



**Ana Catarina Reis Santos**

Licenciada em Conservação-Restauração

**A Indústria dos segredos:  
os arcanos de vidro portugueses dos séculos  
XVIII-XX**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Inês Coutinho  
Professora Auxiliar  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadores: Doutora Teresa Palomar,  
Investigadora na VICARTE  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Doutor Prashant Dabas  
Investigador na VICARTE  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Consultores: Professora Doutora Ana Carneiro  
Professora Associada com Agregação  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2018**





**Ana Catarina Reis Santos**

Licenciada em Conservação-Restauro

**A Indústria dos segredos:  
os arcanos de vidro portugueses dos séculos  
XVIII-XX**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Inês Coutinho  
Professora Auxiliar  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadores: Doutora Teresa Palomar,  
Investigadora na VICARTE  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Doutor Prashant Dabas  
Investigador na VICARTE  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa

Consultores: Professora Doutora Ana Carneiro  
Professora Associada com Agregação  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2018**



## **A Indústria dos segredos: os arcanos de vidro portugueses dos séculos XVIII-XX**

Copyright © 2018 Ana Catarina Reis Santos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*Vi diro [del vetro] come matéria fusibile e quasi fatta mineral da larte e dala potencia e virtu del fuecho, nata dala speculatione deli buoni ingegni alchimici.*  
- Vannoccio Biringuccio, *De la pirotechnia*<sup>1</sup>,

---

<sup>1</sup> Frase retirada de Kerssenbrock-Krosigk von, Dedo, *Glass of the Alchemists*. Pág 10, 2008, Corning, Nova Iorque: Corning Museum of Glass  
Tradução da autora: “Eu venho-vos falar do vidro: um material fundível quase transformado em mineral pela arte e pelo poder e efeito do fogo, que surge graças às iniciativas dos sábios alquimistas.”





## Agradecimentos

---

Primeiramente queria agradecer aos meus orientadores. À Professora Doutora Inês Coutinho por toda a ajuda, dedicação e empenho, por ter-me despertado este interesse das receitas de vidro ainda no início do mestrado, em HTPA I, com a reprodução de um enigmático azul egípcio e por me ter permitido abraçar o seu projeto dos arcanos que estava carinhosamente guardado na gaveta há tanto tempo. À Doutora Teresa Palomar que com o seu rigor, disciplina e boa disposição fez com que eu fosse sempre mais além do que esperava de mim mesma, elevando sempre esta investigação a um nível acima a cada dia que passou. E ao Doutor Prashant Dabas que, apesar das dificuldades de comunicação, teve sempre uma enorme paciência e capacidade de tornar o complexo numa conversa simples, descomplicada e extremamente enriquecedora.

Um grande obrigado à Professora Doutora Márcia Vilarigues, não só por ser a madrinha desta investigação uma vez que foi consigo que tudo começou, mas também por ser a diretora da VICARTE e ter estado sempre disponível para ajudar e dar os seus conselhos. Ao Professor Doutor Pires de Matos por adquirir estes arcanos e os ter fornecido tão prontamente e de tão boa vontade, estando sempre disponível para ajudar. À Professora Doutora Ana Carneiro, um obrigado pelas conversas, discussões e histórias que tanto ajudaram a decifrar as receitas e que só fez aumentar o gosto por esta investigação.

Um obrigado a todas as pessoas que ajudaram em algum momento esta dissertação, Sr. Noivo, Doutora Andreia Ruivo, Mestre Andreia Machado, Professor Doutor Rui Silva, e Doutora Isabel Pombo. Em especial à Isabel, que sempre me acompanhou desde o primeiro ano, em ICR I e que sempre foi quase como uma mãe no departamento, sempre pronta para ajudar ou ‘puxar as orelhas’.

À Ana Maria, um obrigado do tamanho do mundo! Obrigada por toda ajuda e dedicação ao departamento e a todos os alunos durante estes anos.

Às pessoas da VICARTE, Mário, Ângela, Carina e Kwan, o meu mais sincero obrigado não só pela ajuda ao longo deste ano, mas por manterem sempre uma boa disposição no nosso ambiente de trabalho e por estarem sempre disponíveis para me motivar.

Um obrigado gigante às minhas colegas e amigas, Mia, Márcia e Inês. Conseguimos, somos as resistentes e agora ninguém nos pára. Ainda temos muitos anos pela frente e quem sabe muitos trabalhos a desenvolver juntas. Às minhas afilhadas académicas, Rita, Bruna e Marta, por todo o apoio, auxílio, paciência e ajuda. A toda a minha família académica, Soraia, Joana, Escada, Bruna, Teresa, Marisa, Amador, um grande obrigado, sem vocês teria sido muito mais difícil e menos divertido chegar até aqui. E à aluna de ICR I, Núria Cardoso, com quem tive a experiência de orientar e trabalhar.

Finalmente à minha família, aos meus pais por me terem permitido tirar este curso e por sempre me terem encorajado a fazer o que gosto. À minha super irmã, por ser isso mesmo, uma super irmã! Ao Vasco por toda a paciência e por último, mas por ser o mais especial, um obrigado ao Francisco, pela sua simplicidade de criança ao tentar “ajudar” a tia e por fazer-me sempre sorrir.



## Resumo

---

Esta investigação teve como objetivo iniciar um estudo sistemático de quais seriam as composições de vidro utilizadas nas fábricas portuguesas entre os séculos XVIII e XX. Para tal, foram estudados os três arcanos conhecidos de fábricas de vidro portuguesas. Os arcanos – cadernos de apontamentos secretos – são atribuídos a fábricas e/ou vidreiros portugueses e contêm informação valiosa sobre a produção de vidro em Portugal desde o seu apogeu, século XVIII, até o seu declínio aproximado no século XX. Deste arcano foram selecionadas receitas de vidro de cristal incolor, uma das composições mais típicas neste período, pertencentes aos três arcanos de vidro portugueses conhecidos até à data – cinco receitas do arcano da Marinha Grande, cinco receitas do arcano da Fábrica das Gaivotas e três receitas do arcano de Castro e Oliveira Guerra.

De modo a caracterizar os vidros reproduzidos recorreu-se a um conjunto de análises complementares como a micro fluorescência de raios-X dispersiva de energias, espectroscopia de absorvância de UV-Vis, calorimetria diferencial de varrimento, dilatométrica, dureza Vickers, microscopia ótica e micro espectroscopia de Raman.

As receitas selecionadas comprovaram-se viáveis de reproduzir e com boas propriedades térmicas para permitir a trabalhabilidade e criação de peças. Através dos testes de dureza concluiu-se que o vidro resultante permite a aplicação de técnicas de decoração como a gravação e lapidação, muito utilizadas pela Europa no período em questão. Foi comprovada também a semelhança em termos de composição com alguns dos vidros históricos expostos em museus portugueses e atribuídos a produção nacional. Foi ainda discutido o valor de cada arcano enquanto objeto histórico.

