade correspondentes a estes dois compostos. (figura 43, anexo 8.11).

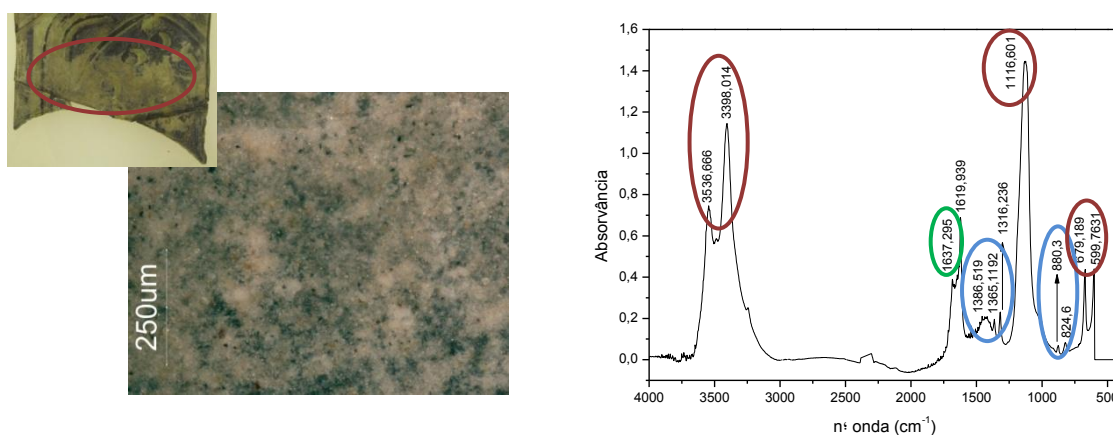


Figura 8 – Conjunto 4: à esquerda, crosta de corrosão, vista à luz reflectida; à direita, espectro FTIR, assinalado a azul as bandas correspondentes a CaCO_3 , a vermelho $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e a verde $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Com o recurso a análises FTIR confirmou-se a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de cálcio, ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e ainda a presença de oxalato de cálcio, sob a forma de *whewellite*, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fig. 8) [30][31]. A identificação das bandas de absorvância encontra-se na fig. 43, anexo 8.11.

Tendo sido analisada a morfologia e composição química das crostas de corrosão encontradas em alguns dos fragmentos é possível concluir que estes encontram-se em avançado estado de degradação. Para tal contribuíram as variações de humidade relativa e de temperatura dentro do mosteiro, bem como a presença de agentes poluentes, nomeadamente SO_2 , que justifica a presença de sulfato de cálcio. A presença de oxalato de cálcio poderá dever-se a actividade biológica, nomeadamente líquenes e algumas bactérias, que poderão produzir ácido oxálico atacando a superfície [18]. É importante referir a heterogeneidade da corrosão presente no painel S07c, sendo que alguns fragmentos apresentam crostas de corrosão de grande adesão à superfície e cobrindo uma área considerável, como é o caso do conjunto 4, e outros apresentam sujidade superficial, que poderá desenvolver a formação de crostas de corrosão de igual composição e morfologia às que

foram analisadas. Estes produtos de corrosão acima mencionados foram anteriormente identificados no estudo dos painéis do alçado norte da igreja do mosteiro [10].

4.2.2. Picado

Outro fenômeno que é possível encontrar nestes fragmentos é a presença de picado, tanto no anverso como no reverso das peças. Podem apresentar-se como pequenas cavidades à superfície do vidro, denotando-se a falta de material que estaria sobrejacente. No reverso do fragmento pertencente ao conjunto 4 é possível ver a presença de pequenos pontos brancos espalhados pela superfície, que poderão corresponder a depósitos de corrosão, bem como de cavidades de aproximadamente 3 mm de diâmetro, que se desenvolveram em profundidade. Alguns destes pontos ligam-se entre si, formando pequenas cadeias, que à vista desarmada têm o aspecto de riscos à superfície (fig. 9). No anverso do fragmento 6 é possível verificar pela MO a existência de pequenas concavidades, interligadas entre si, formando uma superfície de aspecto rugoso. As zonas mais escuras contrastam com os pequenos pontos beges, que poderão corresponder a uma superfície que teve um longo período de exposição, após a perda de camadas mais externas da superfície do vidro (fig. 44, anexo 8.11). Análises EDXRF verificaram a presença, entre vários elementos, de potássio, cálcio, manganês, ferro, zinco e chumbo (figuras 9 e 44).

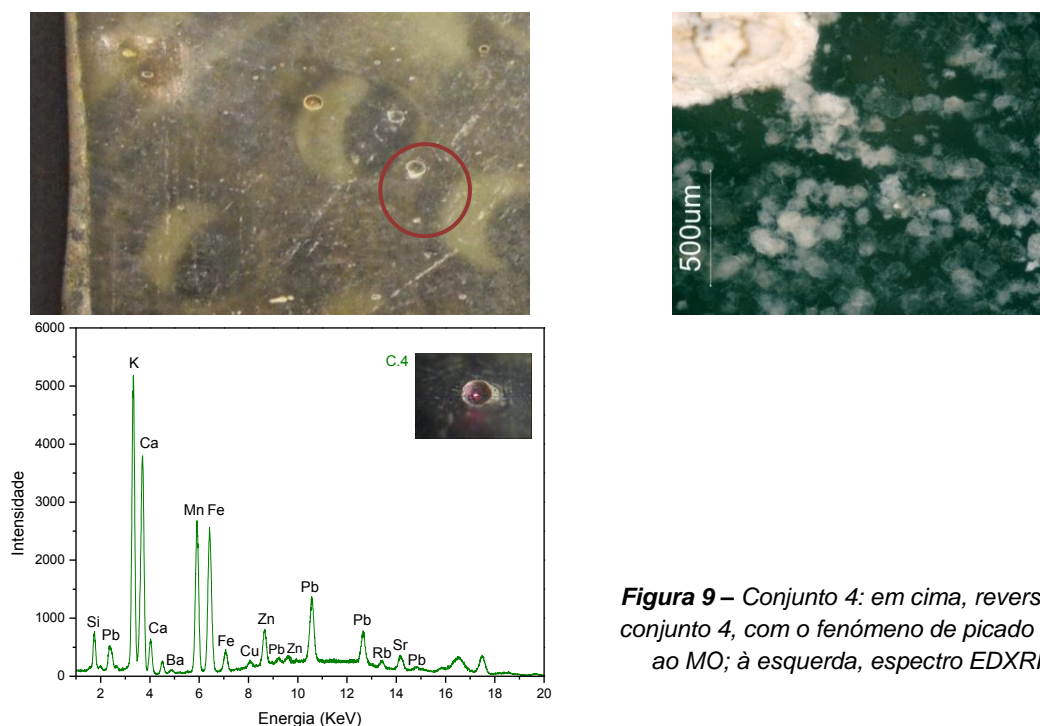


Figura 9 – Conjunto 4: em cima, reverso do conjunto 4, com o fenômeno de picado visto ao MO; à esquerda, espectro EDXRF.

São visíveis diferenças entre o reverso do conjunto 4 e o anverso do fragmento 6, apesar de ser o mesmo fenômeno: no primeiro caso, a presença de potássio é notória, em detrimento do chumbo e zinco, contrariamente ao que se observa no segundo caso. Sendo este um fenômeno que se desenvolveu em profundidade, pode-se considerar que houve destacamento de material, deixando visível uma camada interior do vidro. No segundo caso a presença de potássio é quase nula,

destacando-se o cálcio, zinco e chumbo. Como já foi visto, a própria morfologia da superfície é diferente, correspondendo a uma zona mais externa do vidro, com um destacamento da superfície menor em relação ao reverso do conjunto 4.

De acordo com NEWTON (1989) o picado pode ser considerado um estágio que antecede a formação de crostas de corrosão, fenómeno inicialmente visto em vidros medievais de elevado teor potássico e com baixas percentagens de SiO_2 [15]. Este aspecto pode ser visto à luz do que acontece no anverso do fragmento 6, com a lixiviação dos iões alcalinos, nomeadamente potássio, inseridos na rede vítrea com o intuito de diminuir a temperatura de fusão do vidro. Em conjunto com a baixa percentagem de SiO_2 característica do vidro medieval, a resistência e coesão do vidro torna-se fraca, dando origem ao destacamento das camadas mais externas da superfície, consequência das variações de humidade relativa e temperatura anteriormente referidos.

Outro aspecto apontado por este autor é o facto de este fenómeno ocorrer de forma localizada, aumentando não em área, mas sim em profundidade, tal como se observa no reverso do conjunto 4, que poderá ocorrer devido à deposição de pequenas gotas de água na superfície, possivelmente sob a forma de vapor de água, causando lixiviação dos iões alcalinos e dissolução da rede vítrea em zonas preferenciais.

4.2.3. Opacificação

É visível em alguns dos fragmentos do painel a presença de manchas de cor castanha ou bege, respectivamente no anverso e reverso. Pode-se dizer que no caso dos fragmentos incolores a opacificação ocorre maioritariamente no reverso, apresentando-se como manchas de cor bege. No caso dos fragmentos de vidro colorido, a opacificação ocorre tanto no anverso como no reverso, apresentando manchas de cor castanha, maioritariamente no anverso e em alguns casos no reverso, e manchas de cor bege, maioritariamente no reverso.

Na fig. 10 é possível observar no fragmento 35 uma superfície compacta de cor castanha, opaca e de grande adesão à superfície. Apresenta-se como um aglomerado de pequenos núcleos de forma circular, que vão crescendo até formar uma camada sobre o vidro; devido às pressões exercidas, começa a apresentar fissuras. De acordo com os espectros EDXRF obtidos é possível identificar a presença de zinco (fig. 10 e fig. 45, anexo 8.12). No caso do fragmento 35 a presença de potássio e cálcio é quase nula, em comparação com fragmento 40, o mesmo acontecendo para o manganês e ferro. No caso do chumbo, este também se apresenta com maior relevância no fragmento 40.

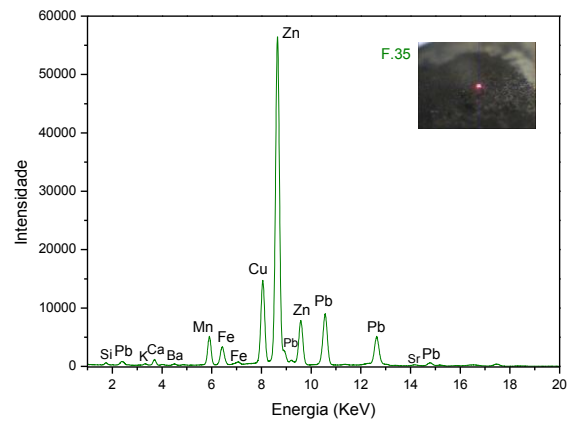
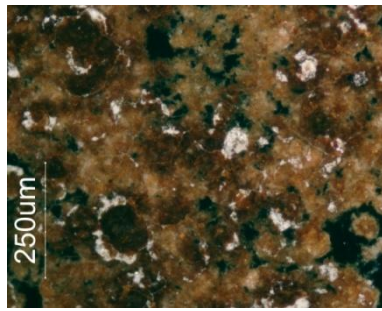


Figura 10 – Fragmento 35: opacificação, vista ao microscópio óptico e espectro EDXRF.

No anverso de alguns fragmentos de vidro incolor (que apresentam pintura a grisalha) é visível nas zonas de vidro não pintado a presença de pequenos pontos pretos.

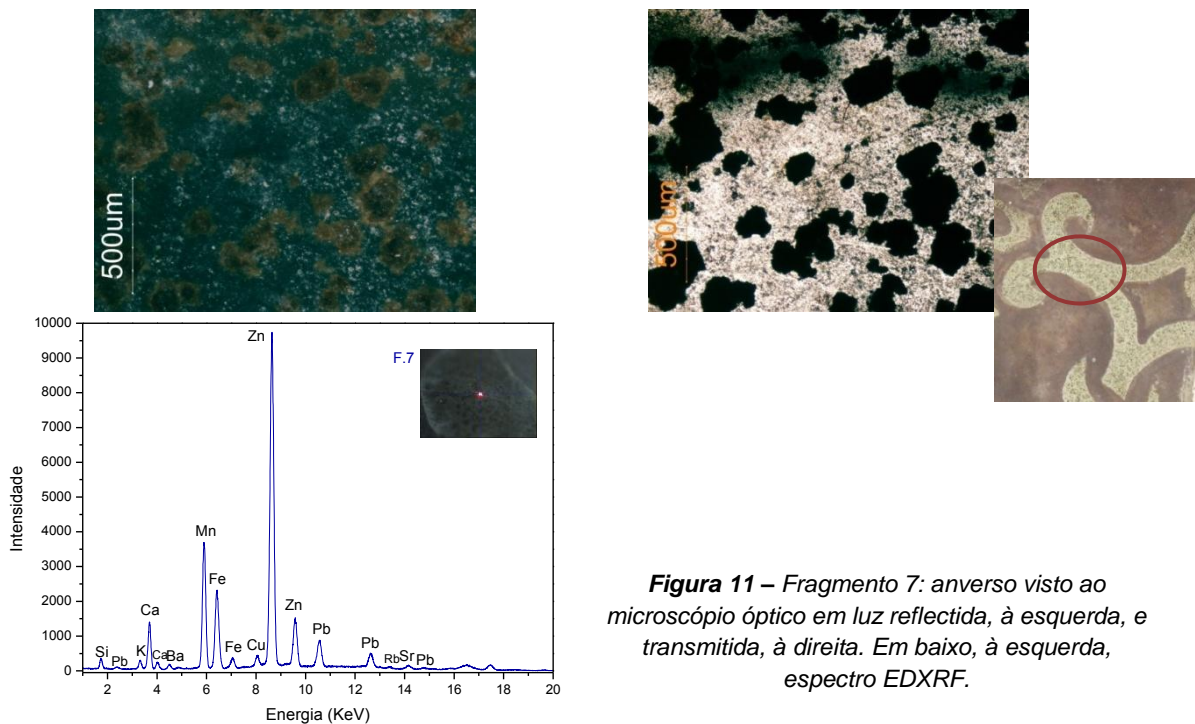


Figura 11 – Fragmento 7: anverso visto ao microscópio óptico em luz reflectida, à esquerda, e transmitida, à direita. Em baixo, à esquerda, espectro EDXRF.

No fragmento 7, com o recurso à MO é possível observar a presença de pequenos pontos de cor castanha espalhados pela superfície. Apresentam uma forma circular, com um núcleo de cor castanho mais escuro (fig. 11). No caso do fragmento 1, o núcleo não apresenta uma cor castanha, mas sim cor branca, indicando a possível presença de produtos de corrosão (fig. 46, anexo 8.13). Análises EDXRF revelam a presença de zinco, e também manganês e ferro (figuras 11 e 46). Estes resultados apresentam algumas semelhanças com os obtidos para a opacificação, com a diferença para o cálcio e potássio, no caso do fragmento 1, o que poderá corresponder à presença de produtos de corrosão sobre a superfície. Foram também obtidos mapas de raios X através da técnica PIXE para o fragmento 7, obtendo-se uma análise da distribuição elementar desta zona (condições experimentais no anexo 8.7). Comparando os resultados é possível verificar que o cálcio e o potássio apresentam-se em quase toda a superfície, excepto em determinadas zonas onde a intensidade do

zinco é maior. O mesmo acontece para o silício, mas a presença deste é quase inexistente quando comparada com os elementos anteriormente referidos. Relativamente ao ferro e manganês a sua distribuição é homogénea e menos intensa. O chumbo apresenta resultados semelhantes em relação ao zinco (fig. 47, anexo 8.13).

Outro fenómeno que se encontra em alguns fragmentos do painel é a presença de pequenos pontos e manchas de cor branca, tanto no anverso como no reverso das peças. Apresenta-se como exemplo o conjunto 26, dois fragmentos de cor verde.

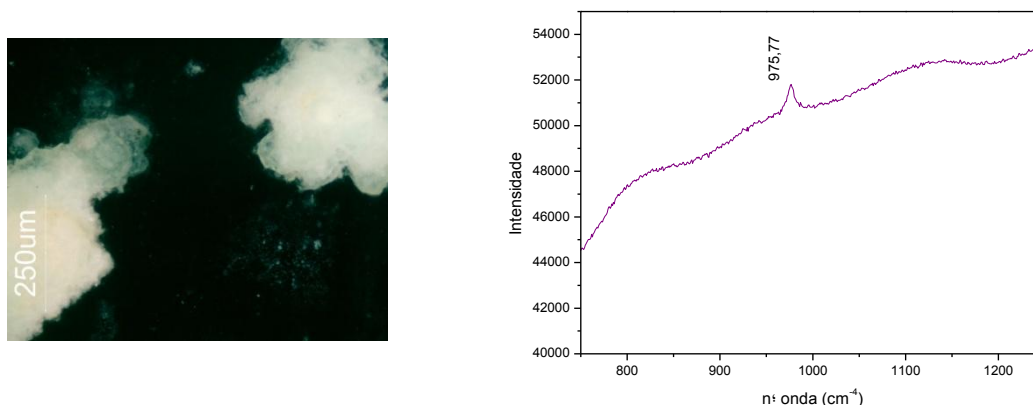


Figura 12 – Reverso do conjunto 26, imagem ao microscópio óptico e espectro EDXRF:

Com o recurso à MO é possível verificar pequenas manchas heterogéneas e compactas. De acordo com o espectro de EDXRF obtido observa-se a presença de chumbo como elemento maioritário. A presença de cobre, que também é notória, está relacionada com a cor do vidro (fig. 48, anexo 8.13). Análises por espectroscopia Raman permitiram detectar a presença de sulfato de chumbo, $PbSO_4$, um dos produtos de corrosão que se forma nas calhas de chumbo (fig. 12) [32]. O reverso do painel, sendo o lado que está virado para o exterior da igreja, é o que muitas vezes apresenta maior deterioração, devido à presença de poluentes da atmosfera, chuva, entre outros factores. Uma das possíveis causas para este fenómeno poderá ser a lixiviação dos produtos de corrosão do chumbo, nomeadamente sulfato de chumbo, para o vidro, consequência da passagem contínua da água sobre a superfície em épocas de grande pluviosidade. Uma vez que o vidro já apresentará outros fenómenos de corrosão, como por exemplo picado, poderá haver deposição destes produtos em zonas de microfissuração do vidro, desenvolvendo-se com o passar do tempo para estas manchas que são visíveis à vista desarmada. Este fenómeno também é visível no anverso do conjunto; desenvolve-se apenas nas zonas de vidro não pintado, podendo a grisalha, neste caso, constituir uma barreira protectora do vidro subjacente.

4.3. Processo de limpeza

Tal como foi referido anteriormente, este trabalho centra-se na importância da descoberta de alternativas eficientes ao processo de limpeza das crostas de corrosão. A possibilidade de utilização de Líquido Iónicos como meios alternativos pode ser bastante vantajosa atendendo as propriedades peculiares destes novos materiais. Foram efectuados diversos ensaios preliminares, antes de se

proceder à limpeza de dois fragmentos do painel S07c, de modo a comprovar a eficácia da utilização de LIs e os potenciais riscos envolvidos na sua aplicação.

Para os estudos foram escolhidos sete RTILs baseados nas estruturas dos catiões fosfónio ($[P_{6,6,6,14}]$), metilimidazólio ([EMIM], [OMIM] e $[C_5O_2MIM]$) e amónio ([Aliquat]) combinados com os aniões dicianamida ([DCA]), etilsulfato ($[EtSO_4]$) e cloreto (tabela 4, anexo 8.14). Numa primeira fase efectuou-se uma caracterização dos RTILs seleccionados por espectroscopia Raman, mas a qualidade de análise não permitiu bons resultados: é necessária uma base para a colocação de um gota do líquido a analisar, por exemplo vidro ou acrílico (figuras 49 e 50, anexo 8.14). No primeiro caso, a fluorescência interfere com a análise, e no segundo caso, existe sobreposição de bandas. A utilização do FTIR, com célula de diamante, revelou ser um bom método de análise, fornecendo mais informação sobre a caracterização dos LI's relativamente ao Raman. Através dos espectros de FTIR foi possível identificar a presença de algumas das principais bandas características dos RTILs, em particular na parte catiónica identificaram-se para os catiões fosfónio e amónio as suas cadeias longas, com bandas de absorção entre $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ e $1470-1430\text{ cm}^{-1}$ (vibrações correspondentes as ligações CH_3 simétrico e assimétrico); para o catião imidazólio sinais entre $1660-1610\text{ cm}^{-1}$ (vibrações correspondentes ao anel aromático); enquanto na parte aniónica foi possível identificar no caso do anião dicianamida a presença de sinais entre $3000-2100\text{ cm}^{-1}$ (vibrações $C\equiv N$) (tabela 5, anexo 8.14) [33].

O procedimento experimental deste trabalho desenvolveu-se nas seguintes etapas: 1) realização de ensaios de dissolução dos três sais de cálcio encontrados na corrosão presente nos fragmentos (carbonato, sulfato e oxalato de cálcio), 2) aplicação de cada um dos RTIL's sobre amostras de vidro, sem qualquer tipo de corrosão, 3) aplicação sobre amostras com pintura a grisalha, de composição semelhante às descritas nas receitas utilizadas na época, 4) aplicação sobre lamelas de vidro de uma mistura de carbonato de cálcio e água (de maneira a formar uma fina camada de carbonato de cálcio sobre o vidro), 5) Realização de testes de limpeza sobre amostras corroídas em laboratório (indução de cristais de carbonato de cálcio), de composição semelhante à composição presente nos vidros do século XV da Batalha, e ainda 6) aplicação dos líquidos iónicos seleccionados após a obtenção dos resultados em duas amostras do painel S07c, etapas que se descrevem de seguida.

4.3.1. Ensaios de dissolução dos sais de cálcio em RTILs

Efectuaram-se ensaios de dissolução de três sais de cálcio na forma de carbonato ($CaCO_3$), de sulfato dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e de oxalato monohidratado $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, os quais foram detectados como principais componentes das crostas de corrosão, utilizando diferentes RTILs. Estes ensaios permitem aferir da potencialidade dos RTILs seleccionados para o processo de limpeza (tabelas 6 a 9, anexo 8.15). Seguidamente aos ensaios de dissolução, foram preparadas amostras para análise ICP-AES. Para este processo, escolheu-se também o líquido iónico [Aliquat][DCA], pois reunia as mesmas condições que os líquidos iónicos anteriores, sendo promissor para o processo de limpeza. Para serem reunidas as mesmas condições para todos os líquidos iónicos, realizaram-se novos ensaios de dissolução: prepararam-se misturas de aproximadamente 50mg de líquido iónico

para aproximadamente 5 mg de sal (tabelas 10 a 16, anexo 8.15). Os resultados são aqui apresentados na tabela 1 (ver anexo 8.15, tabelas 17 e 18).

Tabela 1 – Resultados ICP-AES para os ensaios de dissolução de sais de cálcio.

| Líquidos Iónicos | Percentagem de dissolução (%) ^a | | | |
|---|--|--------------------------------------|---|---------|
| | CaCO ₃ | CaSO ₄ ·2H ₂ O | CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O | Mistura |
| [P _{6,6,6,14}][DCA] | 17,5 | 21,4 | 0,2 | 19,1 |
| [P _{6,6,6,14}][Cl] | 31,5 | 14,9 | 13,1 | 18,1 |
| [C ₅ O ₂ MIM][Cl] | 31,2 | 23,2 | 21,3 | 18,9 |
| [Aliquat][DCA] | 20,3 | 17,6 | 53,3 | 39,0 |
| [Aliquat][Cl] | 99,8 | 96,2 | 68,2 | 46,0 |
| [EMIM][EtSO ₄] | 23,3 | 24,5 | 24,1 | 7,1 |
| [OMIM][DCA] | 8,5 | 12,0 | 18,7 | 17,5 |

^aValores de dissolução de cada sal de cálcio (em percentagem) em relação a quantidade de 5 mg inicialmente adicionada em 50 mg de LI.

É importante referir que todas as amostras analisadas foram preparadas imediatamente após as experiências de dissolução e em amostras que se encontravam homogéneas (sem precipitação dos respectivos sais). Das experiências de dissolução dos sais de cálcio observaram-se capacidades de dissolução bastante variáveis de acordo com o RTIL e sal utilizado. Do conjunto de resultados obtidos podemos verificar que o RTIL [Aliquat][Cl] apresentou as percentagens de dissolução mais elevadas em particular no caso de carbonato e sulfato (dissolução quase total). De realçar que no caso do RTIL [Aliquat][DCA] a maior percentagem de dissolução foi observada para o oxalato, sendo um indicador do efeito de modificar o anião de cloreto para dicianamida. Os líquidos iónicos com catião fosfónio apresentaram valores de dissolução reduzidos enquanto os RTILs do tipo imidazólio não apresentam significativa selectividade entre cada um dos sais de cálcio estudados, nomeadamente entre o sulfato e oxalato de cálcio.

Numa experiência complementar estudaram-se as dissoluções de misturas dos três sais de cálcio em quantidades iguais para os mesmos RTILs. Estes ensaios foram efectuados para tentar simular uma situação mais próxima do real visto que para as crostas de corrosão ter-se-á uma mistura dos três sais de cálcio e não a sua presença em separado. De salientar que a dissolução da mistura de sais é em alguns casos inferior à capacidade média de dissolução de cada sal em separado, o que pode ser uma indicação que quando na mistura temos uma competição entre os sais no processo de dissolução. Este facto pode ser mais visível no caso dos RTILs [Aliquat][Cl] e [EMIM][EtSO₄].

Da observação dos dados de dissolução das misturas de sais escolher-se-iam para o processo de limpeza os RTILs baseados no catião [Aliquat] mas existem outros parâmetros a considerar para além da capacidade de dissolução de sais de cálcio, como se verá em seguida.

Como resultado global pode-se concluir que para casos de mistura dos três sais a sua dissolução será menos facilitada: no caso dos fragmentos da Batalha encontram-se crostas de corrosão compostas por carbonato, sulfato e oxalato de cálcio, de grande adesão, e em proporções desiguais, não tendo sido efectuada uma quantificação dos sais presentes. Este primeiro ensaio foi importante para estabelecer diferenças e verificar quais os resultados que se podem obter com cada líquido iónico.

Seguido este processo, efectuaram-se análises FTIR das soluções de líquido iónico com cada um dos sais, de maneira a verificar a presença dos mesmos na solução. Os resultados obtidos encontram-se no anexo 8.15, figuras 52 a 58. As bandas correspondentes encontram-se assinaladas: a azul, carbonato de cálcio, a vermelho, sulfato de cálcio, e a verde, oxalato de cálcio [30][31].

4.3.2. Aplicação sobre amostras de vidro

Ao aplicar-se uma solução de limpeza sobre um fragmento de vidro que apresente crostas de corrosão verifica-se que a superfície não é homogénea, sendo o processo de remoção demorado, de forma a garantir que não são deixados vestígios na superfície. Contudo, deve-se sempre colocar a hipótese de que permanecerão pequenas quantidades no vidro, sendo por isso necessário garantir que não a danificam a longo prazo.

Foi aplicado sobre amostras de vidro sem produtos de corrosão uma gota de líquido iónico, o qual permaneceu por um período de 2 meses, com o objectivo de verificar se existem alterações ao longo do tempo. Todas as observações foram feitas com o MO. A composição dos mesmos é semelhante à encontrada nos vidros da Batalha: 56%mol SiO₂, 24%mol CaO, 20%mol K₂O, 1%mol MexOy (Me = Cu, Fe, Mn). No final da experiência o líquido foi removido com o auxílio de um cotonete embebido em etanol, processo semelhante utilizado na limpeza dos fragmentos da Batalha. Com o auxílio de microscópio óptico verificou-se que permaneceram vestígios de líquido na superfície em todas as amostras, excepto nas amostras onde foram aplicados o líquidos iónicos [P_{6,6,6,14}][DCA] e [C₅O₂MIM][Cl], onde se verificaram alterações na superfície (fig. 13). Os restantes resultados encontram-se no anexo 8.16, figura 59.

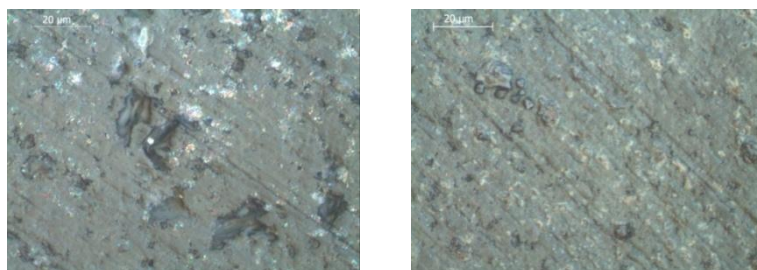


Figura 13 – [P_{6,6,6,14}][DCA]: à esquerda, zona do vidro onde não foi aplicado líquido iónico, à direita, após a sua remoção da gota.

Tornou-se necessário repetir a experiência, mas apenas por duas horas, o tempo escolhido para a posterior limpeza das amostras corroídas em laboratório (como se verá mais à frente). Efectuou-se um novo polimento, aplicando de seguida uma gota de cada um dos líquidos iónicos, tal como no procedimento anterior. Para além da remoção com etanol, testaram-se também outros métodos de limpeza, acetona:água (1:1, v/v), acetona, etanol:acetona (1:1, v/v) e etanol:água (1:1, v/v), de maneira a verificar qual o mais eficiente. É possível observar que após os ensaios com outros solventes, os resultados foram mais satisfatórios, não existindo vestígios de líquido iónico à superfície. Para todas as amostras os resultados foram semelhantes (figuras 59 e 60, anexo 8.16), concluindo-se que para uma efectiva remoção do LI será necessário um processo mais demorado de remoção e a escolha correcta da solução a utilizar. Neste processo de remoção do LI da superfície existe a dificuldade de através da simples observação visual concluir que o LI (em muitos casos praticamente incolor) foi totalmente removido. Uma das alternativas seria a aplicação de um LI que

floresça sob a luz UV, de modo a verificar se permanecem vestígios à superfície; é preciso, no entanto, ter atenção à própria fluorescência do vidro. Foi preparado um breve protocolo de limpeza, tendo em conta as dificuldades encontradas (anexo 8.17).

4.3.3. Aplicação sobre amostras de pintura a grisalha

No século XV a técnica de pintura a vitral mais comum consistia na aplicação da grisalha. Os fragmentos da Batalha não são excepção, sendo importante constatar se existem alterações com a aplicação de líquidos iónicos na limpeza de crostas, que poderão estar sobre a pintura. Como foi referido anteriormente, a grisalha, de uma maneira geral, é uma mistura de hematite e magnetite, e ainda óxido de chumbo, utilizado para se obter uma maior adesão da pintura ao suporte: é importante verificar se existem ou não alterações ao nível dos óxidos metálicos. Foram preparadas amostras de grisalha sobre lamelas de vidro, cozidas a uma temperatura de 600°. Utilizou-se uma mistura de vidro Atlantis (tabela 19, anexo 8.18), com óxido de ferro e chumbo. Colocou-se sobre cada amostra uma gota de líquido iónico, deixando actuar por um período de dois meses, (figuras 14 e 15). Com o auxílio de um cotonete embebido em etanol removeu-se o líquido aplicado. Em todos os casos houve remoção da grisalha.

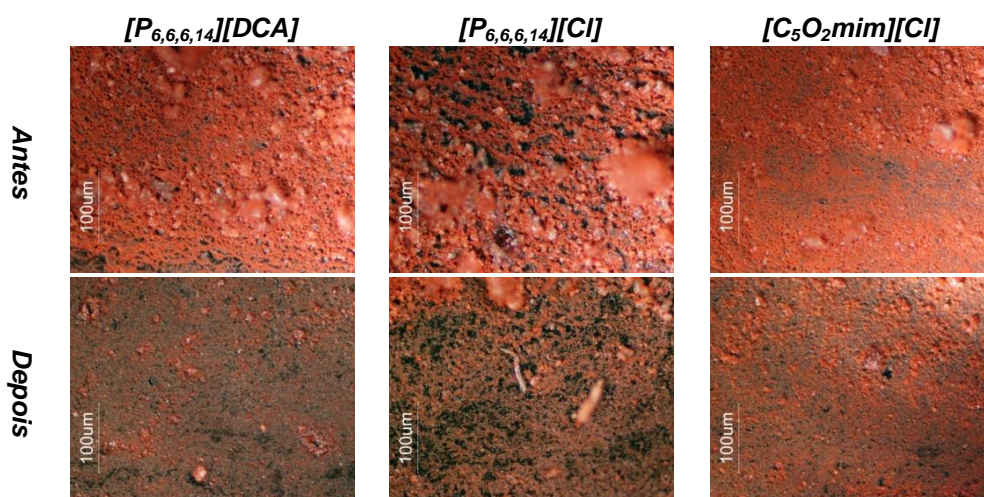


Figura 14 – Grisalhas: resultados obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico.

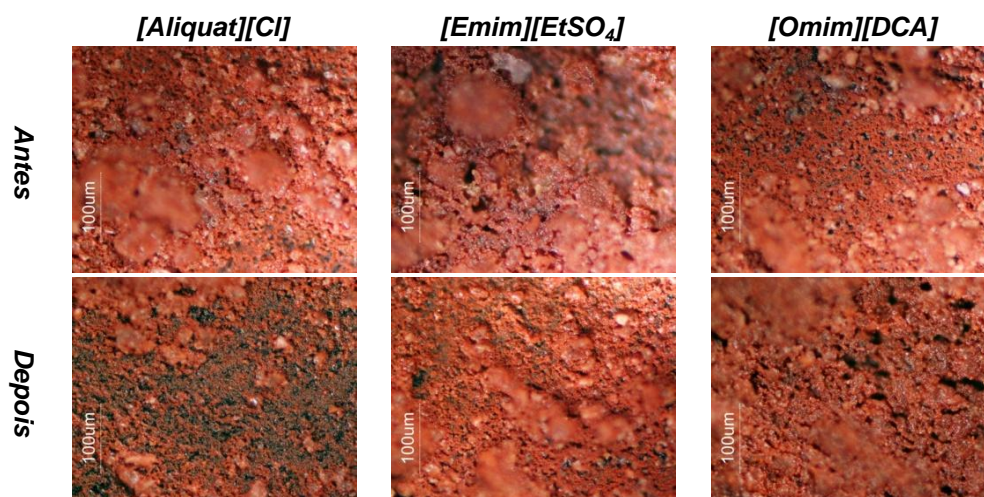


Figura 15 – Grisalhas: resultados obtidos antes e depois da aplicação do líquido iónico.

De acordo com os resultados obtidos, apenas dois RTILs, [EMIM][EtSO₄] e [OMIM][DCA], apresentaram resultados satisfatórios no que respeita à alteração da superfície. As restantes amostras, após aplicação do RTIL apresentam-se mais escurecidas, como é o caso da aplicação com [P_{6,6,6,14}][DCA] e [P_{6,6,6,14}][Cl]. Observando os resultados após a remoção do RTIL através de espectroscopia Raman, verifica-se, para todos os casos, a ausência da banda de intensidade a 142 cm⁻¹, característica da presença de óxido de chumbo (II) (fig. 16). Uma das causas possíveis poderá estar relacionada com o facto das amostras terem ficado mal cozidas, facilitando a remoção da grisalha no final. A aplicação da grisalha sobre as lamelas de vidro é feita com o auxílio de um pincel, sendo que algumas delas poderão ter ficado com uma superfície mais heterogénea.

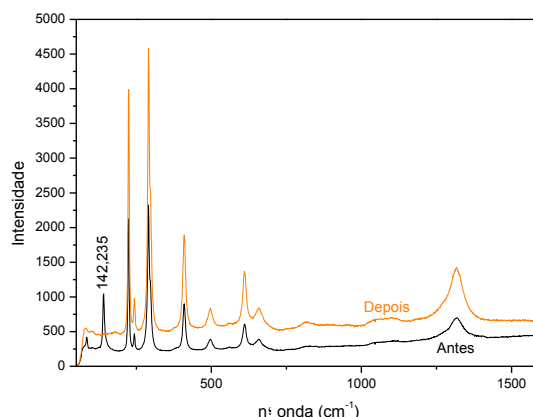


Figura 16 – Espectro Raman, antes e depois da aplicação do líquido iónico [Omim][DCA].

Numa segunda fase repetiu-se a experiência, mas apenas com os líquidos iónicos [OMIM][DCA] e [EMIM][EtSO₄]. As composições das grisalhas utilizadas foram, para o RTIL [OMIM][DCA], uma mistura de vidro atlantis, PbO e Fe₂O₃, e para o RTIL [EMIM][EtSO₄] uma mistura de vidro atlantis, Pb₃O₄ e Fe (II,III) (mistura dos dois óxidos de ferro Fe₂O₃ e FeO), aplicadas nas mesmas condições que as amostras anteriores. Cada um dos líquidos iónicos foi aplicado por um período de duas horas, tendo sido posteriormente removido com o auxílio de um cotonete embebido em etanol. Não houve remoção de grisalha, uma vez que estas amostras apresentavam-se melhor cozidas, o que significa uma maior adesão à superfície. Com o auxílio do MO verificou-se que não houve alterações nem remoção da grisalha (fig. 17).

Alguns factores podem ter influência em possíveis alterações da superfície, tais como a reactividade de alguns dos iões, como por exemplo o cloreto. No caso do RTIL [EMIM][EtSO₄] existe a vantagem adicional de a sua preparação não envolver a presença de halogenetos (cloretos) e este RTIL apresentar-se como biodegradável.

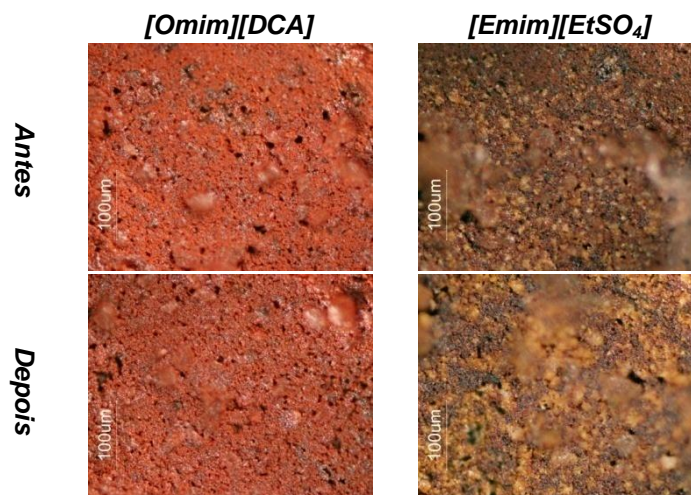


Figura 17 – Grisalhas: resultados obtidos da segunda experiência de aplicação dos líquidos iónicos [Omim][DCA] e [Emim][EtSO₄].

4.3.4. Ensaio de limpeza

Primeiramente realizou-se uma breve experiência que consistiu na aplicação sobre lamelas de vidro uma mistura de água e carbonato de cálcio, formando uma pasta. Para cada líquido iónico utilizaram-se três lamelas, testando três tempos: 30 minutos, 1 hora e 1h30. Verificaram-se alterações após 1h30, contudo referir que a adesão ao vidro desta camada é inferior considerando os fragmentos do painel, por isso decidiu-se proceder a ensaios de limpeza de duas horas.

Realizaram-se então testes de limpeza em amostras corroídas em laboratório, de composição semelhante à dos vidros da Batalha. Colocou-se cada amostra num recipiente com água destilada durante aproximadamente 2 meses, induzindo naturalmente a formação de pequenos cristais de carbonato de cálcio. Efectuaram-se testes de limpeza para cada um dos líquidos iónicos e posterior remoção da mesma com o auxílio de um cotonete embebido em etanol. Os resultados depois da aplicação foram obtidos com o recurso ao MO, apresentando-se na fig. 18 dois exemplos. Os resultados são semelhantes para todos os ensaios, com alterações significativas na superfície. Os cristais parecem perder a sua tridimensionalidade, apresentando uma superfície mais homogénea. Em alguns casos a remoção dos cristais é quase total, deixando à vista uma zona de vidro corroído (fig. 61, anexo 8.19).

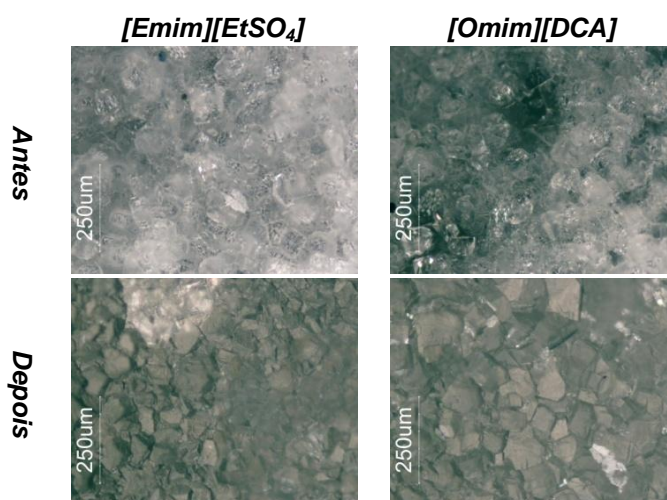


Figura 18 – Ensaio de limpeza com os líquidos iónicos [Emim][EtSO₄] e [Omim][DCA].

Os resultados obtidos por SEM vêm confirmar este aspecto. É possível verificar que os cristais apresentam várias “camadas”, sendo que este fenómeno encontra-se menos acentuado antes do processo de limpeza (para termos de comparação foi utilizada uma amostra modelo onde não se aplicou líquido iónico) (fig. 19).

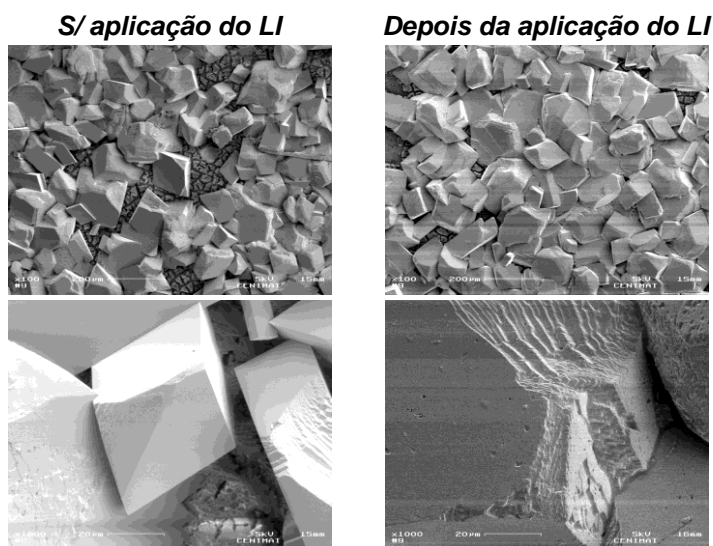


Figura 19 – SEM: resultados após a aplicação do RTIL [Emim][EtSO₄], à direita. À esquerda, amostra sem aplicação do RTIL.

A remoção com o auxílio do cotonete revelou ser útil, visto que a aplicação do líquido iônico concerne principalmente num amolecimento dos cristais de cálcio. Dados os resultados obtidos para as amostras de pintura a gralha realizou-se um segundo ensaio de limpeza com os RTIL's [EMIM][EtSO₄] e [OMIM][DCA]. Esta experiência consistiu numa nova aplicação de cada um dos líquidos sobre novas amostras corroídas. É colocada uma gota, pesada, e após duas horas, é extraída para posterior análise de ICP-AES. Foram realizados dois testes para cada RTIL, sendo depois este removido de duas formas: primeiramente, com o auxílio de uma micro-seringa, e depois com o auxílio de um cotonete (o mesmo processo efectuado nos ensaios anteriores). As amostras foram diluídas em balões volumétricos de 10ml (tabela 2). Os dados experimentais encontram-se no anexo 8.19 (tabelas 20 e 21).