A reprodução destas amostras irá permitir efetuar testes de envelhecimento e criação de propostas de conservação, bem como a construção de uma base de dados de composições da época, de modo a ser possível fazer atribuições dos vidros históricos, até à data de proveniência desconhecida, a indústrias portuguesas.

Palavras-Chave: Portugal  
Reproduções de vidro  
Arcanos  
Séculos XVIII-XX  
Vidro de cristal de chumbo  
Vidro de cristal de potássio



## Abstract

---

This dissertation titled “The industry of the secrets: the Portuguese glass arcana from the 18<sup>th</sup> to 20<sup>th</sup> century” aims to systematically investigate the composition and properties of glasses used in Portuguese factories from the 18<sup>th</sup> to the 20<sup>th</sup> centuries. The three known arcana from Portuguese glass factories were studied. The *arcana* – secret notebooks – are attributed to factories and/or Portuguese glassmakers and contain precious information about the glass production in Portugal from its apogee, in the 18<sup>th</sup> century, until its decline, in the 20<sup>th</sup> century. Recipes for colorless crystal glass were selected from these arcana, as it is one of the most typical compositions from this chronological period, belonging to the three Portuguese glass *arcana* known up to date – five recipes from the *Marinha Grande arcanum*, five recipes from the *Fábrica das Gaivotas arcanum* and three recipes from the *Castro e Oliveira Guerra arcanum*.

In order to characterize the reproduced glasses, complementary analytical techniques were used, such as micro energy dispersive X-ray fluorescence, Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry, dilatometry, Vickers hardness, optical microscopy and UV-Vis absorbance spectroscopy.

The selected recipes were proven viable for reproduction and with good thermal properties to allow for the workability and creation of objects. Through the hardness tests it was concluded that the resulting glass allows for the application of decoration techniques such as engraving and cutting, which were widely used in Europe at the time in question. It was also proven that there is a similarity in terms of composition to some of the historical glasses displayed in Portuguese museums and attributed to a national production. Further discussion regards also the value of each *arcana* as an historical object.

The reproduction of these samples will allow for future accelerated ageing tests and the creation of conservation guidelines. The creation of a database with compositions of the chronological period in question could allow for future attributions of the historical glasses from unknown provenance to Portuguese industries.

Keywords :            Portugal  
                              Glass reproductions  
                              *Arcanum*  
                              18th-20th century  
                              Crystal lead glass  
                              Crystal potash-glass



# Índice

---

Resumo .....	ix
Abstract .....	xi
Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1 O Vidro de Cristal na Europa no século XVIII .....	1
1.2 Indústria vidreira em Portugal .....	2
1.3 Arcanos – livros de fábrica .....	3
1.3.1 Arcano da Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande .....	4
1.3.2 Arcano de Castro e Oliveira Guerra .....	5
1.3.3 Arcano da Fábrica de Vidros das Gaivotas, Lisboa .....	7
Capítulo 2 - Parte experimental .....	9
2.1 Estudo dos arcanos e seleção das receitas .....	9
2.2 Produção dos vidros .....	10
2.3 Caracterização dos vidros .....	10
Capítulo 3 - Resultados e discussão .....	15
3.1 Caracterização das propriedades químicas e físicas .....	16
3.1.1 Composição química .....	18
3.1.2 Dilatação térmica e viscosidade .....	19
3.1.3 Dureza .....	20
3.1.4 Cor .....	21
3.2 Evolução e comparação entre arcanos .....	26
3.3 Comparação com os objetos de vidros de museus portugueses .....	28
Capítulo 4 - Conclusões .....	31
Referências .....	33
Anexo I – Digitalização das receitas utilizadas .....	36
Anexo II – Receitas reproduzidas .....	38
Anexo III– Formulação dos produtos precursores segundo literatura utilizadas .....	39
Anexo IV– Programa de fusão utilizado .....	40
Anexo V– Procedimento experimental de produção dos cadinhos .....	40
Anexo VI - Levantamento das receitas de vidro de cristal nos arcanos .....	41
Anexo VII – Composições de vidros de cristal do séculos XVII-XVIII segundo a literatura .....	42
Anexo VIII – Condições de análise .....	44
Anexo IX – Resultados da quantificação .....	46
Anexo X– Espetros de calorimetria diferencial de varrimento e de dilatométrica .....	47
Anexo XI – Esquema dos diversos nomes da Fábrica da Marinha Grande .....	49





## Índice de figuras

---

<b>Figura 1.1</b> – Localização das vidrarias em Portugal nos séculos XVIII e XIX (Adaptado do livro de Vasco Valente <sup>(10)</sup> ).....	2
<b>Figura 1.2</b> – Esquema das fábricas onde João Augusto de Castro laborou.....	6
<b>Figura 1.3</b> – Esquema das fábricas onde Augusto de Oliveira Guerra laborou .....	6
<b>Figura 2.1</b> – Esquema da metodologia adotada no presente estudo.....	8
<b>Figura 2.2</b> – Curva típica de viscosidade em função da temperatura de um vidro sodo-cálcico (NIST Standard N°710) (Figura retirada de “Introduction to glass science and technology” pág 109) <sup>(28)</sup> .....	11
<b>Figura 3.1</b> – Espectro de espectroscopia de $\mu$ -Raman das inclusões dos vidros MG3 e FG4 e respetivo padrão RRUFF.....	15
<b>Figura 3.2</b> – Fotografia de MO em campo claro de um exemplo de uma boa indentação (cima) e de uma indentação que não permite a medição das diagonais deixadas pelo equipamento (baixo).....	18
<b>Figura 3.3</b> – Resultados dos ensaios de viscosidade. Amostras levadas ao forno até aos 1000 °C numa rampa de duas horas patamar de duas horas e com uma inclinação de 20°. (a) Amostras da Marinha Grande; (b) Amostras do Castro e Oliveira Guerra; (c) Amostra da Fábrica das Gaivotas.....	19
<b>Figura 3.4</b> – Espectros de absorvância UV-Vis dos vidros que apresentam uma tonalidade verde MG1, MG2, MG3, MG4, MG5, FG3 (normalizados à espessura de cada vidro).....	20
<b>Figura 3.5</b> – Espectros de absorvância UV-Vis dos vidros que apresentam uma tonalidade púrpura COG1.1, COG2, FG1, FG2.1 (normalizados à espessura de cada vidro).....	21
<b>Figura 3.6</b> – Espectros de absorvância UV-Vis dos vidros incolores COG3, FG4, FG5 (normalizados à espessura de cada vidro).....	22
<b>Figura 3.7</b> – Gráfico binário de comparação entre o PbO e o K <sub>2</sub> O	
MNAA-Museu Nacional de Arte Antiga; MNMC-Museu Nacional Machado de Castro; MV-Museu do Vidro; MNSR-Museu Nacional Soares dos Reis;.....	26



## Índice de tabelas

---

<b>Tabela 3.1:</b> Fotografias e descrição visual dos vidros reproduzidos após arrefecimento.....	14
<b>Tabela 3.2:</b> Tabela com os valores de dureza das amostras analisadas.....	18
<b>Tabela 3.3:</b> Tabela com valores teóricos em percentagem m/m % dos óxidos resultantes da transformação dos compostos empregues para fazer o vidro.....	19