Tabela 2 – Resultados ICP-AES: segunda aplicação sobre amostras corroídas em laboratório.

| | cálcio dissolvido | |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | cotonete | micro-seringa |
| [Omim][DCA] | 24 x 10 ⁻⁴ mg | 9,9 x 10 ⁻⁴ mg |
| [Emim][EtSO ₄] | 11,2 x 10 ⁻⁴ mg | 85 x 10 ⁻⁴ mg |

De acordo com os resultados apresentados, tem-se, no caso do [OMIM][DCA], uma maior dissolução de cálcio quando removido com o auxílio de um cotonete, e no caso do [EMIM][EtSO₄] o contrário, em que a remoção com o auxílio da microseringa foi maior. O líquido iônico [EMIM][EtSO₄], uma vez aplicado, apresenta maior molhabilidade relativamente ao [OMIM][DCA]. Sendo assim, a quantidade retirada de [OMIM][DCA] de uma amostra será sempre maior. Relativamente às quantidades retiradas com o auxílio do cotonete são menores relativamente às retiradas com a microseringa, porque após retirar é necessário transferir para um balão, e uma vez absorvido pelo algodão, não é possível retirar toda a quantidade deste. Seria de esperar para ambos os líquidos iônicos uma maior dissolução de cálcio quando o líquido é removido com o auxílio de um cotonete (tendo acontecido apenas para o líquido [OMIM][DCA]), isto porque a dissolução dos sais de cálcio é muito lenta, sendo que no tempo que é proposto para estes casos apenas apresenta-se um amolecimento da camada de corrosão. A aplicação de uma acção mecânica, como a limpeza com um cotonete, é importante para a remoção quase total da camada de corrosão.

4.3.5. Limpeza de duas amostras do painel S07c

Atendendo aos resultados obtidos relativamente à eficácia dos líquidos iónicos na limpeza das crostas de corrosão, sem danificar o vidro e a pintura subjacente, concluiu-se que os RTIL's [EMIM][EtSO₄] e [OMIM][DCA] revelaram-se os mais promissores. O ensaio seguinte consiste na sua aplicação sobre fragmentos do painel S07c, nomeadamente os fragmentos 29 e 35 (fig. 20).

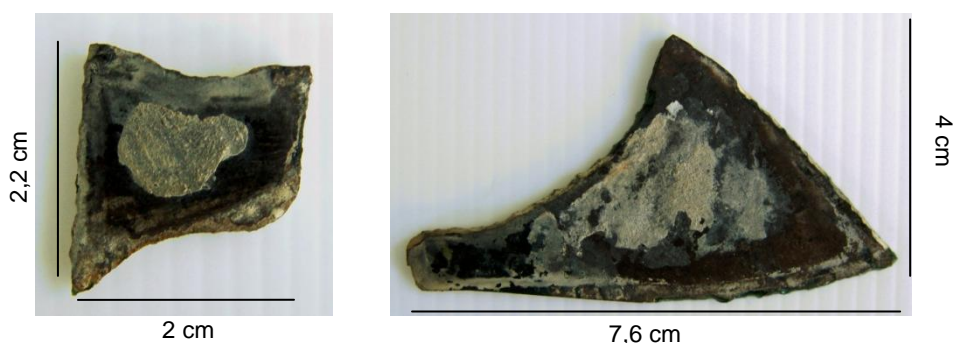


Figura 20 – Fragmentos 29 e 35 respectivamente, utilizados para os ensaios de limpeza.

O critério utilizado na escolha dos fragmentos foi o seu tamanho: escolheram-se fragmentos pequenos, que apresentassem crostas de corrosão de grande adesão à superfície. Outro aspecto considerado foi a sua importância no conjunto global, ou seja, visto não apresentarem pintura a grisalha ou outro tipo de composição, a sua ausência não afecta a leitura do painel. Para o fragmento 29 foi testado o líquido iónico [OMIM][DCA], e para o fragmento 35 o líquido iónico [EMIM][EtSO₄]: foi aplicada uma gota de líquido sobre cada fragmento, sendo retirada após duas horas, com o auxílio de um cotonete embebido em etanol.

No fragmento 29 o líquido iónico espalhou-se por toda a superfície. Durante o tempo de exposição não é visível uma “interacção” entre o líquido e a crosta de corrosão: tal como foi referido anteriormente, o líquido iónico vai contribuir para um amolecimento da camada, sendo a posterior limpeza com o cotonete que vai contribuir para a remoção da crosta. O mesmo acontece no fragmento 35 onde, em comparação com o caso anterior, a gota permanece na zona onde foi colocada. O mesmo fenómeno acontece, não existindo uma interacção directa entre o líquido iónico e a crosta. Em ambos os casos, após a remoção da gota, a mesma foi transferida para um balão volumétrico de 10 ml, para posterior análise por ICP-AES. As figuras 21 e 22 mostram os resultados obtidos com o recurso ao MO.

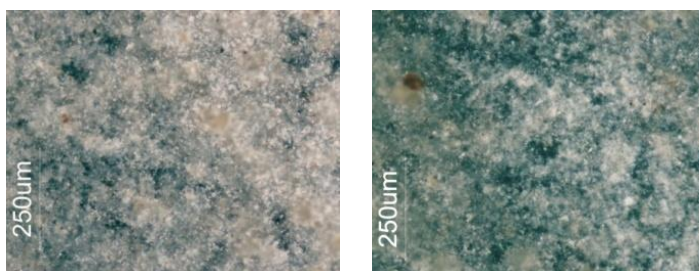


Figura 21 – Fragmento 29: à esquerda, antes da limpeza, à direita, depois da limpeza.

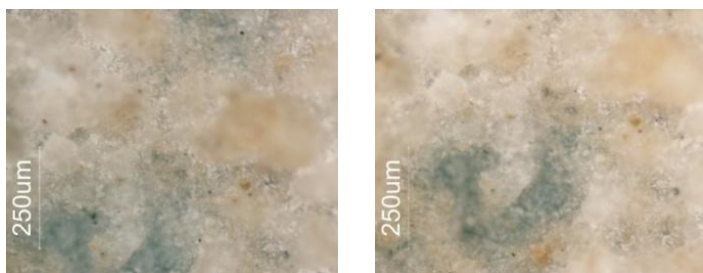


Figura 22 – Fragmento 35: à esquerda, antes da limpeza, à direita, depois da limpeza.

No fragmento 29 tem-se uma alteração da superfície da crosta de corrosão, com a remoção de uma primeira camada da mesma que teria menor adesão à superfície do vidro: como é possível verificar, antes da aplicação do líquido iónico, apresentava-se uma crosta esbranquiçada, não deixando ver o vidro subjacente; com a aplicação do líquido, e após remoção deste, a superfície do vidro já é mais visível, observando-se uma crosta menos compacta. O líquido iónico [OMIM][DCA] é um líquido viscoso, que ao ser aplicado sobre a superfície, tem tendência a espalhar-se pela mesma. A desvantagem encontrada é a sua aplicação em fragmentos muito pequenos, como é o caso do que foi escolhido: uma gota foi suficiente para cobrir quase todo o fragmento em causa, implicando no final uma remoção mais demorada; a limpeza com o cotonete foi feita em toda a superfície, inclusive nas zonas laterais da peça. Sugere-se que a sua aplicação futura seja feita em fragmentos de maior dimensão, com um maior aproveitamento e optimização do processo. Relativamente ao fragmento 35 a alteração da crosta de corrosão não é notória. Pode-se dizer que houve uma remoção da sujidade superficial, como que um primeiro estrato (que apresentaria uma menor adesão ao substrato). Como foi referido anteriormente, ao aplicar-se a gota do líquido iónico este não espalhou, ao contrário do que aconteceu para o fragmento 35. O LI [EMIM][EtSO₄], sendo menos viscoso que o [OMIM][DCA], apresentaria uma maior molhabilidade, contudo não foi esse o caso.

Foram realizados novos ensaios de limpeza, com novos tempos de aplicação: uma aplicação de 2h30, seguida de uma aplicação de 3 horas, aumentando assim o tempo de exposição do líquido iónico. Seguidamente a limpeza foi feita com um intervalo de 1 hora, num total de 3 aplicações, permitindo uma maior renovação do líquido à superfície. O método mais eficaz foi a aplicação do líquido iónico por um maior período de tempo. Os resultados finais são apresentados nas figuras 23 e 24.

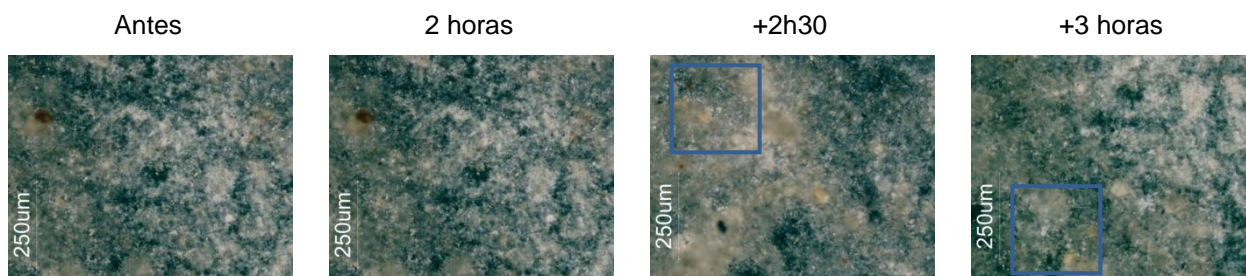


Figura 23 – Resultados para o fragmento 29, com a aplicação do líquido [Omim][DCA].

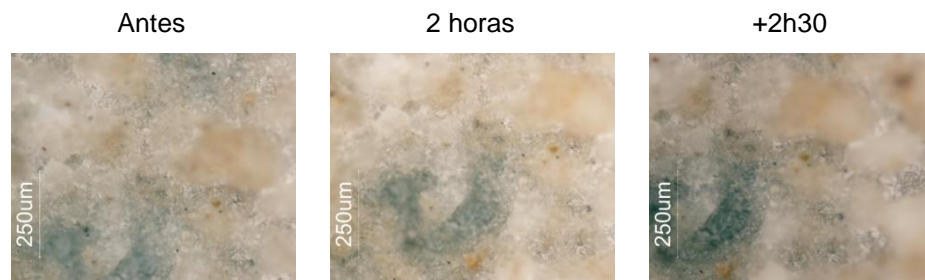


Figura 24 – Resultados para o fragmento 35, com a aplicação do líquido [Emim][EtSO₄].

O líquido iónico [OMIM][DCA] apresentou resultados mais satisfatórios, com alterações significativas com um menor número de aplicações. Após o primeiro ensaio (aplicação por duas horas), verificou-se um escurecimento da superfície, com a remoção da camada superficial de sujidade. O líquido iónico [EMIM][EtSO₄], por cobrir uma área menor, não apresentou os mesmo resultados, contudo foi eficaz na zona aplicada. Contudo é importante dizer que a crosta presente no fragmento 35 tem uma maior adesão à superfície, tornando-se mais compacta. Na figura 25 apresenta-se o resultado final, com a aplicação do líquido iónico num total de 10h30 (soma dos intervalos de todas as aplicações).

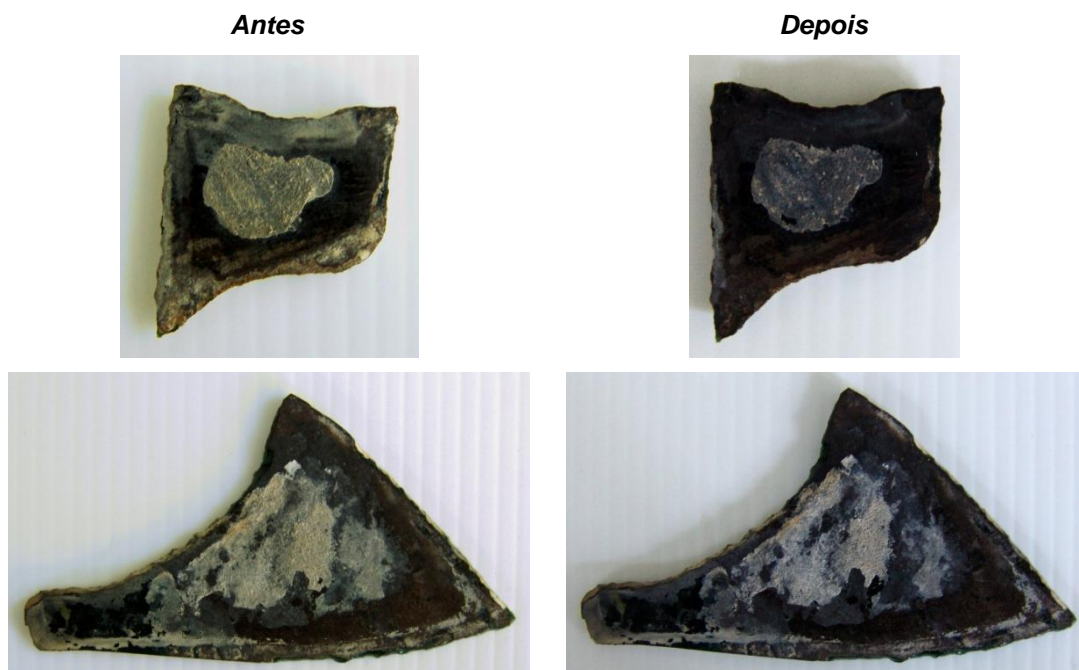


Figura 25 – Em cima, fragmento 29, em baixo, fragmento 35: resultados antes e depois dos ensaios de limpeza

5. Conclusões

O Mosteiro de Santa Maria da Vitória na Batalha apresenta uma colecção única e emblemática do vitral quatrocentista português, como já foi dito, a mais antiga até hoje encontrada no nosso país. O seu estudo e comparação com a produção do século XV do Sacro Império Romano Germânico, proveniência do mestre vitralista Luis Alemão, é importante para traçar uma possível reconstrução dos elementos arquitectónicos que compõem os diversos painéis. É importante salientar que a reconstituição efectuada não é um resultado final, mas sim um trabalho crítico. Uma pesquisa contínua na procura de novas informações é necessária, de maneira a completar o trabalho já realizado. Para além disso há que considerar que muitos fragmentos se perderam, existindo pois falta de informação física. Neste trabalho considerou-se apenas a reconstituição dos elementos arquitectónicos, e não a disposição das figuras, contudo de acordo com os exemplos considerados neste trabalho as mesmas poder-se-iam encontrar dispostas pelas arcadas do plano inferior, ou apoiadas sobre o clerestório, por exemplo. Mais uma vez é importante salientar que os painéis que chegaram até nós não se encontram na sua forma original, logo as figuras também não apresentariam a sua forma que apresentam actualmente.

Os fragmentos quatrocentistas que permanecem, nomeadamente o painel caso de estudo intitulado “Figura Aureolada”, encontram-se em mau estado de conservação, apresentando diversos fenómenos de corrosão. Um dos principais problemas que se pode encontrar são as crostas de corrosão, que para além de apresentarem uma grande adesão à superfície, não permitem uma leitura da possível pintura subjacente, e neste aspecto, podem comprometer uma correcta interpretação dos elementos arquitectónicos a analisar. É pois necessária a procura de novas soluções de limpeza e remoção destas crostas, tendo em conta as propriedades que estas apresentam.

Os líquidos iónicos constituem uma nova proposta na limpeza de crostas de corrosão presentes em vidros medievais. Poderá ser um processo mais demorado, mas que permite ter um maior controlo do que se quer remover. Deve-se considerar que muitos dos fragmentos da Batalha apresentam fenómenos de corrosão por toda a superfície, não sendo possível determinar se existe pintura a grisalha subjacente, sendo desse modo necessário assegurar um método de limpeza eficiente mas não agressivo. E neste aspecto os LI's apresentam como peculiar característica a sua selectividade, sendo possível a sua preparação de acordo com o objectivo que se pretende. Os que foram utilizados, à excepção do $[C_5O_2MIM][Cl]$, são incolores, não sendo possível discernir se todo o líquido aplicado foi removido. Um próximo passo seria a preparação de líquidos iónicos que floresçam com a luz UV. Antes do processo de limpeza de um vitral, ou de outra obra de arte, é importante testar a eficiência e os riscos do método a aplicar. Neste estudo, escolheram-se dois parâmetros importantes: se afectará o vidro e a grisalha, sendo que a escolha da solução a aplicar tem em conta estes factores. Numa primeira parte procedeu-se à caracterização do vitral, ao nível da pintura a grisalha e do corrosão existente. Concluiu-se que das diversas patologias encontradas, as crostas de corrosão apresentam uma maior relevância, sendo o fenómeno mais comum nos vitrais da Batalha. A sua composição apresenta como factor maioritário a presença de sais de cálcio, nomeadamente carbonato, sulfato e oxalato, não se sabendo qual destes se poderá encontrar em maior escala. Após

a escolha de sete RTIL's, procederam-se a ensaios de dissolução dos sais de cálcio, numa primeira tentativa de encontrar os LI's que se revelassem mais promissores. Seguidamente foram efectuados testes de aplicação dos RTIL's sobre amostras de vidro sem corrosão, e de pintura a grisalha, determinando se alteram a superfície. Estes ensaios foram importantes para verificar quais os LI's que se revelassem mais promissores, sendo que os líquidos iónicos [EMIM][EtSO₄] e [OMIM][DCA] apresentaram os melhores resultados. Estes dois LI's foram utilizados para a limpeza de dois fragmentos do painel S07c. Verificou-se que a sua acção prende-se principalmente com o amolecimento das camadas de corrosão, pela lenta dissolução dos sais de cálcio. No caso específico do fragmento 29, não se revelou a melhor escolha, visto que parte do LI não foi aproveitado, escorrendo pela amostra. Teria sido mais acertado aplicar este LI no fragmento 35, que apresenta uma área de corrosão maior. O líquido iónico [EMIM][EtSO₄] será uma boa escolha na limpeza de fragmentos mais pequenos, tendo também obtido bons resultados. No caso do LI [C₅O₂MIM][Cl], a sua eficácia poderia ser aumentada com a substituição do anião cloro pelo anião [EtSO₄], que se revelou promissor.

Outras patologias foram caracterizadas neste trabalho, não tendo sido contudo contempladas nos ensaios experimentais, por uma questão de tempo de execução, mas também porque as crostas de corrosão constituem o problema mais comum, não só nos vitrais da Batalha, mas também no panorama vitralístico em geral. A procura de novas soluções constitui uma necessidade face às soluções actuais, que comportam riscos elevados para os vitrais a longo prazo, não sendo por isso implementadas. Contudo, a utilização de líquidos iónicos poder-se-á estender a outros problemas que, tal como foi visto, carecem de soluções ao nível do seu tratamento. No caso da opacificação os líquidos iónicos poderão ser utilizados para a extracção selectiva dos iões zinco, ou no caso da presença de produtos de corrosão contendo chumbo, a sua remoção passar por um processo semelhante, mas com a extracção dos iões chumbo. No caso do picado, seria pertinente pensar nos líquidos iónicos não como proposta de tratamento, mas como proposta de preservação, em que a sua aplicação seria feita não ao nível de limpeza, mas de protecção, de barreira contra factores exteriores adversos para a peça. Mais uma vez mostra-se a importância desta nova classe de materiais que têm a capacidade de proporcionar uma variedade de soluções, dado que é possível o seu desenvolvimento de acordo com a aplicação que se pretende.

6. Bibliografia

- [1] Dias, P., *História da arte em Portugal: O Gótico* (Vol. 4), Publicações Alfa, Lisboa (1986).
- [2] Pereira, P., *História da Arte Portuguesa: O "Modo" Gótico (séculos XIII-XV)* (Vol. 3), Círculo de Leitores, Lisboa (2007).
- [3] Dias, P., *A Arquitectura Gótica Portuguesa*, Editorial Estampa, Lisboa (1994).
- [4] Redol, P., *O Mosteiro da Batalha e o Vitral em Portugal nos séculos XV e XVI*. Batalha : Câmara Municipal da Batalha, Batalha (2003).
- [5] Neto, M. J., *James Murphy e o Restauro do Mosteiro de Santa Maria da Vitória no século XIX*, Editorial Estampa, Lisboa (1997).
- [6] Hess, D., "In search of Luis Alemão", in *O Vitral - História, Conservação e Restauro*, Publinterpressores - Artes Gráficas Lda, Lisboa (1995) 44-53.
- [7] Toman, R., *A Arte do Gótico: Arquitectura, Escultura, Pintura*. Könemann, Colónia (2000).
- [8] Shelby, J. E., *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997).
- [9] Navarro, J., *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (2003).
- [10] Vilarigues, M., *Estudo do Efeito da Adição de Iões Metálicos na Corrosão de Vidros Potássicos*. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa. Lisboa (2008). Dissertação apresentada para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências da Conservação.
- [11] Fernandes, M. H., *Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro*. Universidade Aberta, Lisboa (1999).
- [12] Navarro, J., "Constitución química de las vidrieras y métodos para su análisis y para el estudio de sus alteraciones", in *Conservación de vidrieras históricas: Análisis y diagnóstico de su deterioro. Restauración*. Memoria del seminario en Conservación de Vidrieras Históricas, Santander, 1994, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1997) 85-113.
- [13] Tournié, A.; Ricciardi, P.; Colombari, Ph., "Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis", *Solid State Ionic*, 179 (2008), 2142-2154.
- [14] Verità, M., "Le vetrate artistiche: struttura, composizione, proprietà chimico-fisiche dei vetri", in *Le Materiau Vitreux: Verre et Vitraux: actes du Cours Intensif Européen, Ravello, 1995*, Edipuglia, Bari (1998), 53-73.
- [15] Newton, R.; Davison, S., *Conservation of Glass*. Butterworth & Co., Cambridge (1989).
- [16] Carmona, N.; Villegas, M. A.; Fernández Navarro, J. M., "Characterisation of an intermediate decay phenomenon of historical glasses", *Journal of Materials Science*, 41 (2006), 2339-2346.
- [17] Müller, E.; Drewello, U.; Drewello, R.; Weißmann, R.; Wuertz, S., "In situ analysis of biofilms on historic window glass using confocal laser scanning microscopy", *Journal of Cultural Heritage* 2 (2001), 31-42.
- [18] Perez Y Jorba, M.; Dallas, J. P.; Bauer, C.; Bahezre, C.; Martin, J. C., "Deterioration of stained glass by atmospheric corrosion and micro-organisms", *Journal of Materials Science* 15 (1980), 1640-1647.

- [19] Altavilla, C.; Ciliberto, E.; La Delfa, S.; Panarello, S.; Scandurra, A., "The cleaning of early glasses: investigation about the reactivity of different chemical treatments on the surface of ancient glasses", *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 92 (2008), 251-255.
- [20] Römich, H.; Jägers, E.; Torge, M.; Müller, W.; Adam, K., *Corpus Vitrearum Medii Aevi, Cleaning: A Balancing Act*. [Online] 2000. in A. Wolff (ed.), "Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien, tradução do cap. 5 "Reinigung -eine Gratwanderung" (pp. 101-28) por Joseph Elders, Joseph Spooner, Sebastian Strobl. <http://www.cvma.ac.uk/conserv/cleaning.html> (Julho 2010).
- [21] Earler, M. J.; Seddonm K. R., "Ionic Liquids. Green solvents for the future", *Pure Appl. Chemistry* 72 (2000), 1391-1398.
- [22] Dietz, M. L., "Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand?", *Separation Science and Technology* 41 (2006) 2047-2063.
- [23] Kulkarni, P. S., et al., "Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations", *Chemistry European Journal* 13 (2007) 8478-8488.
- [24] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M., "Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids", *Chemistry Europeen Journal* 8 (2002) 3671-3677.
- [25] Navarro y Rosa, J. M., "Mais que uma moda? Líquidos Iônicos à temperatura ambiente". *Sociedade Portuguesa de Química* 91 (2003), 29-35.
- [26] Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodríguez, A., "Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids", *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008), 268-273.
- [27] Zhao, D.; Liao, Y.; Zhang, Z., "Toxicity of Ionic Liquids", *Clean Journal*, 35 (2007), pp. 42-48.
- [28] *Laboratory of Photoinduced Effects, Vibrational and X-Ray Spectroscopies*, <https://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php?plot=Hematite1&submit=Go> (acesso em Julho 2010).
- [29] RRUFF, <http://rruff.info/magnetite/display=default/R060191> (acesso em Julho 2010)
- [30] Derrick, R.; Stulik, D.; Landry, J. M., *Infrared Epectroscopy in Conervation Science, Scientific tools for conservation*, The Gett Conservation Institute, Los Angeles (1999).
- [31] Marickar, Y. M. F.; Lekshmi, P. R.; Varma, L.; Koshy, P., "EDAX versus FTIR in mixed stones", *Urological Research* 37 (2009), 272-276.
- [32] García-Heras, M.; Villegas, M. A.; Caen, J. M. A.; Domingo, C.; García-Ramos, J. V., "Patination of historical stained windows lead comes from different European locations", *Microchemical Journal* 83 (2006) 81-90.
- [33] Hummel, D., *Atlas of Plastic Additives: analysis by spectrometric methods*, Springer, Germany (2002).

Anexos

| | |
|--|-----------|
| <i>Anexo I – Influência da arte do Sacro Império nos vitrais quatrocentistas da Batalha</i> | 40 |
| <i>Anexo II – Painéis quatrocentistas das naves laterais do Mosteiro da Batalha</i> | 45 |
| <i>Anexo III – Medidas das janelas das naves laterais e medidas do painel à escala</i> | 48 |
| <i>Anexo IV – Fragmentos do século XV das janelas das naves laterais do Mosteiro da Batalha</i> | 49 |
| <i>Anexo V – Corte longitudinal da nave principal da igreja do Mosteiro da Batalha, por James Murphy</i> | 51 |
| <i>Anexo VI – Proposta de reconstituição</i> | 52 |
| <i>Anexo VII – Condições experimentais</i> | 54 |
| <i>Anexo VIII – Numeração dos fragmentos do painel S07c</i> | 55 |
| <i>Anexo IX – Análise quantitativa dos elementos presentes em 4 fragmentos do painel S07c</i> | 56 |
| <i>Anexo X – Fragmento 7: caracterização da grisalha</i> | 57 |
| <i>Anexo XI – Crostas de corrosão e picado: análises EDXRF e espectroscopia Raman</i> | 57 |
| <i>Anexo XII – Fragmento 40: opacificação</i> | 58 |
| <i>Anexo XIII – Outras patologias: fragmentos 1, 7 e conjunto 26</i> | 58 |
| <i>Anexo XIV – Líquidos Iónicos: caracterização</i> | 59 |
| <i>Anexo XV – Ensaio de dissolução dos sais de cálcio</i> | 62 |
| <i>Anexo XVI – Aplicação dos Líquidos Iónicos sobre amostras de vidro sem corrosão</i> | 69 |
| <i>Anexo XVII – Protocolo de limpeza para peças de vidro</i> | 70 |
| <i>Anexo XVIII – Preparação das grisalhas</i> | 70 |
| <i>Anexo XIX – Ensaio de limpeza</i> | 71 |



Figura 26 – Frauenkirche, Nuremberga, início da construção em 1350.

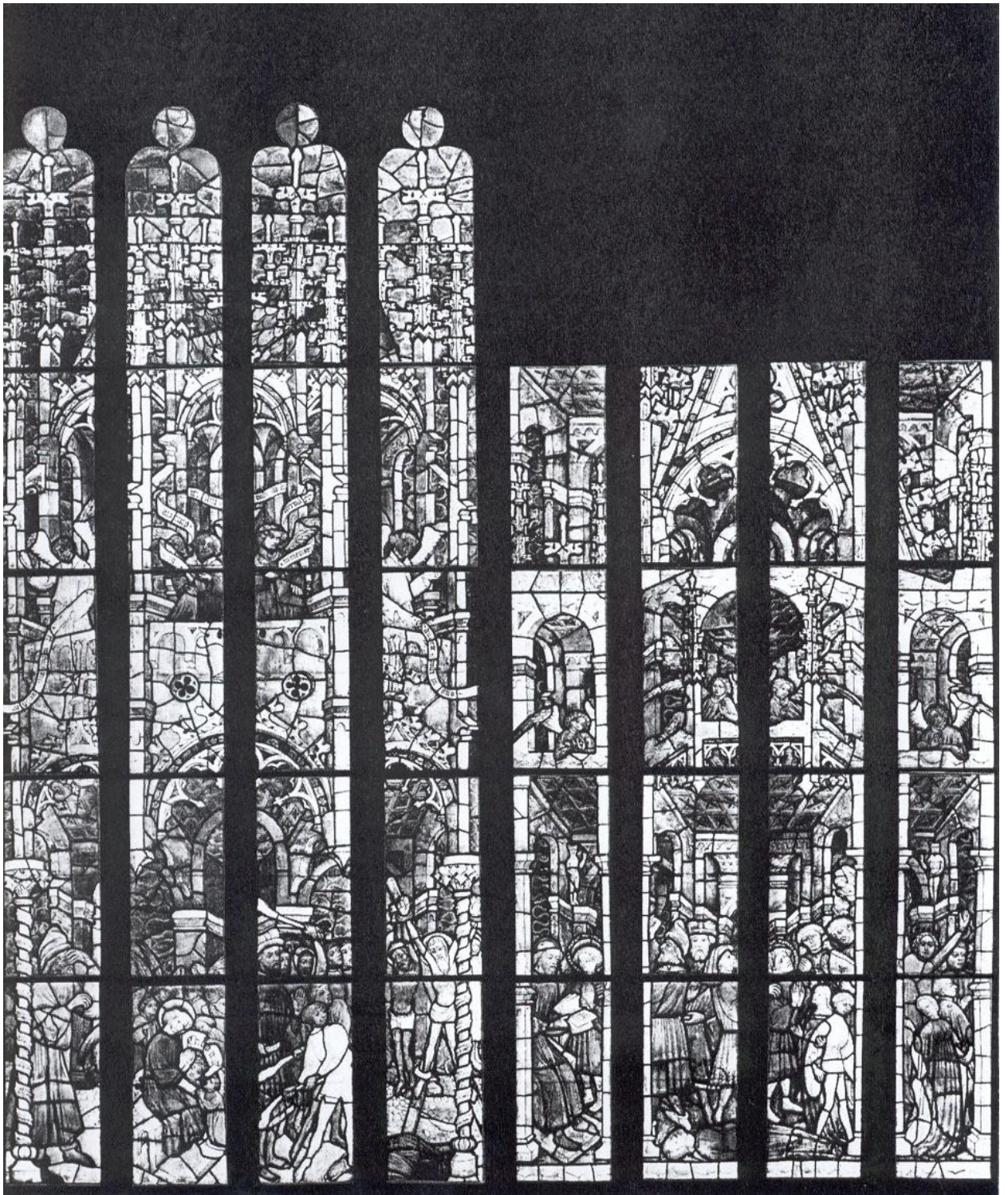


Figura 27 – Janela de S. Vito, Iphofen, início do século XIV.



Figura 28 – Janela Paumgärtner, finais do século XV.

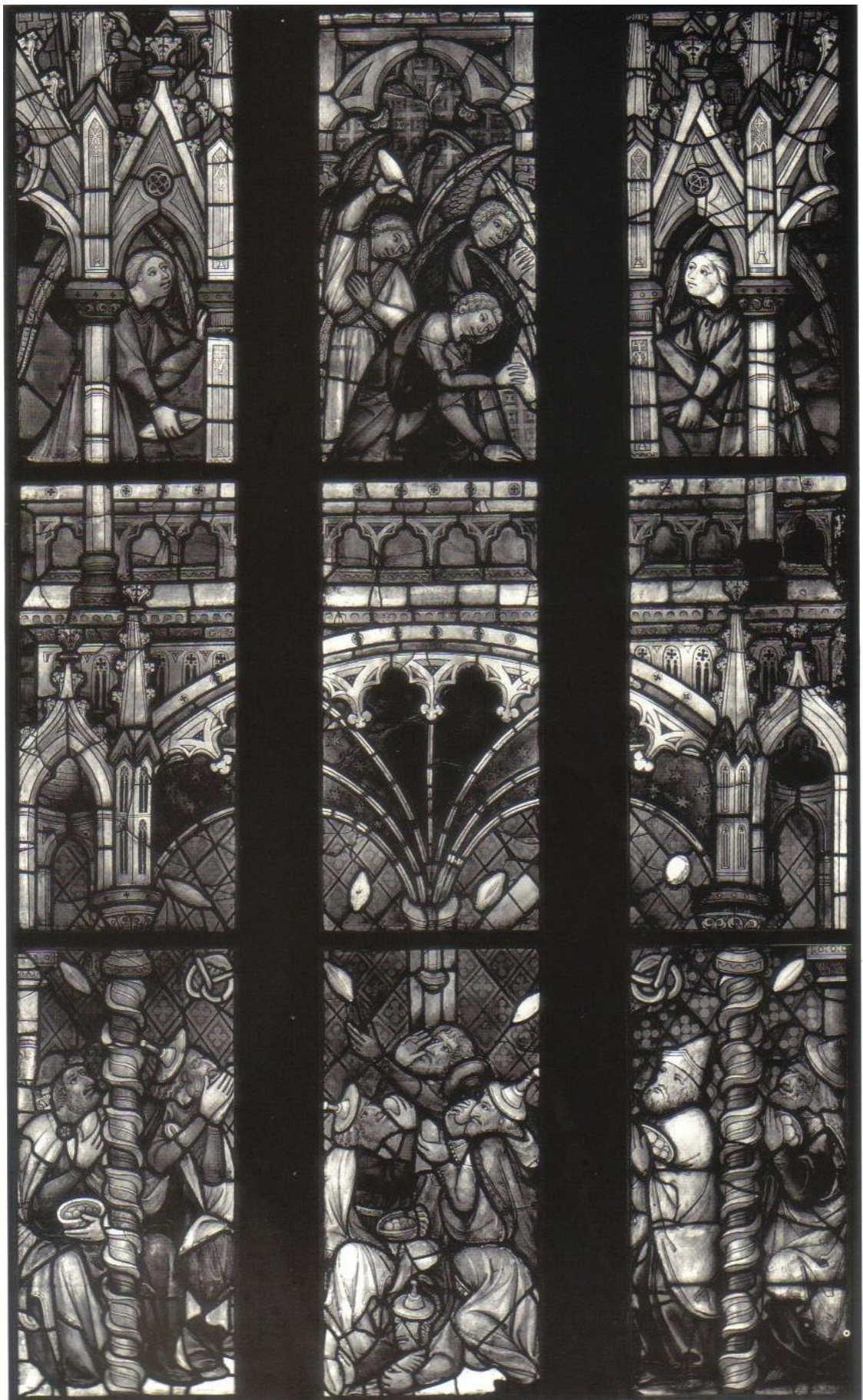


Figura 29 – Janela da Eucaristia, Igreja de S. Tiagodro Red. Nuremberga, c. 1390-1400.

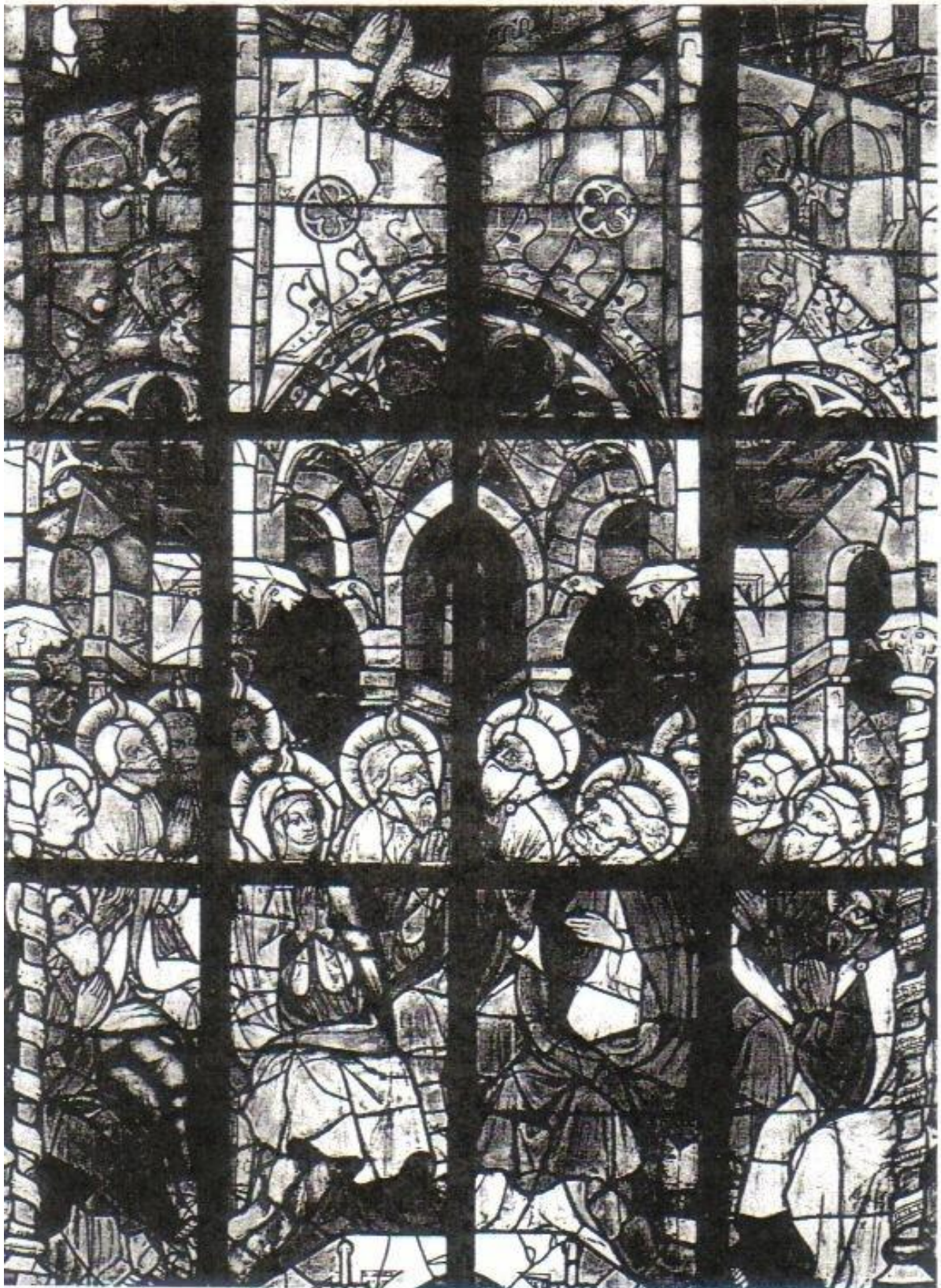
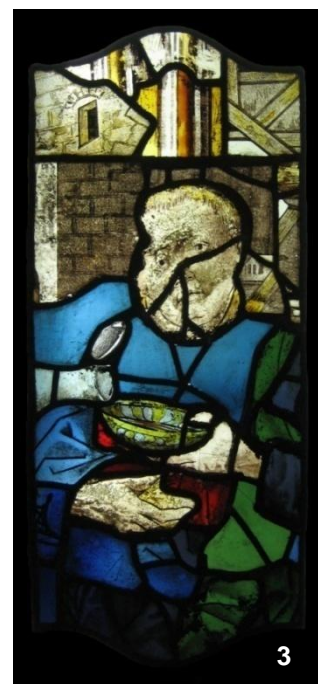
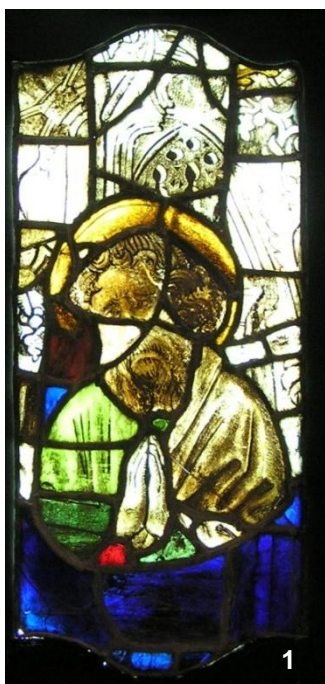
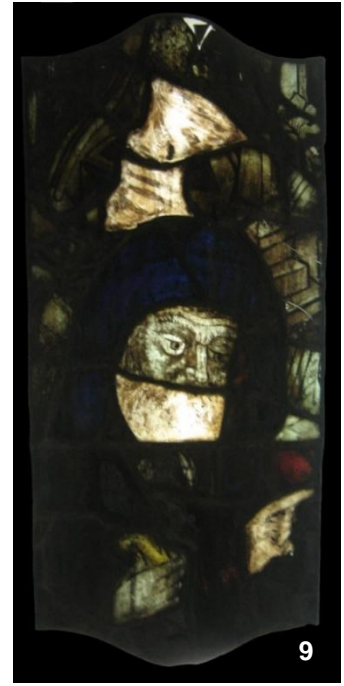


Figura 30 – Painel de vitral da Igreja de Santa Madalena, Münnertadt, século XV.

Anexo II – Painéis quatrocentistas das naves laterais do Mosteiro da Batalha

O painéis aqui representados dizem respeito ao conjunto global de fragmentos utilizados para a reprodução do painel à escala.



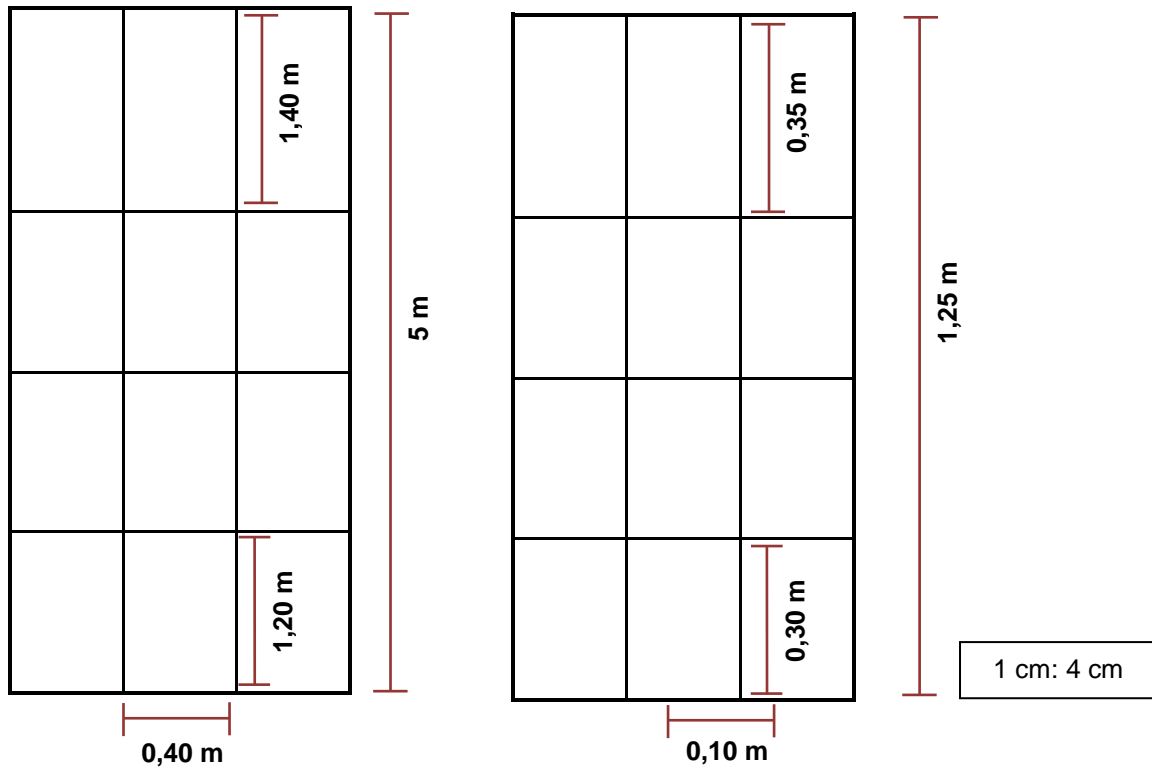




| | |
|-----------|-------|
| 1 | S07c |
| 2 | N12b |
| 3 | N12c |
| 4 | N13c |
| 5 | N14c |
| 6 | N15b |
| 7 | N17a |
| 8 | N17c |
| 9 | S07b, |
| 10 | S09a |
| 11 | S10c |
| 12 | S23b |
| 13 | S23c |

Anexo III – Medidas das janelas das naves laterais e medidas do painel à escala

São apresentadas as medidas reais das janelas das naves laterais, anterior à introdução de caixilhos de madeira, com as respectivas divisões propostas em quatro painéis (à esquerda), e ainda as medidas da janela à escala (à direita).