## Abreviaturas

---

MG – Marinha Grande

FG – Fábrica das Gaivotas

COG – Castro e Oliveira Guerra

G.S. – Guilherme Stephens

$\mu$  – Micro

$\mu$ -EDXRF – Micro fluorescência de raios-X dispersiva de energias

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$\alpha_L$  – Coeficiente de expansão térmica

$T_d$  – Temperatura de amolecimento

HV – Dureza Vickers

CMOG – Corning Museum of Glass



## Capítulo 1 - Introdução

---

A história da evolução da produção de vidro, em particular das composições usadas a partir do século XVIII, não foi, até hoje objeto de um estudo sistemático. Diversas composições que surgiram no século XVIII tiveram por objetivo destronar as composições até lá utilizadas para a produção de objetos de luxo, em particular o vidro *crystallo*. Esta lacuna resulta no desconhecimento de composições características e específicas de cada país neste período. Porém, apesar desta lacuna de conhecimento sabe-se da existência de alguns cadernos de apontamentos pertencentes a vidreiros da época, em locais como as Ilhas Britânicas, os EUA e Portugal, entre outros, o que poderá ser um ponto de partida para o estudo desta cronologia.

Neste sentido, o objetivo principal do presente trabalho é analisar e refletir sobre a produção de vidro em Portugal a partir do século XVIII, através do estudo e reprodução de diversas receitas de vidro de cristal incolor deste período, compreendendo de que forma esta evoluiu, como é que se relacionou entre fábricas e comparar estes resultados com a produção no resto da Europa. Para tal, estarão em estudo os três arcanos conhecidos em Portugal, dois pertencentes a fábricas e um terceiro cuja atribuição foi feita a dois vidreiros. Deste modo, pretende-se possibilitar a comparação da composição química do vidro reproduzido segundo as receitas dos arcanos com as composições dos objetos de vidro existentes nos museus portugueses e que estão atribuídos a produção nacional.

### 1.1 O Vidro de Cristal na Europa no século XVIII

Contextualizando a origem do nome vidro de “cristal”, este deriva do nome *crystallo*, um tipo de vidro Veneziano que surgiu no século XV, numa tentativa de imitar o cristal de rocha (pedra frequentemente usada para fins de joalheria), privilegiando-se a sua transparência e completa descoloração <sup>(1)</sup>. Com o passar dos séculos, nomeadamente na segunda metade do século XVII, surgiram novos centros de produção de vidro na Europa, com a objetivo de imitar a riqueza do vidro produzido, até então, maioritariamente em Veneza <sup>(2)</sup>. Esta necessidade de se criarem novas composições de vidro resultou, no final do século XVII, no surgimento de duas novas composições inspiradas na qualidade do vidro *crystallo*: um vidro originário da Europa Central com uma matriz muito rica em potássio – Cristal da Boémia – e um vidro de matriz plúmbica – Cristal de Chumbo – originário das Ilhas Britânicas <sup>(2,3)</sup>.

Relativamente ao vidro produzido na Europa Central, na primeira metade do século XVIII, o vidro cristal potássico não era o único a circular no mercado na época. Havia três composições potássicas a serem utilizadas para produção de objetos de vidro: o vidro comum (*ordinary glass*), o vidro cálcico (*white chalk glass*) e o cristal potássico (*potassium crystal glass*) <sup>(4)</sup>. Uma das principais diferenças entre os três são as impurezas das matérias-primas utilizadas. O vidro

comum recorre a matérias-primas com grande número de impurezas, mas para obter o cristal potássico esta escolha já é específica, sendo utilizados seixos de quartzo, pedra calcária, salitre, arsénio e tartarato de potássio. A única diferença para o vidro cálcico é que este último não utiliza só salitre, mas também combinações desta com potassa, fazendo com que seja particularmente difícil distinguir entre ambos vidros por análises químicas <sup>(5)</sup>.

O cristal plúmbico originário das Ilhas Britânicas surgiu aproximadamente na mesma altura que o cristal potássico e, apesar de algumas tentativas iniciais mal-sucedidas (o vidro apresentava problemas de estabilidade química), através da introdução de PbO num teor máximo de 30% (m/m %), conseguiu-se finalmente obter um vidro estável e não demasiado dispendioso <sup>(6)</sup>.

Relativamente aos vidros produzidos em Portugal até à data, foram efetuados alguns estudos em fragmentos arqueológicos encontrados em território português e crê-se que a produção nacional seguisse as composições anteriormente referidas, sabendo-se da contratação de vidreiros estrangeiros, por exemplo alemães, britânicos, italianos, entre outros, para laborar em Portugal <sup>(2,7,8)</sup>.

## 1.2 Indústria vidreira em Portugal

O início da indústria vidreira portuguesa é algo difícil de precisar com exatidão, porém crê-se que tenha sido em finais do século XV que se verifica a primeira manufatura de larga escala de vidro em Portugal – a Fábrica do Covo, atual Oliveira de Azeméis <sup>(9,10)</sup>. Porém, tendo em conta os progressos industriais, há quem assuma o início da época industrial portuguesa com o aparecimento da Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande, em 1769, explorada mais à frente <sup>(11)</sup>. A maioria dos grandes vidreiros nacionais em algum momento passaram por esta fábrica e é simplesmente impossível falar da indústria portuguesa sem referir a Marinha Grande <sup>(11,12)</sup>. Mais tarde, em 1811, o alemão Silvério Taibner<sup>2</sup> funda a Fábrica de Vidros das Gaivotas em Lisboa, e, em 1821, surge a Fábrica da Vista Alegre, cuja vertente vidreira pouco floresceu. Neste período, existiam já diversas fábricas de vidro em Portugal (Figura 1.1) <sup>(10-12)</sup>.

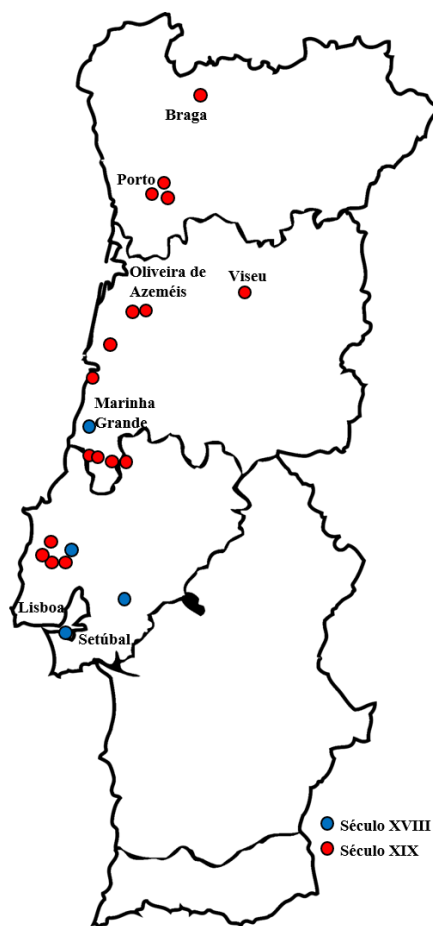


Figura 1.1 Localização das vidrarias em Portugal nos séculos XVIII e XIX (Adaptado do livro de Vasco Valente <sup>(10)</sup>).