Anexo IV – Fragmentos do século XV das janelas das naves laterais do Mosteiro da Batalha

As imagens encontram-se dispostas da mesma forma em que estão integradas nos respectivos painéis. Na reprodução à escala poderão encontrar-se dispostos de outra forma.

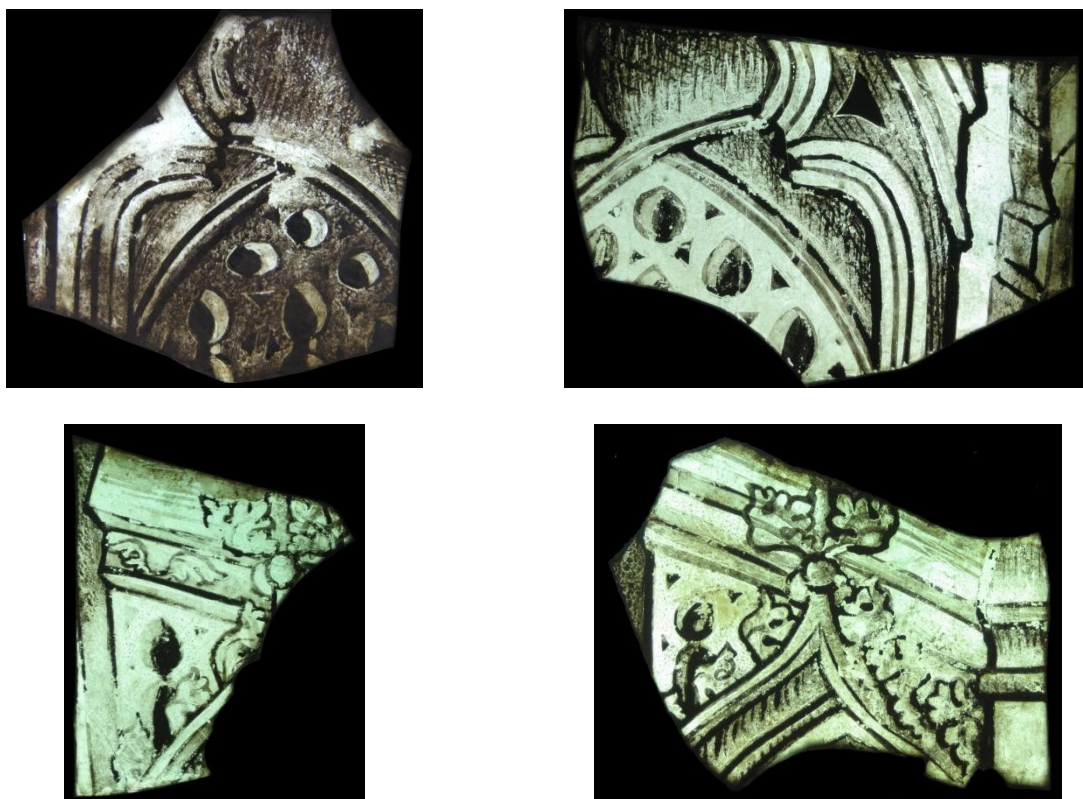


Figura 31 – Exemplos de janelas e respectivas decorações: de cima para baixo, e da esquerda para a direita, fragmentos S07a3, N17c1, N15b4 e N13c1.

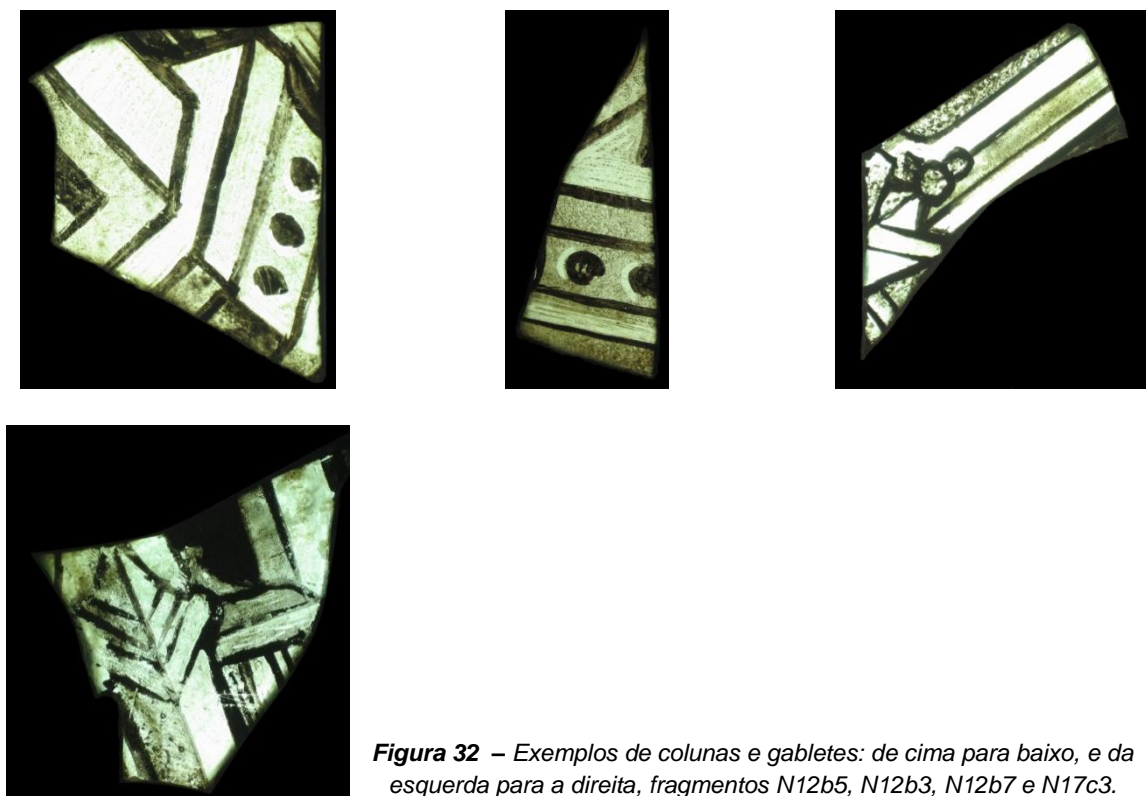


Figura 32 – Exemplos de colunas e gabletes: de cima para baixo, e da esquerda para a direita, fragmentos N12b5, N12b3, N12b7 e N17c3.

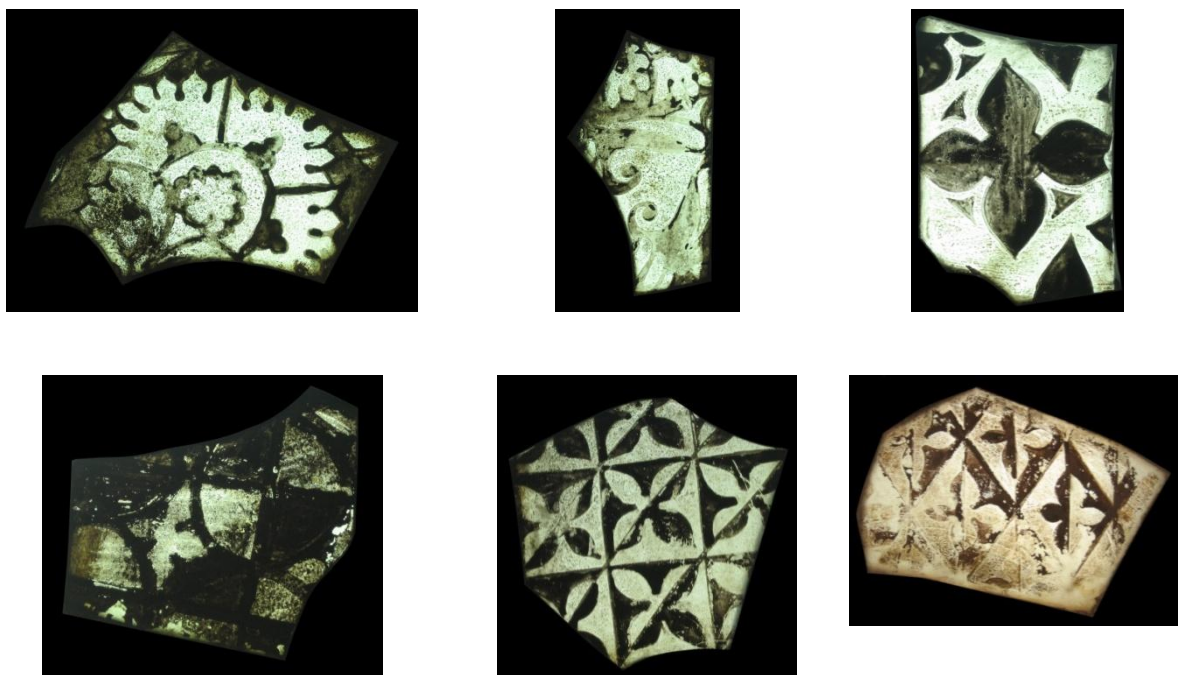


Figura 33 – Exemplos de padrões: de cima para baixo, e da esquerda para a direita fragmentos N15b (as duas primeiras imagens), N14c, N17a e novamente N15b.

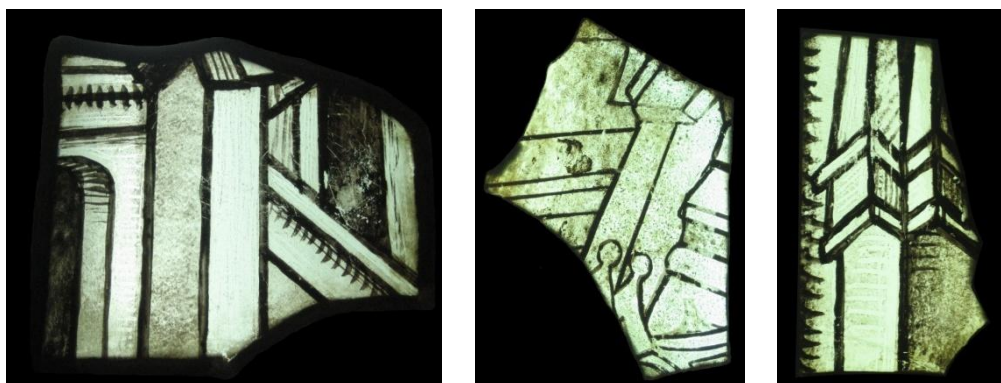


Figura 34 – Exemplos de contrafortes e pináculos: da esquerda para a direita, fragmentos N12b (as duas primeiras imagens) e N17c.

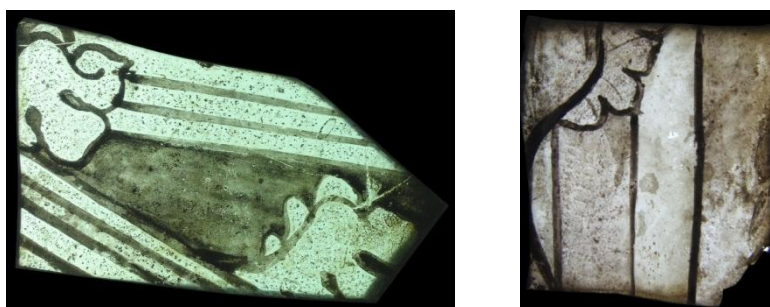


Figura 35 – Exemplos de elementos vegetalistas que compõem a arquitetura, fragmentos N17a e S07c.

Anexo V – Corte longitudinal da nave principal da igreja do Mosteiro da Batalha, por James Murphy



Figura 36 - Corte longitudinal da nave principal da igreja do Mosteiro da Batalha, ilustração por James Murphy.

Anexo VI – Proposta de reconstituição

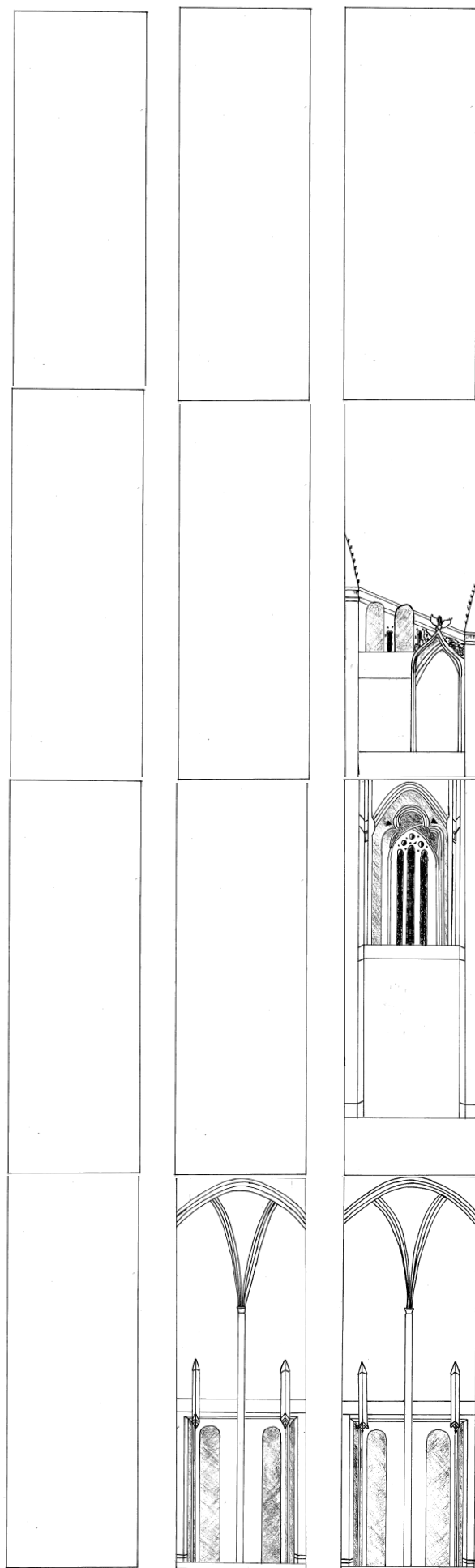


Figura 37 – Proposta de reconstituição do painel à escala.

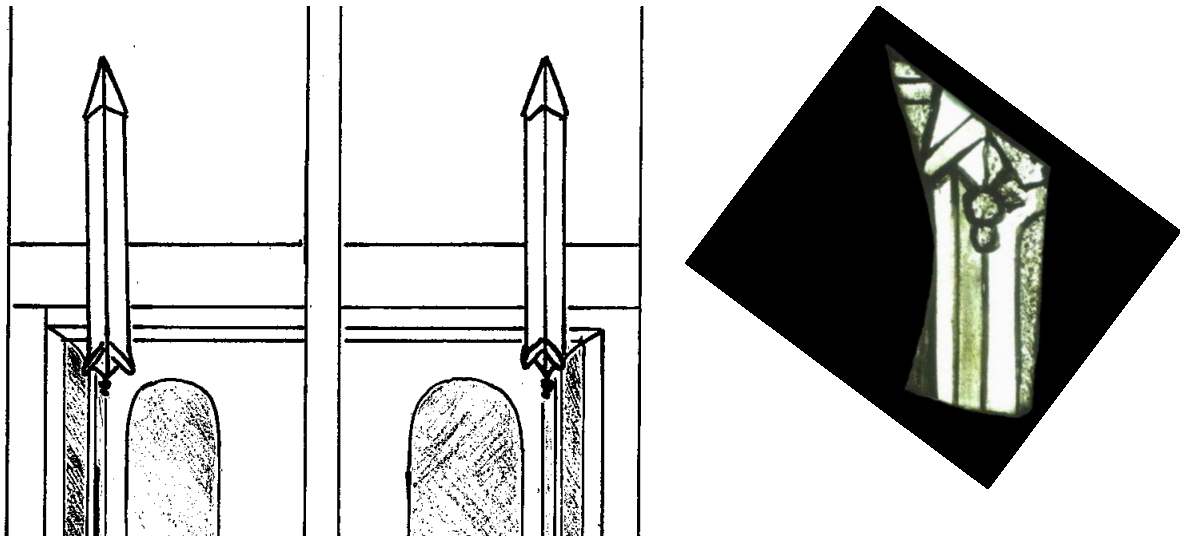


Figura 38 – Proposta de reconstituição do painel à escala (pormenor). À direita, fragmento N12b7.

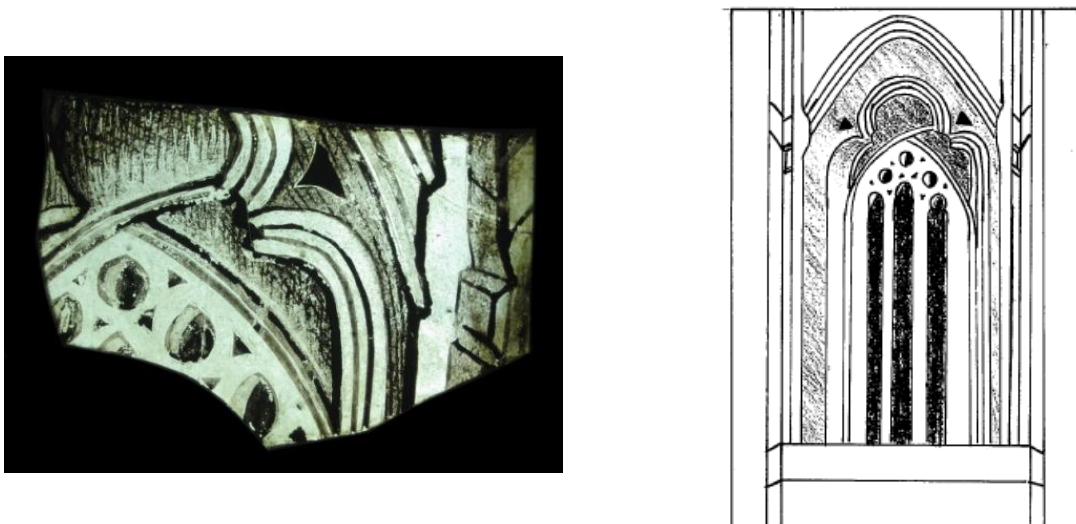


Figura 39 – Proposta de reconstituição do painel à escala (pormenor). À esquerda, fragmento N17c1.

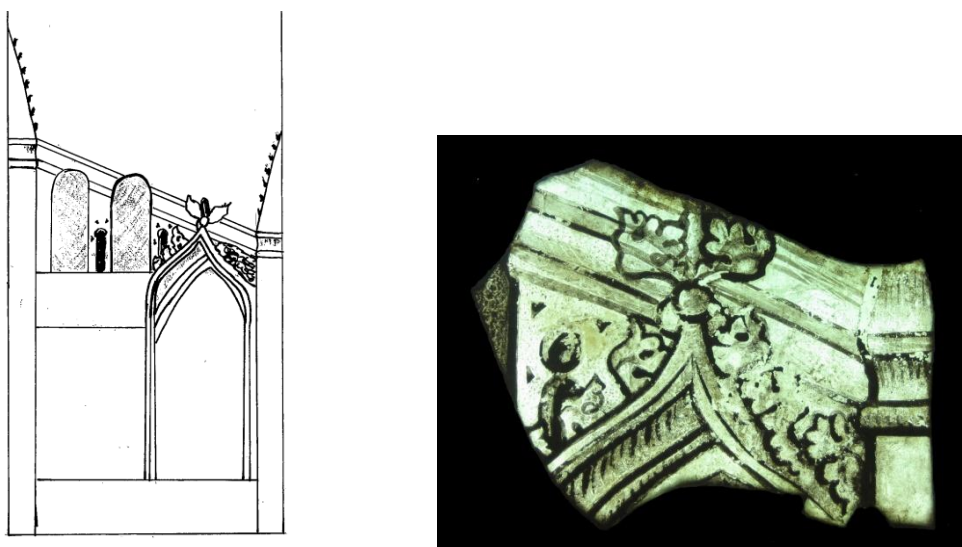


Figura 40 – Proposta de reconstituição do painel à escala (pormenor). À direita, fragmento N13c1.

Anexo VII – Condições experimentais

Microscopia óptica

- Aparelho: Axioplan 2, Zeiss®, com máquina fotográfica digital Nikon DMX acoplada.

Microfluorescência de Raios-X dispersiva de energias (EDXRF)

- Aparelho: espectrómetro ArtTAX com um tubo de raios X com um alvo de molibdénio, refrigerado por efeito Peltier, um detector semiconductor de Si(Li) e uma cabeça de medição fixa a uma base motorizada que permite o posicionamento em XYZ. A este sistema encontra-se acoplada uma câmara CCD que fornece uma imagem digital ampliada da área de análise. O feixe de raios X primário é focado até 70 µm de diâmetro por meio de um conjunto de policapilares.
- Condições de aquisição dos espectros: Tensão de excitação de 40kV, 600 mA de intensidade de feixe de excitação, tempo de aquisição de 360 s para todas as amostras e atmosfera de hélio.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

- Aparelho: Espectrofotómetro de FT-IR, modelo Nexus, acoplado a microscópio, modelo Continuum da marca Nicolet,
- Condições de aquisição dos espectros: Para todos os espectros realizados foi utilizado o acessório célula de diamante para obtenção dos espectros em modo de transmitância. Os espectros foram adquiridos nas seguintes condições: resolução de 4 cm⁻¹; intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹; 128 varrimentos.