<sup>2</sup> Este não será o nome de batismo do vidreiro, porém tal como aconteceu com vários vidreiros estrangeiros da época o seu nome sofreu uma tradução para português e desconhece-se até à data qual será o seu nome verdadeiro.



Segundo consta na literatura, Portugal possuía abundância de matérias-primas de qualidade (cuja função de cada uma será descrita mais à frente no Capítulo 3. De entre elas, destacam-se as areias na região de Rio Maior com um teor de sílica de 99,40%, os melhores calcários nas regiões de Leiria e Pero Pinheiro, a dolomite na região de Sesimbra, o feldspato na Beira Alta (Viseu e Mangualde), o arsénio, o carbonato e o sulfato de sódio, todos de produção nacional. Porém, os restantes componentes eram importados, como é o caso do Manganês de Piemonte (Itália), diversas vezes referido como ingrediente nas receitas da Marinha Grande <sup>(13)</sup>. O facto de se saber quais são os componentes de origem nacional, facilita na descoberta da composição exata dos mesmos como é o caso da areia da Barosa cuja composição química é conhecida (Anexo III) <sup>(14)</sup>.

### 1.3 Arcanos – livros de fábrica

Estas novas composições, a escolha das matérias-primas e todas as experiências dos vidreiros necessitaram de ser anotadas; porém, antes de definir o conceito de arcano é importante clarificar outros conceitos que são comumente referidos ao falar dos arcanos. O ato de anotar as receitas e experiências acerca de vidro é quase tão antigo quanto o próprio vidro <sup>(15)</sup>.

Sendo o vidro um material sintético fez com que fosse necessário registar todas tentativas, resultados e avanços conseguidos; porém, consoante a época em questão, o objetivo das anotações era diferente <sup>(12)</sup>. Estas anotações foram feitas, quer em formato de tratado, ou receituário, quer em formato de arcano. No caso dos tratados, temos o exemplo de *L'arte Vetraria* escrito por Antonio Neri, em 1612, que foi o primeiro dedicado exclusivamente à produção de vidro <sup>(15,16)</sup>. Trata-se de um conjunto de sete pequenos livros onde o autor compilou informação detalhada sobre o vidro, a produção de várias composições, obtenção de vidro colorido, etc., tendo como principal objetivo difundir o conhecimento da produção do vidro e promover a evolução do mesmo, partilhando as experiências e conquistas até à data <sup>(15)</sup>. A sua importância foi tanta que chegou a ser traduzido para diversas línguas, com comentários e ampliações do seu trabalho e usado como referência durante séculos <sup>(15)</sup>. Já os arcanos são frequentemente comparados a livros de culinária, uma vez que contêm receitas, experiências e comentários sobre produção de vidro, mas tal como o livro de culinária, é um objeto pessoal e não é feito com o intuito de partilhar informação <sup>(12,17)</sup>. Arcano, ou *arcanum* em latim, significa segredo e é o termo mais correto para referir os cadernos de apontamentos de uso pessoal onde habitualmente eram anotadas as composições e experiências de um determinado vidreiro, sem cuidado com a apresentação ou legibilidade alheia, sendo um documento que acompanhava o percurso profissional do autor <sup>(12)</sup>. A necessidade de criar tal objeto cheio de secretismo e exclusividade, totalmente oposto ao que era praticado até à época, deve-se ao facto de estarem a surgir, ao mesmo tempo e em todo o mundo, pequenas manufaturas a produzir vidro, logo o facto de cada vidreiro ter o seu caderno, as suas composições e as suas experiências, que só ele saberia interpretar, era sinónimo de

vantagem de mercado. É também de salientar o facto de existirem dezenas, se não centenas, de composições disponíveis e ser necessário registar as mesmas de modo a não se perderem <sup>(12)</sup>.

É importante então separar estes dois conceitos, ‘tratado’ e ‘arcano’, pois apesar de serem semelhantes no seu conteúdo, o seu objetivo é totalmente o oposto, o que não significa que o arcano tenha vindo substituir os tratados. Estes coexistiram, servindo os tratados de base para as receitas que os vidreiros criavam e anotavam nos seus cadernos pessoais ou arcanos.

Nos tópicos seguintes, serão contextualizados cada um dos três arcanos em estudo. Apenas para um deles se sabe a autoria com plena certeza, pois é o arcano que está publicado em formato de livro, e tem toda a contextualização e testemunhos a confirmar a sua autoria. Nos outros dois arcanos, coloca-se uma hipótese de quem serão os autores, sendo apenas fundamentado em rubricas existentes nos arcanos, no caso do arcano da Marinha Grande, e em leitura de bibliografia referente à fábrica, no caso da Fábrica das Gaivotas; ambos serão discutidos mais à frente.

### **1.3.1 Arcano da Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande**

Em 1719, surgiu na região de Coima uma manufatura de produção de vidro, mas a escassez de combustível tornou a produção insustentável. Por este motivo, foi transferida para a região da Marinha Grande, em 1748, e renomeada Fábrica de Vidros da Marinha Grande <sup>(18,19)</sup>. Com o irlandês John Beare como proprietário, os 20 anos de dificuldades desta fábrica resultaram no seu encerramento em 1767, embora dois anos mais tarde, a fábrica voltasse a entrar em laboração, agora sob administração do inglês William Stephens<sup>3</sup> <sup>(18)</sup>. Este impulsionou a fábrica de forma estonteante graças à ajuda económica do Marquês de Pombal, que, não só lhe concedeu um empréstimo sem encargos e sem prazo, mas também uma série de outras regalias de modo a tornar esta fábrica uma rival das restantes europeias, estando ao nível dos principais centros de produção de vidro europeus <sup>(9,19)</sup>. Após a morte de William Stephens, em 1803, a fábrica ficou sob administração do seu irmão John James Stephens que, apesar de ter enfrentado um período de algumas dificuldades (principalmente durante as invasões francesas em 1807), conseguiu manter a qualidade e desenvolvimento na produção <sup>(18,19)</sup>.