Espectroscopia Raman

- Aparelho: micro-Raman LabRam 300, Horiba Jobin Yvon, Laser de He-Ne de 633 nm, duas redes de difracção (600 linhas/mm e 1800 linhas/mm) e detector CCD de 1024 ´ 256 píxeis (16 bits) arrefecido por efeito Peltier.

Espectroscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

- Aparelho: Zeiss®, DSM 962, Detector de electrões secundários, com uma corrente de emissão de 60µA.

Espectroscopia de Emissão Atómica por Indução Eléctrica de Plasma (ICP-AES)

- Aparelho: Horiban Jobin-Yvon Modelo Ultima
- Condições experimentais: potência de 1200kW, com um caudal de Argon de 12.0 L/min. Nebulizador mira mist, com uma pressão de 3 bar. Velocidade da bomba de 15 rpm.

PIXE, RBS e PIGE

- Mapas de distribuição obtidos com uma microssonda nuclear, com um feixe de iões H⁺ com 2 MeV. Dimensões de focagem de cerca de 3 µm ´ 4 µm, utilizando correntes inferiores a 100pA (corrente que permite análises sem recorrer ao depósito de um filme condutor na superfície das amostras isolantes).

Anexo VIII – Numeração dos fragmentos do painel S07c

Para a numeração dos fragmentos utilizou-se o mesmo sistema utilizado para a numeração dos restantes painéis que se encontram no Mosteiro da Batalha: atribuem-se números diferentes no caso de fragmentos isolados, e o mesmo número, mas diferentes alíneas, a fragmentos que mostrem evidências de pertencer ao mesmo conjunto.

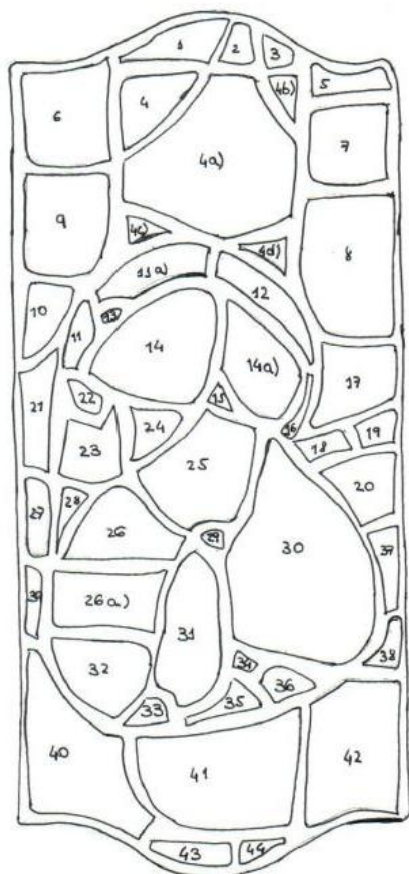


Figura 41 – Numeração dos fragmentos do painel.

Anexo IX – Análise quantitativa dos elementos presentes em 4 fragmentos do painel S07c

Para a análise quantitativa procedeu-se à desconvolução dos espectros com o programa WinAxil e à quantificação com o programa Winfund, utilizando o método dos parâmetros fundamentais. A calibração foi realizada com quatro padrões: CMOG C e D (The Corning Museum of Glass) e SGT 5 e 7 (Society of Glass Technology), sendo os padrões CMOG C, SGT 5 e 7 vidros silicatados sodo-cálcicos e o padrão CMOG D um vidro silicatado potasso-cálcico.

Tabela 3 – Análise quantitativa de quatro fragmentos do painel S07c.

| Fragmentos Óxidos (% mássica) | 7 | 33 | 35 | 40 |
|--|----------|-----------|-----------|-----------|
| Al₂O₃ | 2 | 1.37 | 1.53 | <1.28 |
| As₂O₅ | 3.66 | 3.14 | 1.67 | <2.38 |
| BaO | 0.19 | 0.53 | 0.14 | 0.25 |
| Br | 0.19 | 0.1 | 0.02 | 0.03 |
| CaO | 10.40 | 24.1 | 7.25 | 13.05 |
| Cl | 0.41 | 0.31 | 0.15 | 0.24 |
| CoO | 0.11 | 0.04 | 0.05 | 0.26 |
| CuO | 0.12 | 0.35 | 1.78 | 0.24 |
| Fe₂O₃ | 0.87 | 0.52 | 0.42 | 0.99 |
| K₂O | 14 | 5.6 | 9.95 | 18 |
| MnO | 1.36 | 1.17 | 0.75 | 1.63 |
| NiO | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.13 |
| P₂O₅ | 2.80 | 3.3 | 3.25 | 3.85 |
| PbO | 1.80 | 1.07 | 0.36 | 0.21 |
| Rb₂O | 0.21 | 0.06 | 0.12 | 0.23 |
| SiO₂ | 45 | 40.5 | 41 | 55 |
| SO₃ | 6.3 | 7.3 | 0.73 | 1.56 |
| SrO | 1 | 0.17 | 0.57 | 0.5 |
| TiO₂ | 0.11 | 0.55 | 0.65 | 0.15 |
| ZnO | 0.46 | 0.51 | 0.18 | 0.78 |
| Na₂O + MgO | 11.3 | 12.9 | 32.75 | 5.39 |

Anexo X – Fragmento 7: caracterização da grisalha

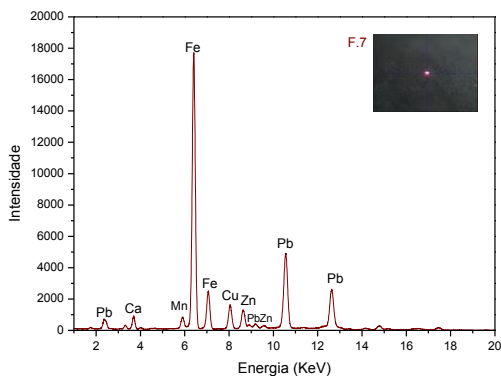
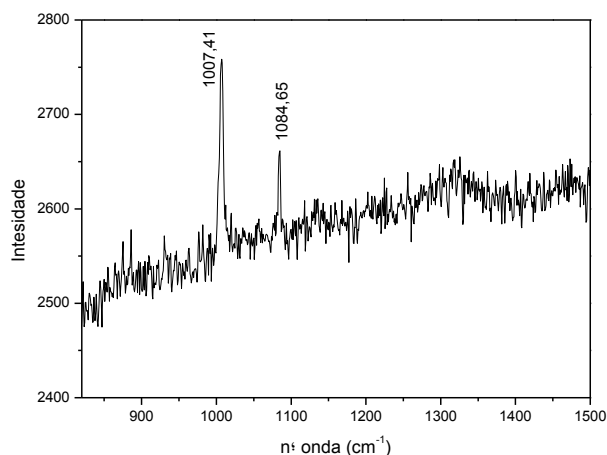
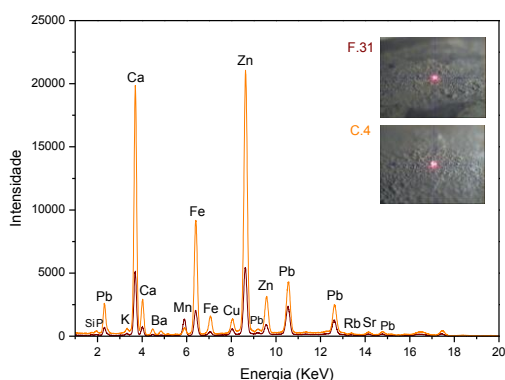


Figura 42 – Espectro EDXRF para a grisalha.

Anexo XI – Crostas de corrosão e picado: análises EDXRF e espectroscopia Raman



| FTIR | | |
|---|---|---|
| Produtos de corrosão | nº onda (cm ⁻¹) | |
| CaCO ₃ | 1386,519; 1365,1192; 824,6 880,3 | stretch CO ₃ ²⁻ sharp bend CO ₃ ²⁻ bend O-C-O |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O | 1116,601; 599,7631; 679,189; 1619,939; 3398,014; 3536,66 | stretch SO ₄ ²⁻ bend SO ₄ ²⁻ stretch O-H |
| CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O | 1637,295 | stretch OCO |

| Raman | | |
|----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Produtos de corrosão | nº onda (cm ⁻¹) | |
| CaCO ₃ | 1084,65 | Stretch CO ₃ ⁻ |
| CaSO ₄ | 1007,41 | Stretch SO ₄ ²⁻ |

Figura 43 – Em cima, espectro EDXRF da corrosão presente no conjunto 4 e no fragmento 31; em cima à direita, espectro Raman da corrosão do fragmento 31 e respectiva identificação das bandas de absorção. Em baixo à esquerda, identificação das bandas de absorvância relativamente às análises FTIR efectuadas no conjunto 4.

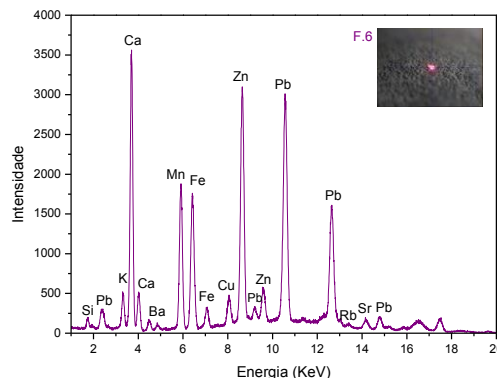


Figura 44 – Fragmento 6: à esquerda, corrosão sob a forma de picado, visto ao microscópio óptico, à direita, espectro EDXRF.

Anexo XII – Fragmento 40: opacificação

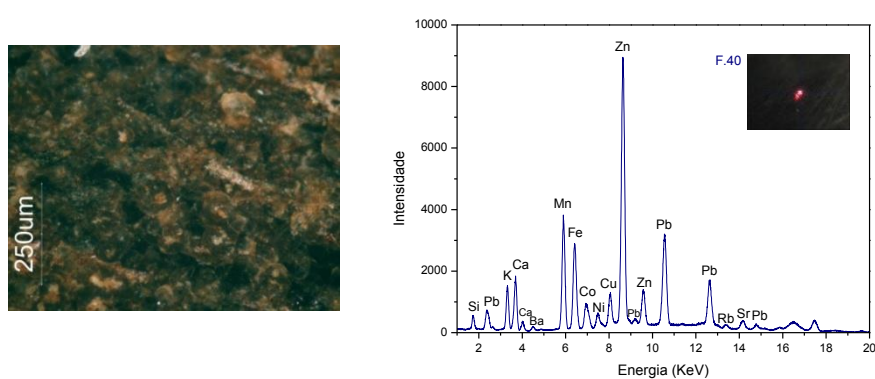


Figura 45 – Fragmento 40: opacificação. À esquerda, imagem ao MO, à direita, espectros EDXRF.

Anexo XIII – Outras patologias: fragmentos 7, 1, e conjunto 26

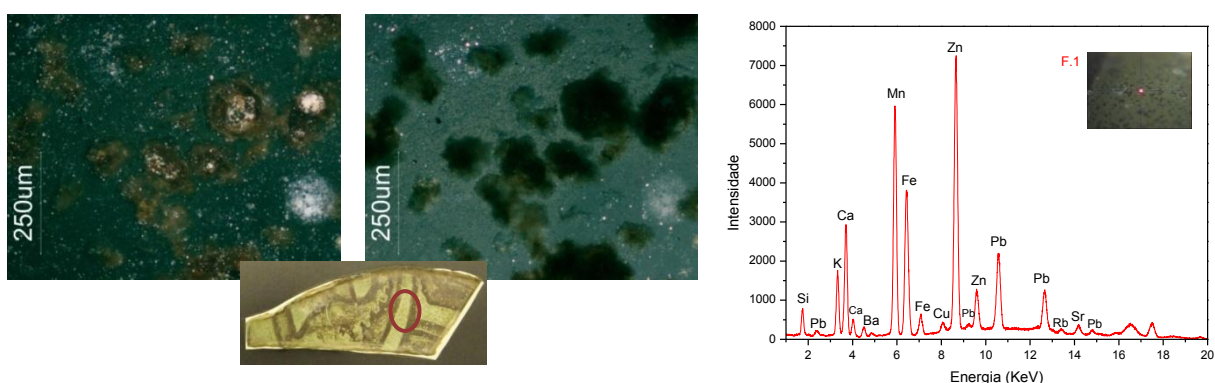


Figura 46 – Fragmento 1: anverso visto ao microscópio óptico, à esquerda, luz reflectida, à direita, luz transmitida. À direita, espectro EDXRF.

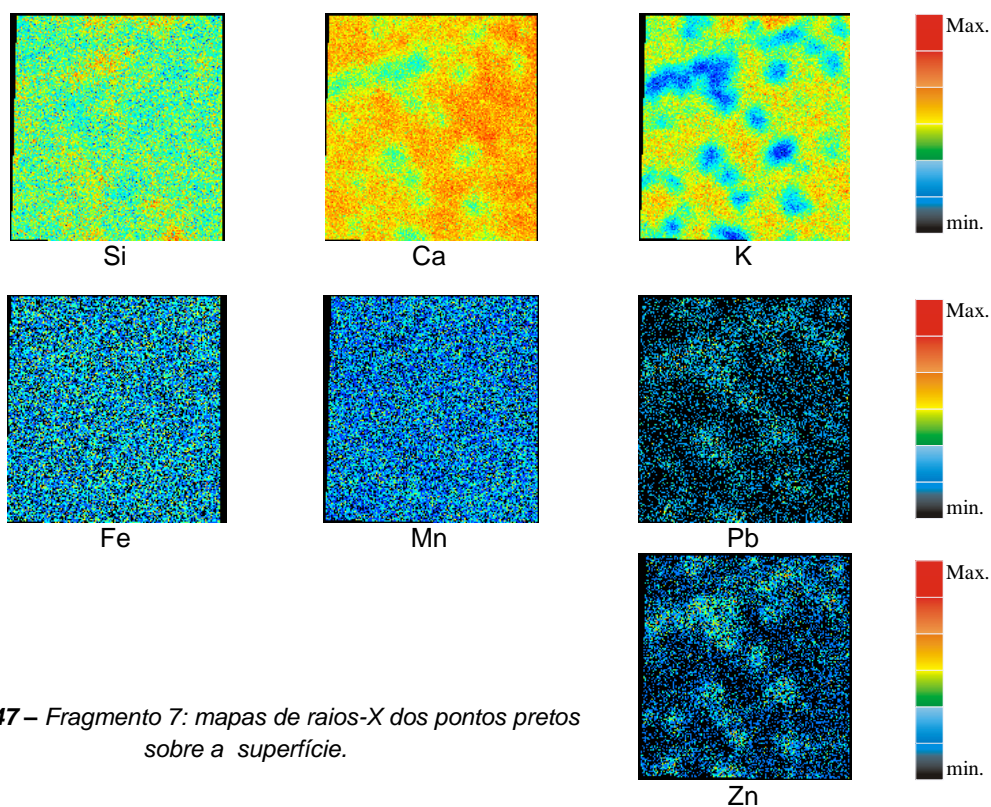


Figura 47 – Fragmento 7: mapas de raios-X dos pontos pretos sobre a superfície.

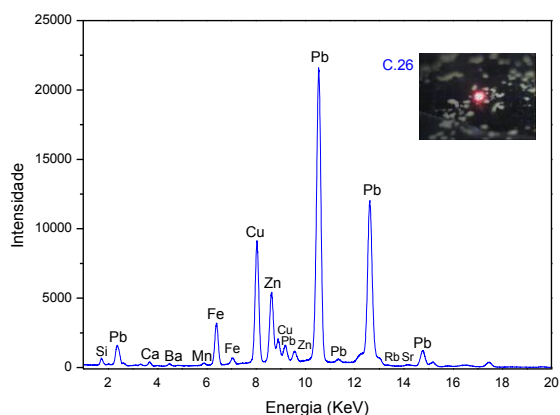


Figura 48 – Conjunto 26: espectro EDXRF do reverso da peça.

Anexo XIV – Líquidos Iônicos: caracterização

Tabela 4 – Nomenclatura e fornecedores dos líquidos iônicos utilizados.

| Líquido Iônico | Nome | Fornecedor |
|---|--|------------|
| [P _{6,6,6,14}][DCA] | Dicianamida de trihexiltetradecilfosfônio | Cytec |
| [P _{6,6,6,14}][Cl] | Cloreto de trihexiltetradecilfosfônio | |
| [Aliquat][DCA] | Dicianamida de trioctilmetilamônio | a) |
| [Aliquat][Cl] | Cloreto de trioctilmetilamônio | Aldrich |
| [C ₅ O ₂ MIM][Cl] | Cloreto de 1-[2-(2-Metoxietoxi)-etil]-3-Metil-Imidazólio | Solchemar |
| [EMIM][EtSO ₄] | Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio | |
| [OMIM][DCA] | Dicianamida de 1-octil-3-metilimidazólio | |

a) Preparado de acordo com a referência [23]

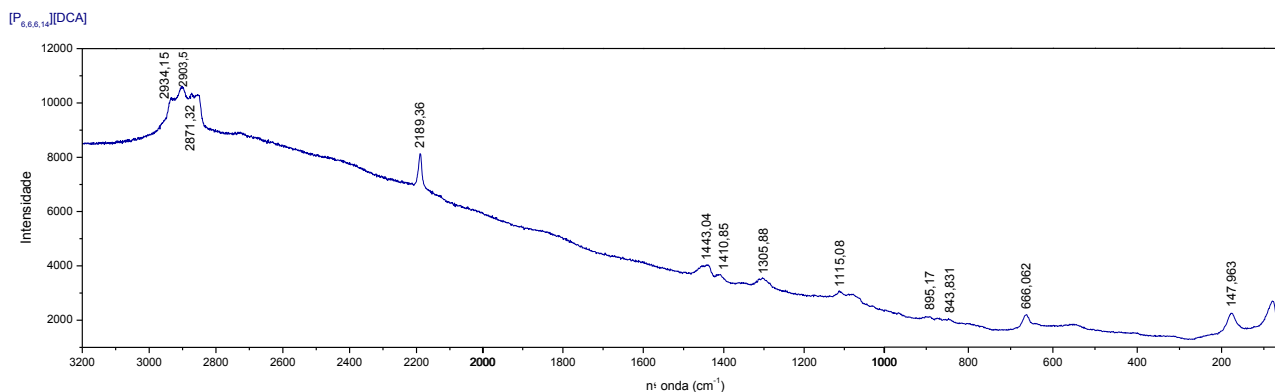


Figura 49 – Espectro Raman do líquido iônico [P_{6,6,6,14}][DCA], sobre uma base de vidro.