O período de decadência da fábrica veio então com a morte de John J. Stephens, em 1826, que deixou a fábrica entregue ao governo português que, não encontrando alguém com competência para exercer tal função, optou por arrendar a fábrica que assim permaneceu, desde 1827 até 1919, passando pela fábrica diversos técnicos e industriais, embora nenhum tivesse a visão e espírito de inovação dos irmãos Stephens. Após este período, a fábrica laborou em formato de fábrica-escola, encerrando portas em 1992 <sup>(9,18)</sup>. Desta fábrica, temos a digitalização de cinco pequenos cadernos

---

<sup>3</sup> Nome de batismo é William Stephens, porém como consequência da tradução para português este ficou conhecido como Guilherme Stephens. O mesmo sucedeu com o irmão que ficou conhecido como João Diogo Stephens, porém o seu nome de batismo é John James Stephens <sup>(14)</sup>.

de receitas do período entre 1793 e 1798. Destes cinco, um deles, escrito em 1793 e cuja autoria foi atribuída a William Stephens, (cadernos assinados com as iniciais ‘G.S.’ que se crê corresponderem a Guilherme Stephens), está totalmente transcrito para formato digital por Filipa Lopes, no âmbito de um projeto de investigação sobre a Fábrica da Marinha Grande, tendo sido algumas receitas estudadas e reproduzidas e realizados alguns estudos preliminares de caracterização de achados arqueológicos da Fábrica levados a cabo na unidade de investigação VICARTE, onde a presente dissertação está também a ser desenvolvida <sup>(7,20-23)</sup>. Outro dos cinco arcanos aparenta ser igualmente de William Stephens (por análise comparativa da caligrafia, mas que já não contem assinatura), e os restantes três cadernos, apesar de até à data terem sido vistos como um só, crê-se que sejam de outros dois autores distintos. Dois destes três cadernos apresentam, logo no início, um pequeno texto com informações do autor das receitas. No primeiro, lê-se “Caderno das composições de Igualdo Pauletta (..)” e, no interior, encontra-se a informação de que as mesmas foram feitas em 1798. No segundo caderno, encontra-se a informação “Composição feita por Pauletta (...)” e, ao longo das receitas, é indicada a data em que foram feitos os vidros.

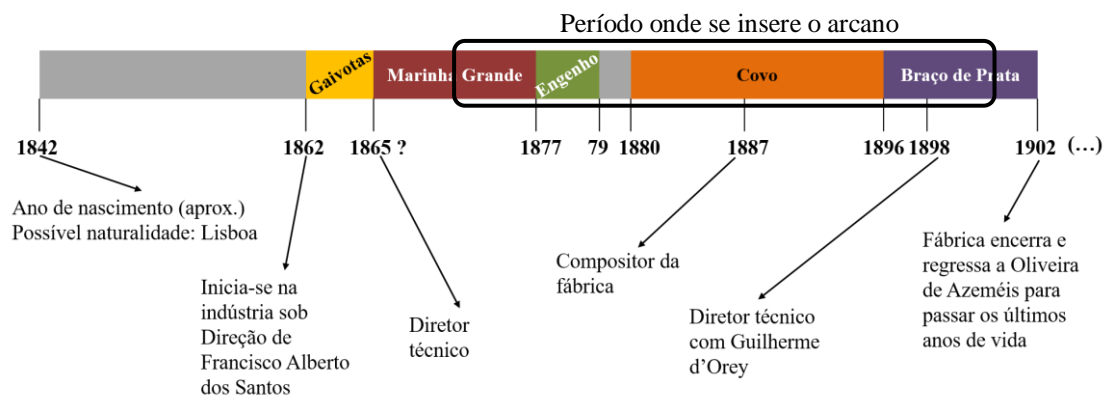
### **1.3.2 Arcano de Castro e Oliveira Guerra**

O “*Arcanum*” de João Augusto de Castro e Augusto de Oliveira Guerra é o único arcano sobre vidro até a data publicado em Portugal e insere-se no período entre 1875 e 1925, tratando-se do receituário do vidreiro João Augusto de Castro, desde 1875 até 1900, que, mais tarde, foi comprado e continuado por Augusto de Oliveira Guerra, de 1900 até 1925. Atualmente, o original está em depósito no Arquivo Nacional Torre do Tombo – Arquivo Distrital de Leiria e a sua consulta está restrita à versão em microfilme por questões de conservação do documento. A divulgação deste documento esteve a cargo de José Pedro Barosa que fez a publicação integral deste arcano num número dos Estudos e Documentos do Museu Santos Barosa, acrescentando-lhe, ainda, um rico prefácio de contextualização, motivando os donos de outros documentos do género a preservar os mesmos e a disponibilizá-los aos investigadores <sup>(12)</sup>.

João Augusto de Castro foi o primeiro proprietário deste arcano. Segundo José Pedro Barosa, desconhece-se com certeza a origem de Augusto de Castro na indústria vidreira e se este possuía até formação na área, embora se creia que aos 20 anos, em 1862, tenha iniciado a sua atividade como aprendiz de vidreiro na Fábrica das Gaivotas, sob direção de Francisco Alberto dos Santos. A partir desse período, ficou sempre encarregue de funções importantes, como as de diretor técnico/compositor<sup>4</sup> em diversas fábricas, tal como representado na figura 1.2 <sup>(12)</sup>.

---

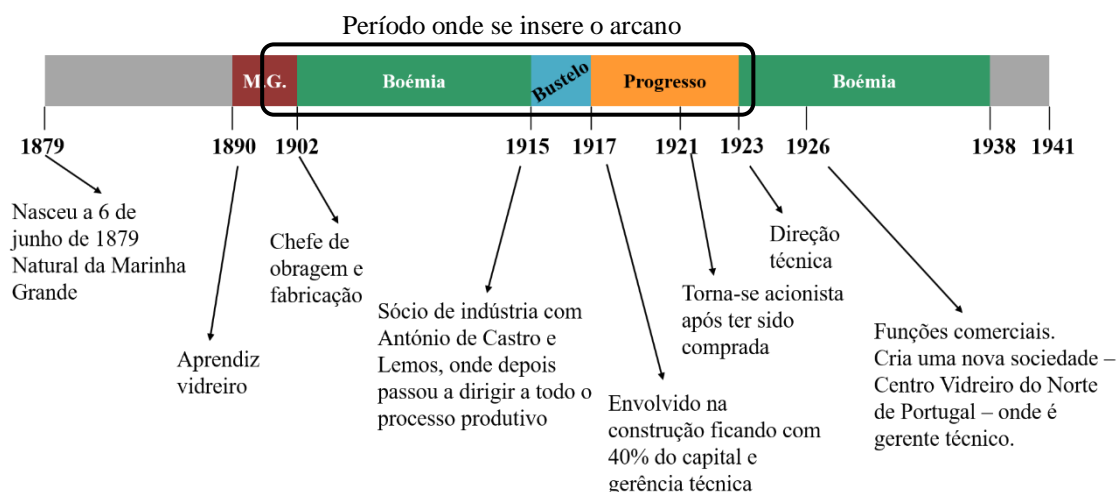
<sup>4</sup> Por diretor técnico/compositor nesta altura entende-se como o responsável pela definição e controle da mistura da composição dos vidros, relacionando as composições com as propriedades esperadas, incluindo a cor, para cada vidro atendendo os fornos e potes necessários para fusão e matérias-primas. É também o responsável pela construção e manutenção dos fornos, tendo de saber a composição dos barros e outros materiais refratários para o forno e potes, de modo a correlacionar a melhor eficácia e durabilidade possível destes <sup>(12)</sup>.