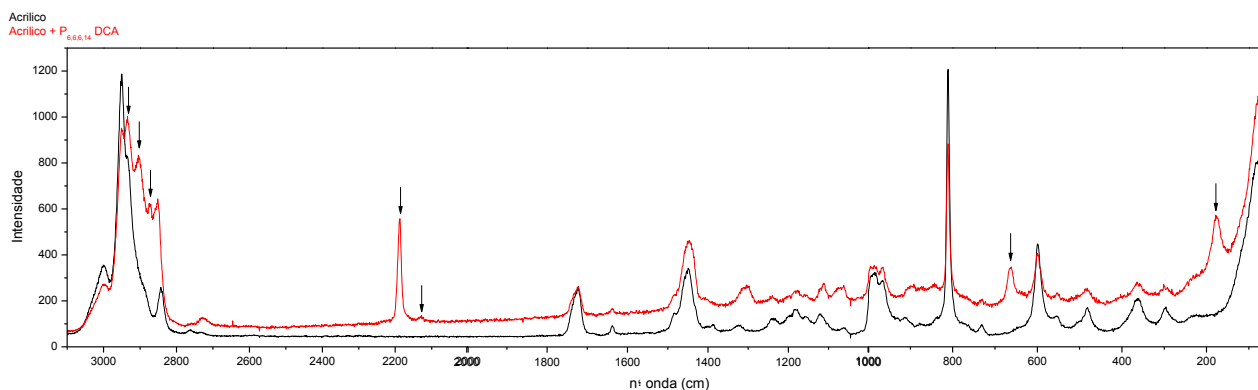
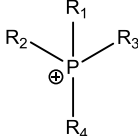
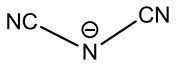
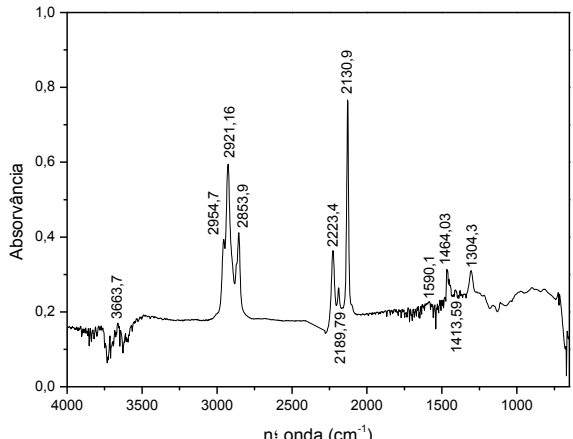
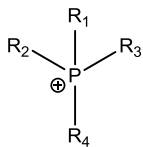

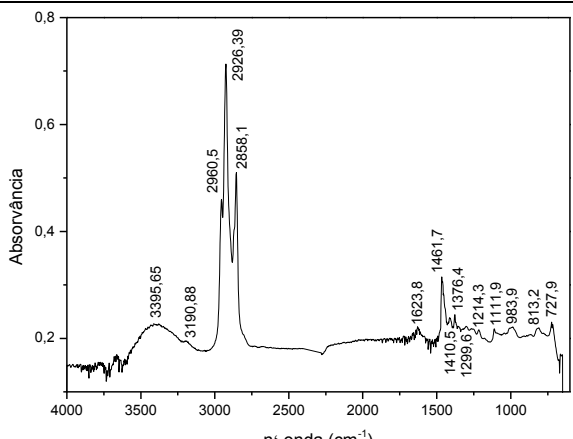
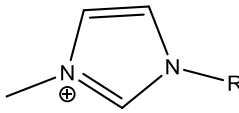

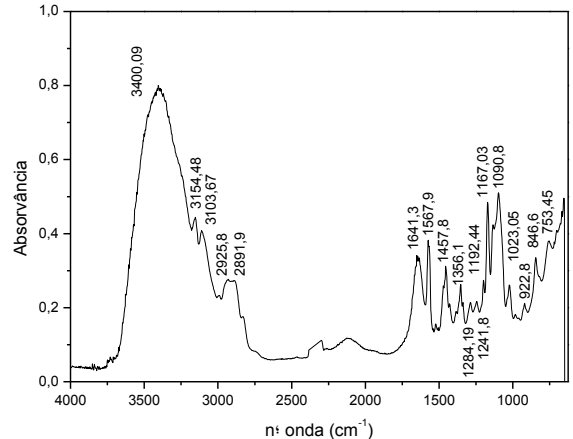
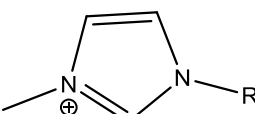
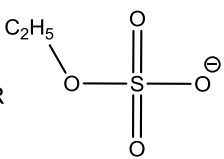
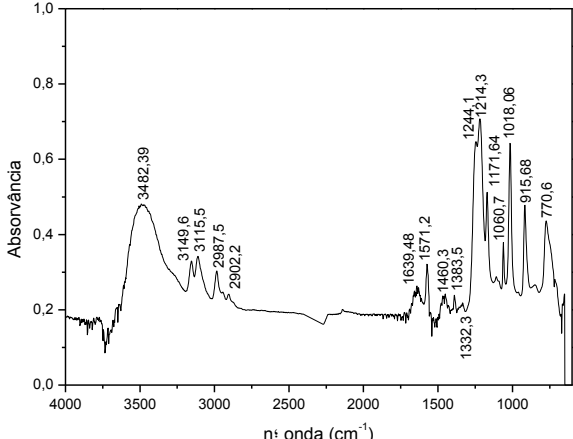
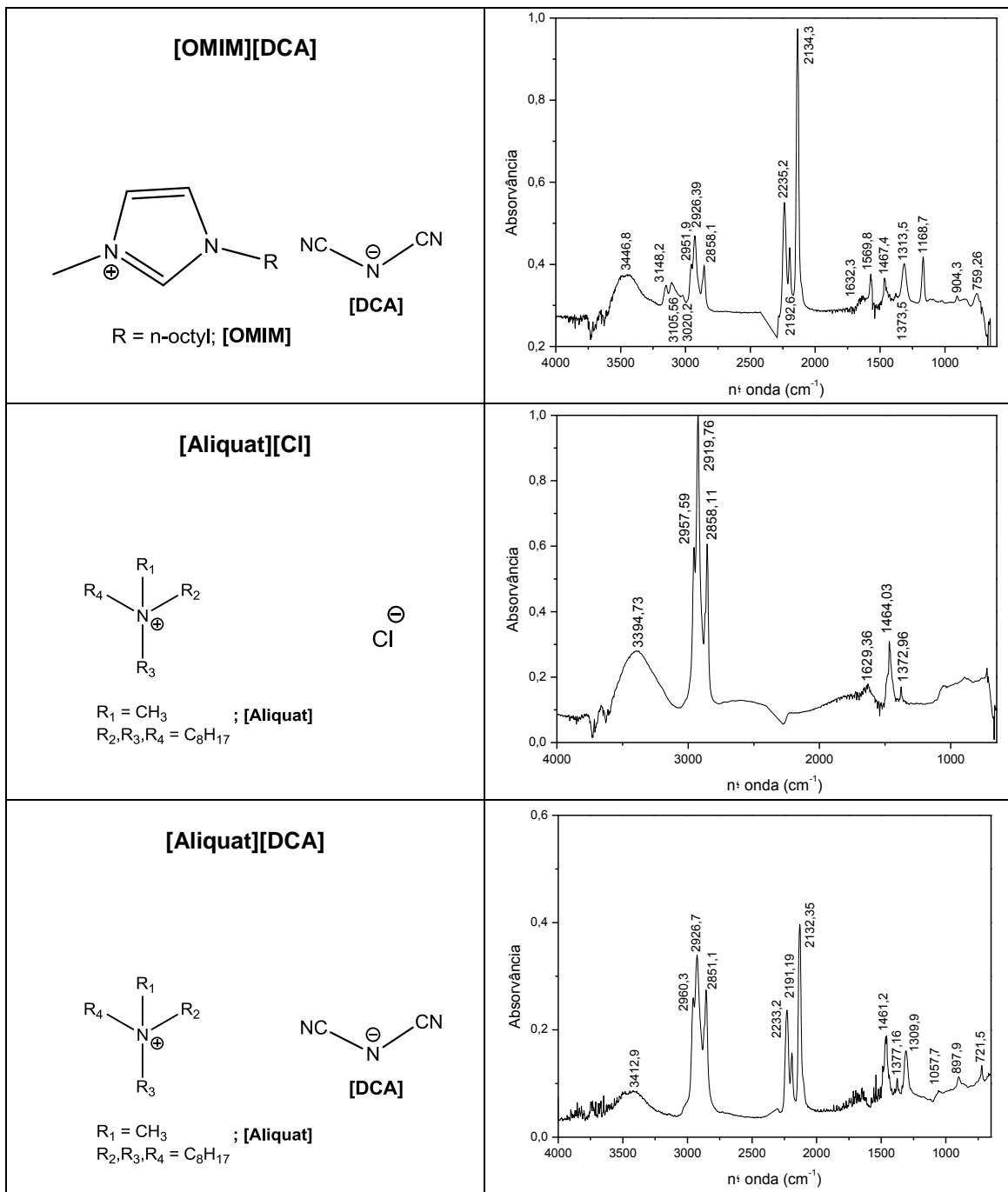


Figura 50 – Espectro Raman do líquido iônico [P_{6,6,6,14}][DCA], sobre uma base de acrílico. As bandas de intensidade assinaladas correspondem ao líquido iônico.

Tabela 5 – Estrutura e caracterização dos líquidos iônicos utilizados.

| | |
|---|--|
| <p>[P_{6,6,6,14}][DCA]</p>  <p>R₄ = C₁₄H₂₉ ; [P_{6,6,6,14}] R₁-R₃ = C₆H₁₃</p>  <p>[DCA]</p> |  |
| <p>[P_{6,6,6,14}][Cl]</p>  <p>R₄ = C₁₄H₂₉ ; [P_{6,6,6,14}] R₁-R₃ = C₆H₁₃</p>  <p>[Cl]</p> |  |
| <p>[C₅O₂MIM][Cl]</p>  <p>[C₅O₂MIM]</p>  <p>[Cl]</p> |  |
| <p>[EMIM][EtSO₄]</p>  <p>R = n-etil; [EMIM]</p>  <p>[EtSO₄]</p> |  |



Anexo XV – Ensaio de dissolução dos sais de cálcio

Uma vez escolhidos os líquidos iônicos procedeu-se a ensaios de dissolução dos sais de cálcio. Para cada líquido iónico prepararam-se quatro soluções. As quantidades utilizadas para cada experiência são apresentadas de seguida.

Primeiramente foram preparadas as soluções com os RTIL's $[P_{6,6,6,14}][DCA]$ e $[C_5O_2mim][Cl]$. Após este ensaio foram adicionados aproximadamente mais 10 mg de cada um dos sais (tabela 6).

Tabela 6 – $[P_{6,6,6,14}][DCA]$ e $[C_5O_2mim][Cl]$: quantidades utilizadas.

| | | Líquido Iónico (mg) | Sal (mg) | 2ª adição (mg) |
|-----------------------|---|---------------------|----------|----------------|
| $[P_{6,6,6,14}][DCA]$ | 1 | 89,53 | 10,7 | 10,81 |
| | 2 | 93,39 | 10,13 | 10,2 |
| | 3 | 85,32 | 10,9 | 10,38 |
| $[C_5O_2MIM][Cl]$ | 1 | 57,95 | 10,06 | 10,75 |
| | 2 | 56,08 | 10,9 | 10,8 |
| | 3 | 95,09 | 10,8 | 10,3 |

1 – $CaCO_3$; 2 – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; 3 – $CaC_2O_4 \cdot H_2O$

Foram seguidamente preparadas duas soluções, cada uma com a mistura dos três sais de cálcio. Numa segunda fase, dado os resultados obtidos, foram preparadas mais duas soluções de mistura (tabelas 7 e 8).

Tabela 7 – Soluções de mistura dos três sais de cálcio: quantidades utilizadas em ambos os ensaios.

| | Líquido Iónico (mg) | Sais (mg) |
|-----------------------|---------------------|---|
| $[P_{6,6,6,14}][DCA]$ | 103,41 | 5,6 $CaCO_3$ 12,6 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 3,03 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ |
| $[C_5O_2mim][Cl]$ | 102,02 | 5,09 $CaCO_3$ 12,25 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 3,24 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ |

Tabela 8 – Soluções de mistura dos três sais de cálcio: quantidades utilizadas em ambos os ensaios.

| | Líquido Iónico (mg) | Sais (mg) |
|-----------------------|---------------------|--|
| $[P_{6,6,6,14}][DCA]$ | 56,98 | 5,08 $CaCO_3$ 5,01 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 5,01 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ |
| $[C_5O_2mim][Cl]$ | 55,97 | 5,02 $CaCO_3$ 5,12 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 5,07 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ |

Após este ensaio, foi repetida a experiência para os restantes líquidos iônicos, mas apenas com o sal carbonato de cálcio (tabela 9).

Tabela 9 – Ensaio com os líquidos iônicos $[P_{6,6,6,14}][Cl]$, $[Aliquat][Cl]$, $[Emim][EtSO_4]$ e $[Omim][DCA]$: quantidades utilizadas.

| | Líquido Iónico (mg) | CaCO ₃ (mg) |
|----------------------|---------------------|------------------------|
| $[P_{6,6,6,14}][Cl]$ | 71,69 | 5,18 |
| $[Aliquat][Cl]$ | 61,28 | 5,02 |
| $[Emim][EtSO_4]$ | 62,90 | 5,21 |
| $[Omim][DCA]$ | 56,57 | 5,04 |

São apresentadas de seguida as quantidades de líquido iónico e sal de cálcio para as soluções de dissolução, posteriormente utilizadas na preparação de amostras para análise ICP-AES (tabelas 10 a 16, rectas de calibração, fig. 51). As amostras para ICP-AES foram diluídas em balões volumétrico de 50 ml de água destilada e 5 ml de etanol (tabelas 17 e 18).

Tabela 10 – Quantidades utilizadas na preparação das soluções com $[P_{6,6,6,14}][DCA]$.

| | Líquido Iónico (mg) | Sal (mg) |
|-----------------------|---------------------|--|
| $[P_{6,6,6,14}][DCA]$ | 51,1 | 5,4 CaCO ₃ |
| | 50,2 | 5,6 CaSO ₄ •2H ₂ O |
| | 67,4 | 5 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |
| | 62 | 5,8 CaCO ₃ 5,5 CaSO ₄ •2H ₂ O 5,7 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |

Tabela 11 – Quantidades utilizadas na preparação das soluções com $[P_{6,6,6,14}][Cl]$.

| | Líquido Iónico (mg) | Sal (mg) |
|----------------------|---------------------|--|
| $[P_{6,6,6,14}][Cl]$ | 64,8 | 5 CaCO ₃ |
| | 56,1 | 5,1 CaSO ₄ •2H ₂ O |
| | 61,9 | 5,1 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |
| | 65,6 | 5 CaCO ₃ 5,3 CaSO ₄ •2H ₂ O 5,5 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |

Tabela 12 – Quantidades utilizadas na preparação das soluções com $[Aliquat][DCA]$.

| | Líquido Iónico (mg) | Sal (mg) |
|------------------|---------------------|--|
| $[Aliquat][DCA]$ | 64,12 | 5,48 CaCO ₃ |
| | 68,27 | 5,88 CaSO ₄ •2H ₂ O |
| | 65,32 | 5,02 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |
| | 66,36 | 5,3 CaCO ₃ 5,14 CaSO ₄ •2H ₂ O 5,57 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |

Tabela 13 – Quantidades utilizadas na preparação das soluções com $[Aliquat][Cl]$.

| | Líquido Iónico (mg) | Sal (mg) |
|-----------------|---------------------|--|
| $[Aliquat][Cl]$ | 67,17 | 5,74 CaCO ₃ |
| | 68,42 | 5,79 CaSO ₄ •2H ₂ O |
| | 60,57 | 5,34 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |
| | 63,52 | 5,45 CaCO ₃ 5,8 CaSO ₄ •2H ₂ O 5,18 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |

Tabela 14 – Quantidades utilizadas na preparação das soluções com $[C_5O_2MIM][Cl]$.

| | Líquido Iónico (mg) | Sal (mg) |
|-------------------|---------------------|--|
| $[C_5O_2mim][Cl]$ | 58,4 | 5,8 CaCO ₃ |
| | 50,7 | 5 CaSO ₄ •2H ₂ O |
| | 52,8 | 5,5 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |
| | 53,2 | 5,7 CaCO ₃ 5,2 CaSO ₄ •2H ₂ O 5,7 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |

Tabela 15 – Quantidades utilizadas na preparação das soluções com $[EMIM][EtSO_4]$.

| | Líquido Iónico (mg) | Sal (mg) |
|------------------|---------------------|--|
| $[Emim][EtSO_4]$ | 53 | 5,7 CaCO ₃ |
| | 57 | 5,1 CaSO ₄ •2H ₂ O |
| | 55,8 | 5,1 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |
| | 59,3 | 5,2 CaCO ₃ 5,1 CaSO ₄ •2H ₂ O 5,2 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |

Tabela 16 – Quantidades utilizadas na preparação das soluções com [OMIM][DCA].

| | Líquido Iônico (mg) | Sal (mg) |
|-------------|---------------------|--|
| [Omim][DCA] | 44,9 | 5 CaCO ₃ |
| | 59,3 | 5,6 CaSO ₄ •2H ₂ O |
| | 58,2 | 5,8 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |
| | 44,9 | 5 CaCO ₃ 5,1 CaSO ₄ •2H ₂ O 5,3 CaC ₂ O ₄ •H ₂ O |

Tabela 17 – Quantidades utilizadas na preparação das amostras para análise ICP-AES do líquido iônico [OMIM][DCA].

| Soluções para ICP-AES (mg) | |
|---|-----|
| [Omim][DCA] | |
| CaCO ₃ | 4,3 |
| CaSO ₄ •2H ₂ O | 4,1 |
| CaC ₂ O ₄ •H ₂ O | 4,5 |
| Mistura | 4 |

Tabela 18 – quantidades utilizadas na preparação das amostras para análise ICP-AES dos líquidos iônicos [P_{6,6,6,14}][DCA], [P_{6,6,6,14}][Cl], [Aliquat][DCA], [Aliquat][Cl], [C₅O₂MIM][Cl] e [EMIM][EtSO₄].

| | Soluções para ICP-AES (mg) | | | | | |
|---|-------------------------------|------------------------------|----------------|---------------|---|----------------------------|
| | [P _{6,6,6,14}][DCA] | [P _{6,6,6,14}][Cl] | [Aliquat][DCA] | [Aliquat][Cl] | [C ₅ O ₂ MIM][Cl] | [EMIM][EtSO ₄] |
| CaCO ₃ | 2,6 | 3,3 | 1,92 | 2,1 | 2,5 | 7,1 |
| CaSO ₄ •2H ₂ O | 3,3 | 2,6 | 1,6 | 2 | 3 | 8,8 |
| CaC ₂ O ₄ •H ₂ O | 2 | 2,9 | 2,4 | 2,1 | 2,3 | 4,2 |
| Mistura | 2,6 | 2,1 | 3,5 | 3,4 | 2,8 | 7,2 |

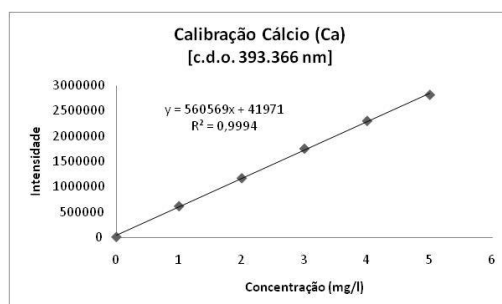
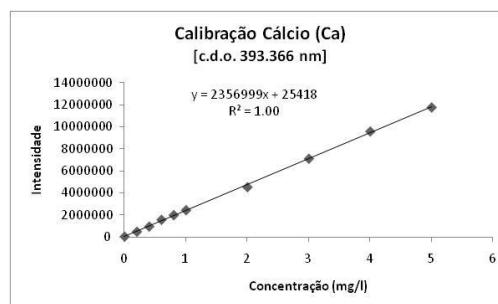
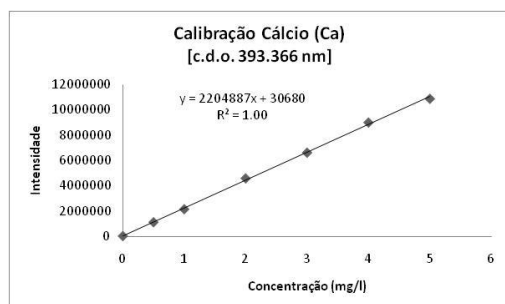


Figura 51 – ICP-AES: rectas de calibração. Em cima à esquerda, para os RTIL's [P_{6,6,6,14}][DCA], [P_{6,6,6,14}][Cl], [Aliquat][DCA] e [Aliquat][Cl]; à direita, para os RTIL's [EMIM][EtSO₄] e [OMIM][DCA]; em baixo, para o RTIL [C₅O₂MIM][Cl].

Seguem-se os resultados das análises FTIR para as soluções de líquido iônico com cada um dos sais, individualmente (figuras 52 a 58).

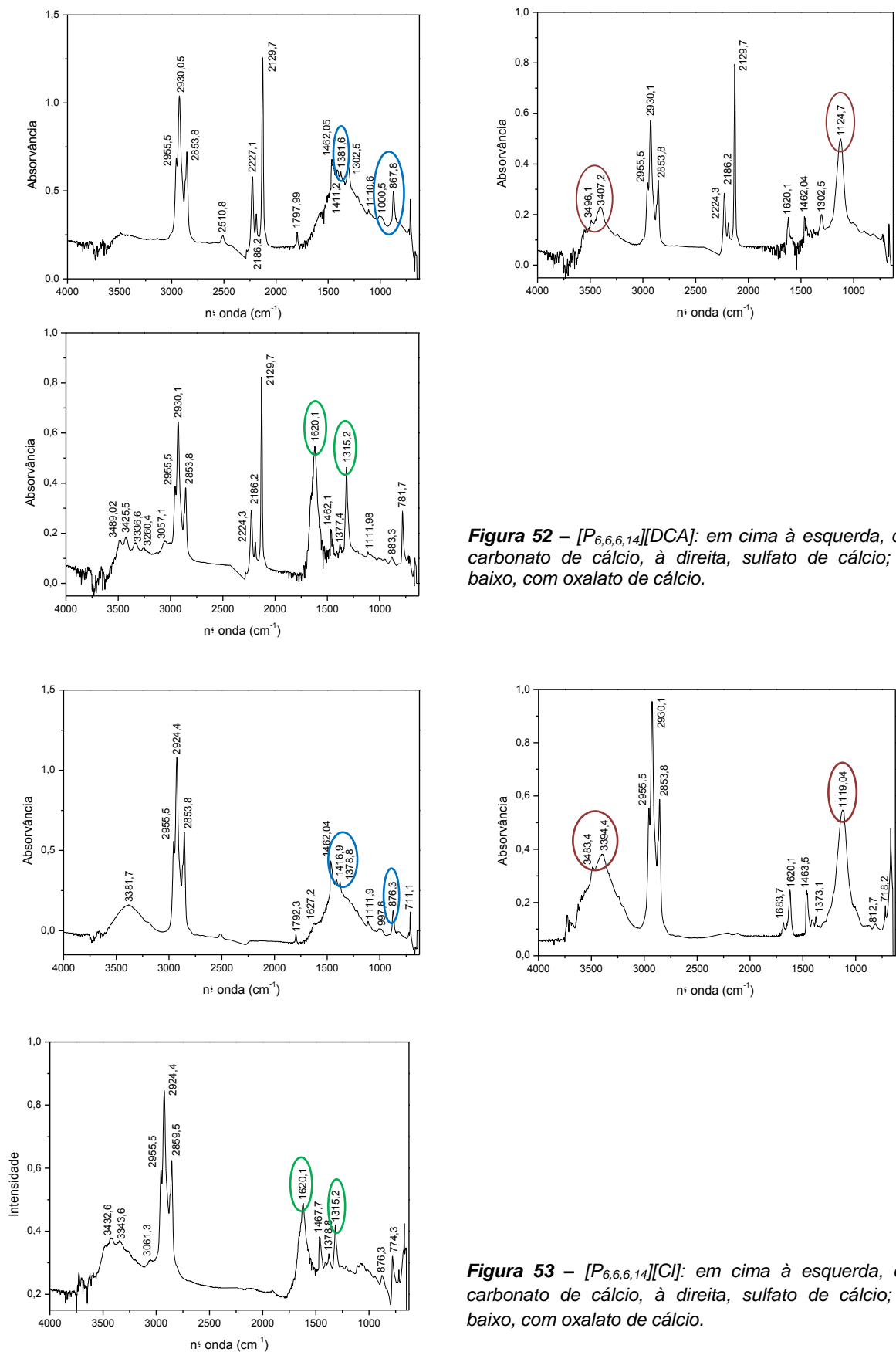


Figura 52 – [P_{6,6,6,14}][DCA]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.

Figura 53 – [P_{6,6,6,14}][Cl]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.

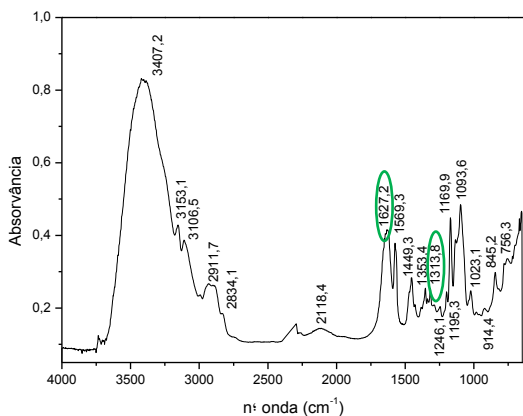
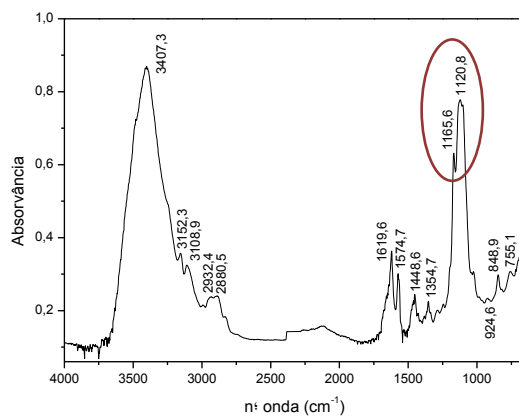
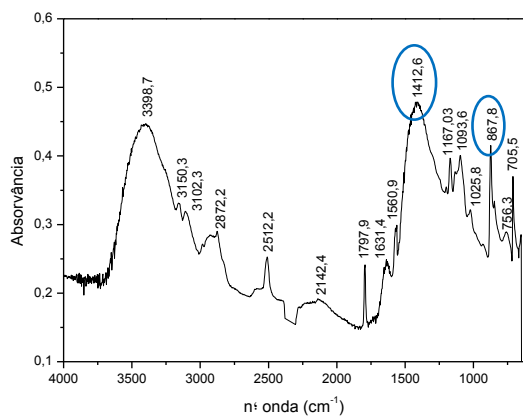


Figura 54 – $[C_5O_2mim][Cl]$: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.

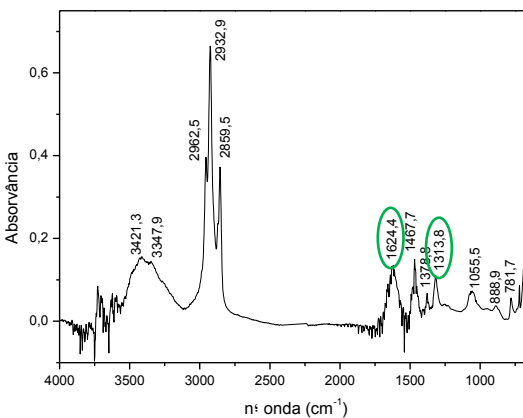
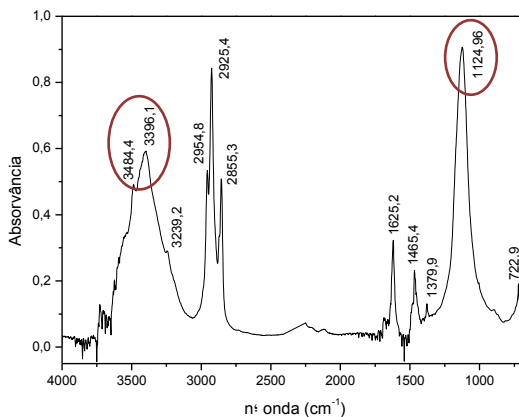
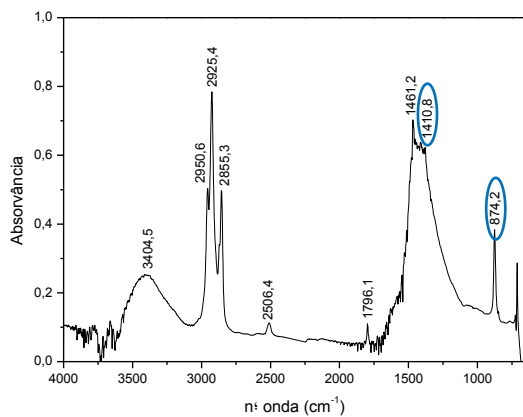


Figura 55 – $[Aliquat][Cl]$: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.

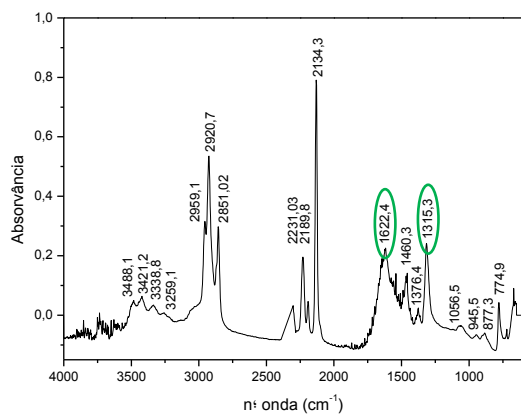
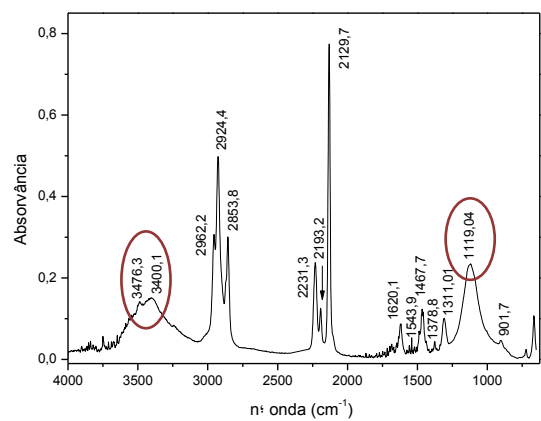
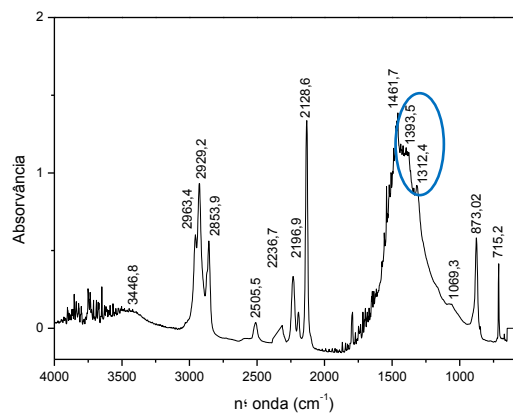


Figura 56 – [Aliquat][DCA]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio; à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.

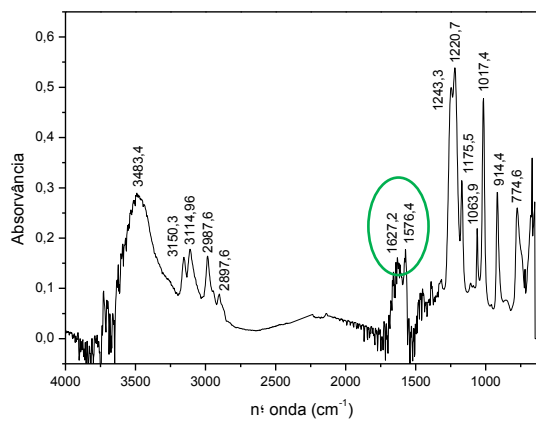
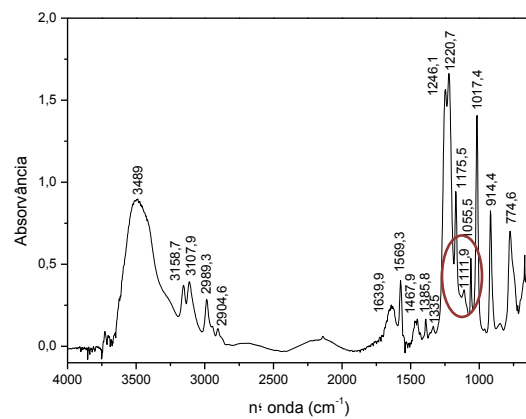
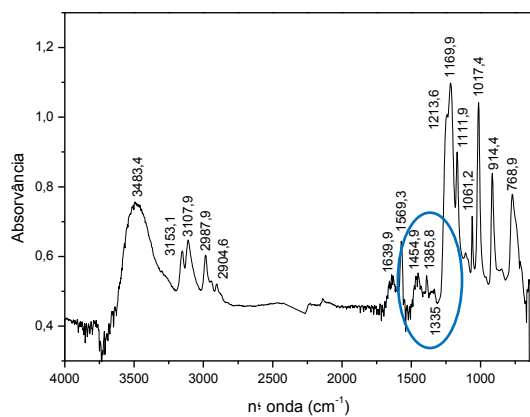


Figura 57 – [Emim][EtSO₄]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio; à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.

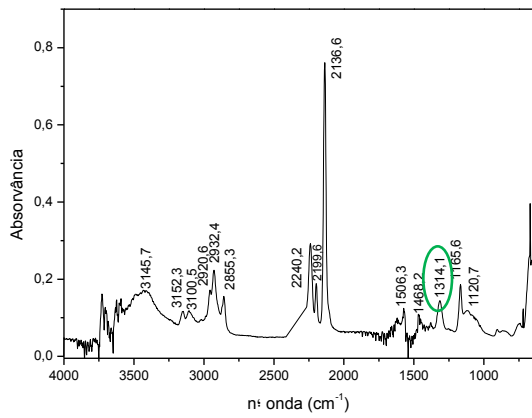
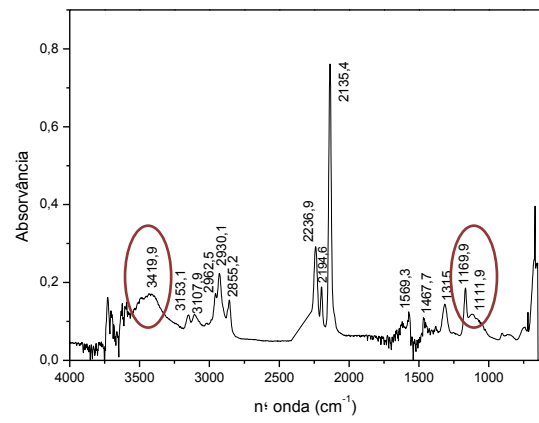
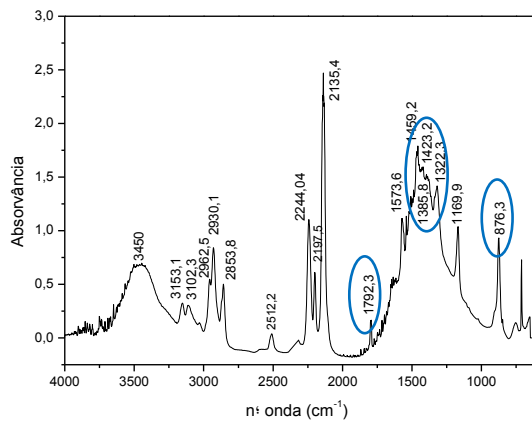


Figura 58 – [Omim][DCA]: em cima à esquerda, com carbonato de cálcio, à direita, sulfato de cálcio; em baixo, com oxalato de cálcio.

Anexo XVI – Aplicação dos líquidos iônicos sobre amostras de vidro sem corrosão

São apresentados na figura 59 os resultados obtidos nos ensaios de aplicação de cada um dos RTIL's sobre amostras de vidro sem corrosão.

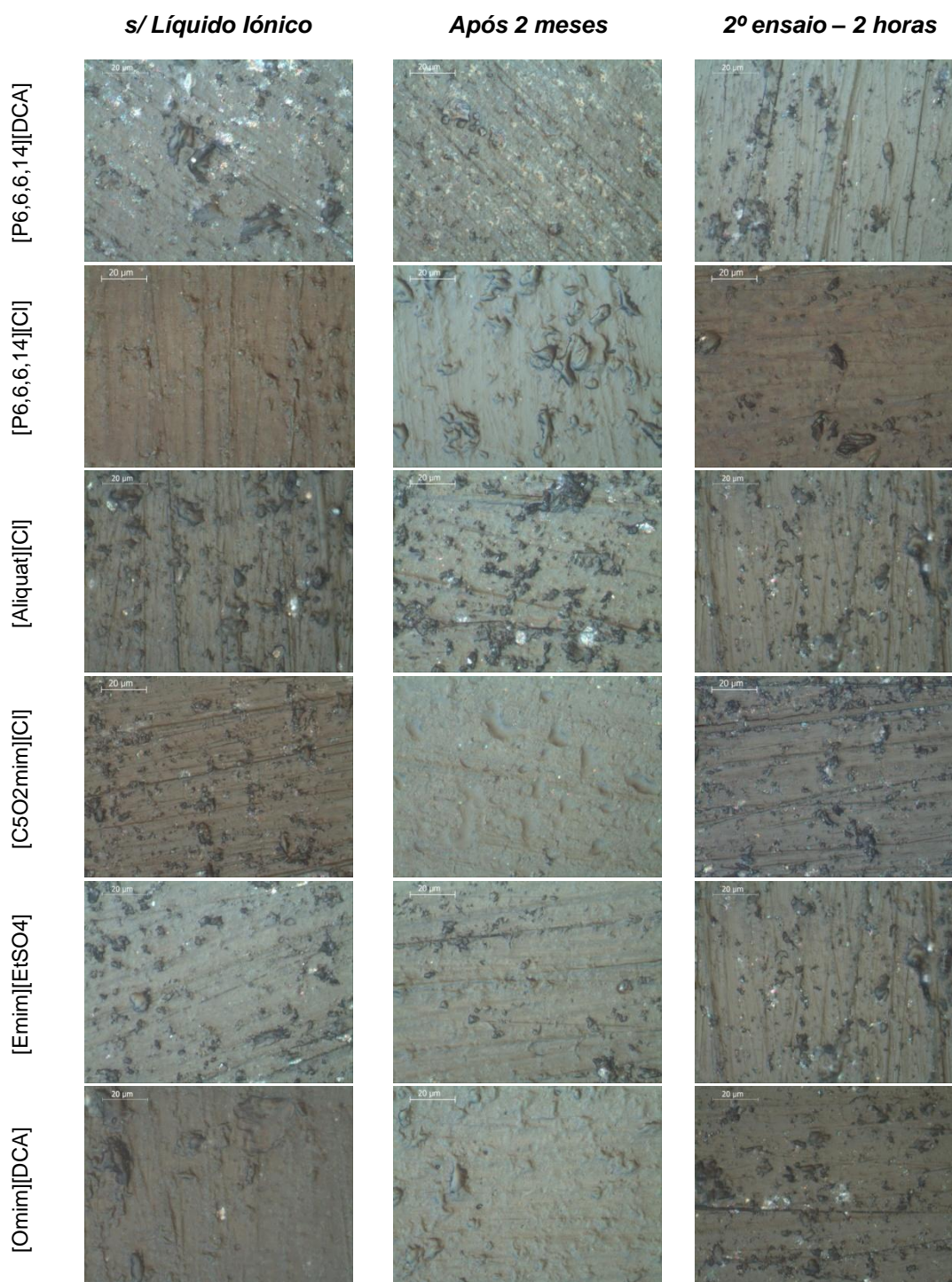


Figura 59 – Ensaios de aplicação dos líquidos iônicos sobre amostras de vidro sem corrosão, respectivamente, zona onde não foi aplicado, remoção da gota após dois meses e novo ensaio de remoção após duas horas.

Anexo XVII – Protocolo de limpeza para peças de vidro

De acordo com os resultados obtidos, foi criado um protocolo de limpeza, garantindo que na remoção do LI do vidro não são deixados vestígios à superfície.

- Numa solução de etanol, colocar o cotonete, retirando de seguida o excesso;
- Na primeira aplicação, colocar o cotonete sobre a superfície, removendo apenas o excesso, com cuidado, não espalhando demasiado o líquido iónico pela superfície (fig. 60);
- Na segunda aplicação, limpar a superfície com movimentos circulares, preferencialmente no mesmo sentido, durante aproximadamente trinta segundos. Ter em atenção se o líquido iónico está a ser espalhado para as extremidades da superfície; para tal não acontecer, aplicar o cotonete levemente, não sendo necessária muita pressão;
- Repetir o mesmo processo três a quatro vezes. No final da limpeza, ter em atenção se não ficaram vestígios de algodão na superfície. Garantir que a superfície ficou seca, para tal antes de aplicar o cotonete sobre a amostra retirar sempre o excesso;
- Este processo não deve demorar menos que três a quatro minutos.

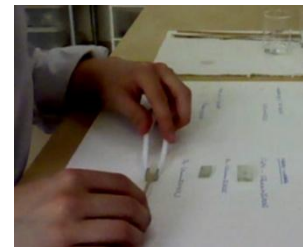


Figura 60 – aplicação do cotonete sobre uma amostra de vidro sem corrosão.

Anexo XVIII – Preparação das grisalhas

Tabela 19 – Composição do vidro Atlantis.

| Composição vidro Atlantis (% mássica) | | | | | | | |
|--|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|-----|-----|
| SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | PbO | ZnO | BaO |
| 54,4 | 0,4 | 0,1 | 1,5 | 12,6 | 29,1 | 0,2 | 1,6 |

Aplicação:

- 1 colher pequena de vidro Atlantis, Fe₂O₃ e Pb₃O₄, adicionando no fim 2 gotas de goma arábica.
- Aplicar a mistura sobre uma lamela de vidro com o auxílio de um pincel.

Anexo XIX – Ensaios de limpeza

São aqui apresentados os resultados amostras corroídas em laboratório após a limpeza (fig. 61).

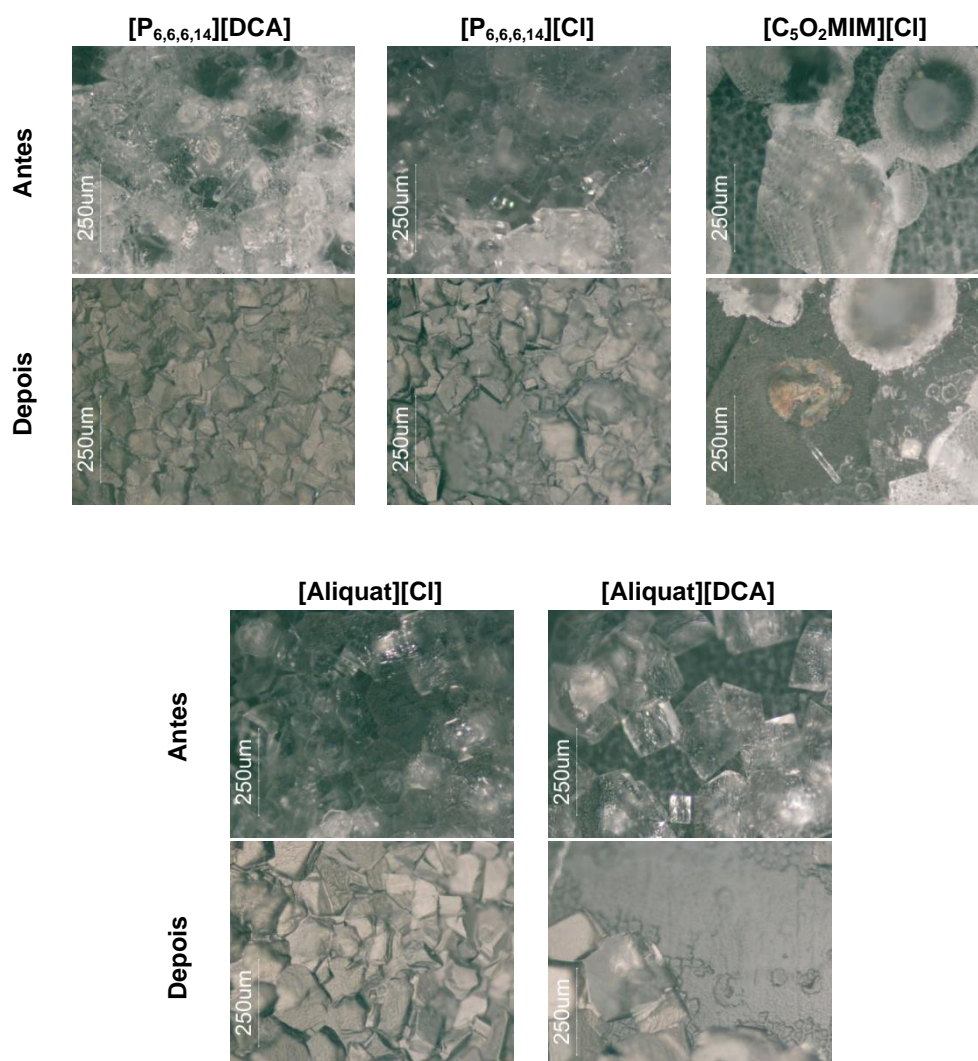


Figura 61 – Resultados dos ensaios de limpeza sobre vidros corroídos em laboratório.

Tabela 20 – Resultados dos ensaios de limpeza sobre vidros corroídos em laboratório.

| | Quantidade colocada na amostra (mg) | Quantidade retirada para análise (mg) - microseringa |
|----------------------------|-------------------------------------|--|
| [OMIM][DCA] | 27,1 | 20,4 |
| [EMIM][EtSO ₄] | 28,9 | 2 |

Tabela 21 – Resultados dos ensaios de limpeza sobre vidros corroídos em laboratório.

| | Quantidade colocada na amostra (mg) | Quantidade retirada para análise (mg) - cotonete |
|----------------------------|-------------------------------------|--|
| [OMIM][DCA] | 29,3 | 1 |
| [EMIM][EtSO ₄] | 31,4 | 1,7 |