**Figura 1.2** Esquema das fábricas onde João Augusto de Castro laborou.

Quanto a Augusto de Oliveira Guerra (segundo autor do arcano), sabe-se que é natural da Marinha Grande, filho de um operário da Nacional Fábrica de Vidro da Marinha Grande<sup>5</sup>, tendo começado a trabalhar nesta fábrica como aprendiz de vidreiro, aos 11 anos <sup>(12)</sup>.

Uma vez que demonstrou desde cedo um grande talento nesta área, Francisco de Abreu e Sousa, um cidadão marinhense que iniciou a sua carreira como vidreiro na Fábrica do Covo e, desde então, laborou e inaugurou diversas fábricas, convidou Augusto de Oliveira Guerra para assumir funções de chefe de obragem e chefe de fabricação<sup>6</sup> na fábrica A Boémia em Oliveira de Azeméis, em 1902, quando Oliveira Guerra tinha 23 anos. Nesta data, já tinha na sua posse o arcano de Augusto de Castro e os conhecimentos lá presentes foram, sem dúvida, bem empregues, comprovado por este cargo de relevância no que chegou a ser o segundo centro vidreiro português mais importante, da primeira metade do século XX. Desde então, foram diversas as fábricas e os cargos importantes que teve na indústria vidreira tal como representado na figura 1.3.



**Figura 1.3** Esquema das fábricas onde Augusto de Oliveira Guerra laborou.

<sup>5</sup> Os nomes da fábrica vão mudando ao longo do tempo. Consultar anexo XI.

<sup>6</sup> Por chefe de obragem pensa-se ser o responsável pela equipa que trabalha o vidro enquanto este ainda está incandescente. Já o chefe de fabricação poderá quem decide o que se produz na fábrica não envolvendo necessariamente a escolha da composição já que isso é função do diretor técnico/compositor.

### 1.3.3 Arcano da Fábrica de Vidros das Gaivotas, Lisboa

Relativamente ao arcano da Fábrica de Vidros das Gaivotas, a informação que se tem é bastante limitada. Sabe-se que a fábrica foi fundada em 1811 por Silvério Taibner, um mestre vidreiro alemão morador na Marinha Grande <sup>(12)</sup>. A fábrica situava-se na Freguesia da Misericórdia (Lisboa), na Rua das Gaivotas nº12, e em termos da história desta, até 1934, sabe-se muito pouco. É conhecido que teve vários proprietários durante esse período, como Manuel Joaquim Afonso, Francisco Alberto dos Santos, João Miguel Pereira, Jacinto José de Oliveira e Tomás José de Oliveira que foi o grande impulsionador da fábrica em 1870 <sup>(24)</sup>. Mais tarde, em 1934, teve como proprietário um grupo arrendatário constituído por Dr. Júlio May de Oliveira, José Antunes de Oliveira, António dos Santos Guia Gameiro e Santos, e a empresa Tavares, Pinto & Abreu Lda. <sup>(24)</sup>. No início do ano de 1938 é formada uma nova sociedade que nomeia como diretor técnico o sócio engenheiro Francisco António Rodrigues, um experiente técnico vidreiro que remodelara e aperfeiçoara a Fábrica Nova da Marinha Grande e que tornou a mesma como a melhor fábrica portuguesa de artigos para iluminação em opala e de frascaria, sendo então considerado um dos melhores técnicos vidreiros que trabalhou na Marinha Grande introduzindo novas cores. Chegou a ser diretor da Escola Industrial Guilherme Stephens <sup>(24)</sup>. A cronologia em que Francisco António Rodrigues laborou na fábrica coincide com a cronologia atribuída ao arcano, tal como as expressões usadas pelo autor referido anteriormente para descrever as novas cores introduzidas por Francisco Rodrigues, coincidem com expressões escritas no arcano, o que poderá indicar que Francisco António Rodrigues será o possível autor do arcano.

A Fábrica de Vidros das Gaivotas em termos técnicos, possuía um forno circular de cinco potes e uma máquina a vapor de quatro cavalos <sup>(10)</sup>. Esta fábrica ficou conhecida por produzir vidro liso, lapidado, gravado e moldado, garrafas de diversas tipologias (exceto pretas) e frascos de drogarias <sup>(10)</sup>. Estes objetos, maioritariamente de uso quotidiano, circulavam em Portugal, porém até à data só se conhece um estudo pontual realizado pela autora sobre um conjunto de vidro desta fábrica de uma cronologia mais tardia, posterior a 1975, mas desconhece-se quais são os objetos mais fabricados, o vidro mais utilizado, ou a tecnologia presente na fábrica na cronologia do arcano, compreendida entre 1935 e 1975<sup>7</sup> <sup>(25)</sup>.

Desta fábrica tem-se o conhecimento da existência de três documentos: um catálogo da fábrica (1955), disponível na biblioteca do *Corning Museum of Glass Rakow Library* e também referido no site de uma leiloeira nacional e que fornece informações relativamente aos formatos dos contentores de vidro que fabricavam e respetivos preços; um catálogo de artigos de iluminação apenas referido no site da leiloeira e o arcano do período compreendido entre 1935 e 1975 de

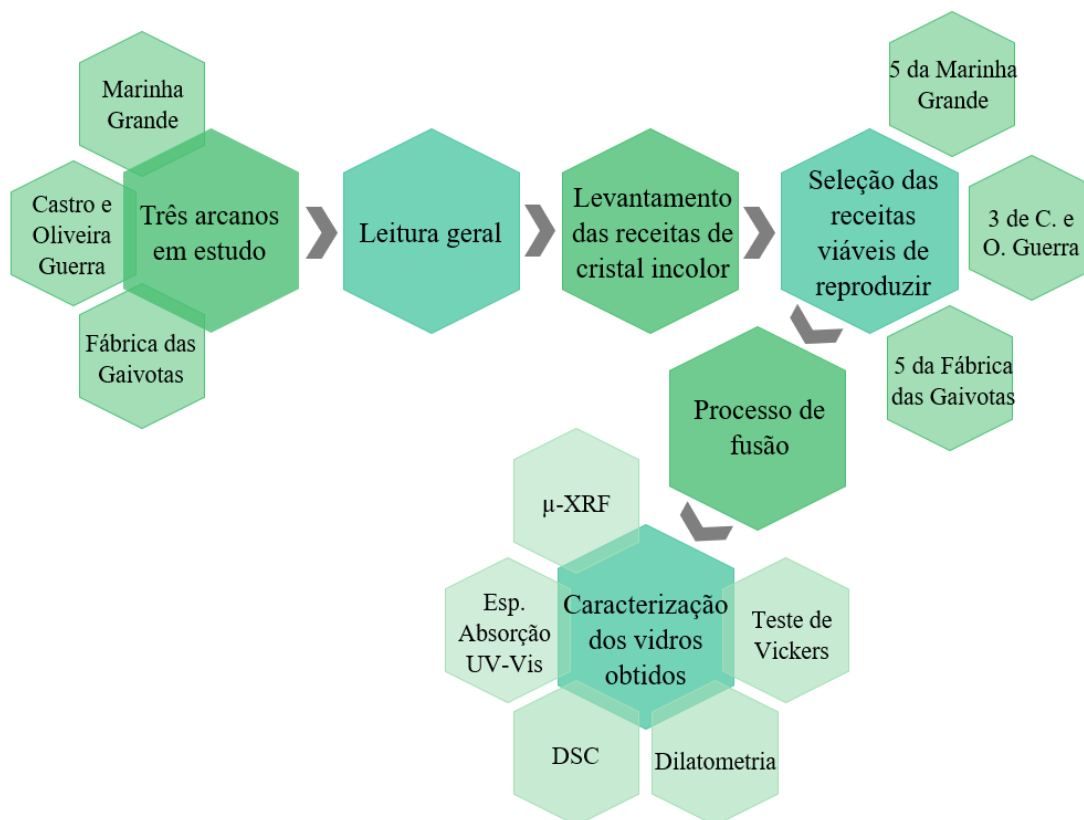
---

<sup>7</sup> Datação baseada apenas nas datas inscritas nas receitas. O arcano poderá conter receitas de período anterior e estas terem continuado a ser utilizadas após 1975, última receita datada do caderno.

autoria desconhecida (uma vez que não apresenta qualquer assinatura) cuja digitalização se encontra na posse do Professor Doutor António Pires de Matos e que é tratado neste estudo <sup>(26)</sup>.

## Capítulo 2 - Parte experimental

De modo a alcançar os objetivos propostos foi seguida a seguinte metodologia, esquematizada na figura 2.1.



**Figura 2.1** Esquema da metodologia adotada no presente estudo.

### 2.1 Estudo dos arcanos e seleção das receitas

Através da análise de estudos efetuados a objetos de vidro datados do século XVIII, compreendeu-se que as composições de vidro mais utilizadas para produção de peças de qualidade nesta época seriam o vidro de cristal plúmbico e o vidro de cristal potássico, ambos extremamente puros. Tal como referido no capítulo 1, secção 1.1, as composições mais luxuosas da época seriam estas, pois permitiam obter um vidro extremamente incolor de elevada qualidade, apto para gravação e lapidação e, portanto, apto para ser usado na produção de peças importantes e valiosas. Não se conhecem estudos a objetos de cronologias mais próximas à época dos arcanos, tal como já foi referido; contudo, sabe-se que os vidros cristal de chumbo e cristal da Boémia foram, até ao século XX, comercializados. Provavelmente, há uma continuidade entre estas composições e as do século XVIII. Deste modo, a pesquisa incidiu na localização de todas as receitas de vidro incolor, denominado como cristal nos arcanos. Estas poderiam ser encontradas com diferentes denominações como Vidro de Cristal, Vidro de Som ou Vidro para lapidar, entre outras.

A etapa seguinte foi verificar a legibilidade das receitas, uma vez que se trata de documentos manuscritos, riscados, corrigidos, deteriorados e, portanto, a sua legibilidade está comprometida para muitas das receitas.

Finalmente, interpretaram-se as receitas e avaliou-se a viabilidade da sua reprodução sendo que a sua legibilidade não é o único fator a ter em atenção. Exemplifica-se aqui o caso das receitas que têm ‘vidro’ ou ‘casco’ como ingrediente, pois, apesar de se compreender perfeitamente o que está escrito, não se sabe a composição desse mesmo vidro precursor o que compromete a viabilidade de uma reprodução mais aproximada da receita. No Anexo VI, encontram-se todas as receitas de cristal viáveis que se identificaram ao longo dos três arcanos.

## **2.2 Produção dos vidros**

A produção dos vidros iniciou-se pela conversão das matérias-primas para reagentes de laboratório, prestando especial atenção à recriação das matérias-primas originais, ou seja, quando a receita referia a utilização de seixo, ou quartzo, apenas se utilizou  $\text{SiO}_2$ , mas quando a receita referia areia, recorreu-se a uma mistura de  $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10:0,8) de modo a replicar a areia da Barosa, cujo motivo da sua utilização foi discutido no capítulo 1, secção 1.2 <sup>(14)</sup>. Relativamente aos ingredientes ‘Universal’ e ‘Zafre’, utilizaram-se as misturas previamente definidas pelos autores dos arcanos e de outros receituários de vidro (formulação e reprodução no Anexo III).

Relativamente ao processo de preparação de cada vidro, os compostos originais foram convertidos para reagentes de laboratório e recalculados para obter 40g de matéria-prima. Todos os reagentes e misturas de cada receita foram pesados para pequenos recipientes de plástico e levados a homogeneizar numa turbula durante aproximadamente duas horas. Após esse período, a mistura foi vertida em cadinhos de alumina (processo de preparação dos cadinhos encontra-se no Anexo V). O programa de fusão utilizado encontra-se no Anexo IV e foi escolhido tendo em conta a presença de carbonatos, nitratos e cálculos da percentagem de sílica em cada vidro.

Concluído o processo de fusão, os cadinhos foram deixados no forno para permitir um arrefecimento gradual como um processo de recozimento de modo a dissipar o máximo possível as tensões resultantes do processo de fusão.

## **2.3 Caracterização dos vidros**

As condições de análise das seguintes técnicas estão descritas no Anexo VIII.

As análises utilizadas aos vidros reproduzidos tiveram o objetivo de caracterizar os mesmos de forma complementar. A micro fluorescência de raios-X dispersiva de energias ( $\mu$ -EDXRF) teve como principal objetivo a realização de uma análise semi-quantitativa, recorrendo ao programa WinAxil, de modo a conhecer a composição química dos vidros reproduzidos e a compreender a quantidade de compostos volatilizados aquando o processo de fusão. No entanto, esta técnica tem como limitação a não deteção de todos os compostos com  $Z > 11$ , inclusive; logo, os resultados



têm sempre um erro associado. Outro proveito da realização desta análise é a comparação com as análises aos objetos de vidros que se encontram em museus nacionais <sup>(27)</sup>. A espectroscopia de absorvância de UV-Vis fornece a informação relativa à ação dos colorantes/descolorantes adicionados nos vidros e de que forma estes são detetáveis, apesar das pequenas quantidades requeridas. Todos os espectros foram normalizados segundo a espessura do vidro de modo a ser comparável a intensidade das bandas com a intensidade de cor observada.

Para a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi necessário realizar amostragem, consistindo no corte de um fragmento de cada vidro que foi de seguida polido de acordo com as dimensões do cadinho de platina do aparelho, com um peso mínimo de 0,100 g. Esta técnica permitiu determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada vidro, de modo a discutir a reprodutibilidade das receitas e se estas foram pensadas, tendo em conta a percentagem de componentes que volatilizam na fusão. Para a dilatométrica foi necessária nova preparação de amostra, sob a forma de pequenos paralelepípedos com dimensões aproximadas de 2,5 cm de comprimento e 0,5 cm de largura.

O DSC é uma técnica que fornece dados qualitativos e quantitativos dos processos endotérmicos e exotérmicos dos materiais, ou seja, analisa o fluxo de energia calorífica associado a transições de fase em função da temperatura <sup>(28)</sup>. Este facto está diretamente ligado às alterações de propriedades físicas e/ou químicas, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que foi o valor medido nas amostras em questão <sup>(28)</sup>. Através da dilatométrica, pode obter-se também outro valor de temperatura de transição vítrea, que, no entanto, pode variar, não só devido ao erro humano associado ao cálculo, mas também pelo facto das duas técnicas utilizarem tempos de aquecimento diferentes, o que influencia no resultado final <sup>(28,34)</sup>.

A dilatométrica está diretamente ligada às variações que ocorrem na amostra, em termos de comprimento, em função da temperatura, fornecendo o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_L$ ) num determinado intervalo de temperaturas.

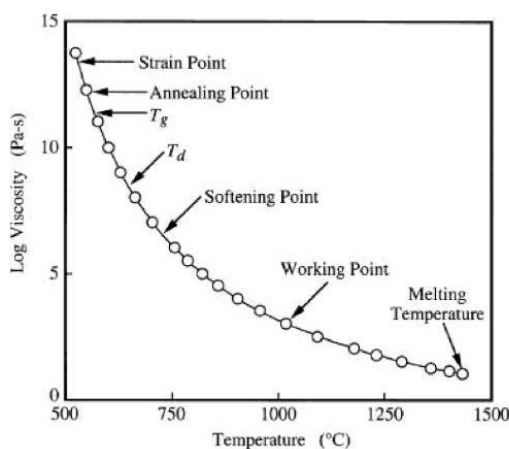
O coeficiente de expansão térmico é calculado pelo software do equipamento de forma automática através da seguinte equação <sup>(28)</sup>:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left( \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$$

$L$  – Comprimento da amostra  
 $\Delta L$  – Diferença do comprimento final e comprimento inicial  
 $\Delta T$  – Diferença da temperatura final e temperatura inicial

O coeficiente de expansão térmico que será discutido compreende-se no intervalo de temperatura entre os 200 e os 380° C, onde a dilatação do vidro se manteve linear em todas as amostras. A

dilatometria permite também obter a temperatura de amolecimento (*softening temperature*) –  $T_d$  – que fornece uma noção do início do intervalo de trabalhabilidade do vidro (*working range*)<sup>(28)</sup>.



**Figura 2.2** Curva típica de viscosidade em função da temperatura de um vidro sodo-cálcico (NIST Standard N° 710) (Figura retirada de “Introduction to glass science and technology” pág. 109)<sup>(28)</sup>

O teste de dureza Vickers teve como objetivo medir a dureza dos vidros reproduzidos e compreender se estes permitem lapidar e gravar como é esperado nos vidros chamados de cristal. É de salientar que aplicação desta técnica apenas resultou nos vidros dos arcanos da Marinha Grande e de Castro e Oliveira Guerra. Todos os vidros do arcano das Gaivotas fraturaram e fissuraram aquando a medição e, portanto, não foi possível retirar dados destas medições.

A dureza está diretamente relacionada à capacidade de resistência à deformação de um material sobre pressão e pode ser calculada pela seguinte equação<sup>(29)</sup>:

$$HV = \frac{1,854 M}{d^2}$$

**HV** – Dureza Vickers  
**M** – Carga utilizada (kg)  
**d** – Média das diagonais (mm)

Após os testes de Vickers, os vidros foram observados no microscópio ótico (MO), de modo a observar as marcas de indentação do teste anterior. O objetivo era o de comparar as marcas cuja medição dos parâmetros não foi possível realizar, mas as imagens foram consideradas não fiáveis, uma vez que foram tiradas alguns dias após a medição. A existência de diversos defeitos na superfície levou à incerteza de se estar a observar a marca certa. Por outro lado, a marca pode ter auxiliado a dissipar tensões internas logo, a morfologia já não era a mesma em relação ao momento imediatamente após a medição.

Uma vez que dois dos vidros reproduzidos apresentavam pequenos cristais brancos nas áreas próximas ao cadinho, foi utilizada a técnica de espectroscopia  $\mu$ -Raman para analisar esses cristais e descobrir a sua origem. Finalmente, a análise mais adequada a um vidro de modo a caracterizar as suas propriedades térmicas, é a medição da viscosidade dos fluídos com um viscosímetro. Contudo, tendo em conta que para um vidro atingir um estado viscoso são necessárias

temperaturas muito elevadas, é difícil encontrar aparelhos com as características adequadas, dada a sua raridade. As alternativas a este tipo de análise utilizadas foram o DSC e a dilatométrica, embora se tenha concluído que a realização de um ensaio prático, de certo modo semelhante ao que se faz a nível da indústria, fosse também um acréscimo valioso. O ensaio consistiu em levar ao forno um suporte cerâmico não vidrado com um fragmento de 1g de cada vidro sob uma inclinação de 20° e observar qual o vidro mais fluido a uma mesma temperatura.



### Capítulo 3 - Resultados e discussão

---

Um dos desafios deste estudo centrou-se na descodificação dos arcanos, na compreensão da caligrafia manuscrita e das terminologias empregues. Trata-se de documentos de uso pessoal, escritos à mão e na sua maioria com pouco cuidado. Na cronologia onde estes arcanos se inserem, a gíria utilizada na indústria vidreira difere bastante da usada nos últimos anos<sup>8</sup> e até mesmo naquela época difere de fábrica para fábrica.

A caligrafia e desorganização da escrita também dificultou esta parte inicial de conversão das anotações para protocolos de laboratório reprodutíveis, pois muitas das vezes as anotações estavam riscadas, corrigidas, possuíam nomes de misturas próprias a cada fábrica, cuja composição só era relevada noutra página do arcano, ou nem era revelada de todo. Esta ocultação de certas composições pode ser consequência de dois fatores: estes termos e composições eram tão comuns e típicos para a época, ou dentro da fábrica, que o autor considerava não ser necessário escrevê-los, ora porque eram já um dado intrínseco ao processo de produção, ora pelo facto de quererem que essas mesmas misturas fossem mantidas em segredo, tornando as receitas indecifráveis por pessoas externas à fábrica em questão e, assim, beneficiarem de uma vantagem de mercado. Mais um fator a ter em conta neste estudo é a procedência das matérias-primas utilizadas nas diferentes fábricas porque diversas receitas referirem a matéria-prima e a região de onde esta foi importada (por exemplo, manganês de Piemonte). Esta preferência geográfica pode advir do facto das matérias-primas de determinadas regiões serem mais puras ou conterem contaminações características e benéficas para o propósito. A utilização de matérias-primas na vez de reagentes iria resultar numo risco das receitas não resultarem e serem consideradas erroneamente como inviáveis, quando, na verdade, apenas se tratava de uma matéria-prima de origem errada, logo com composição diferente. Neste caso, devido á ausencia de análises químicos das materias primas originais, optou-se por utilizar reagentes de laboratório para as reproduções, ou seja, utilizou-se óxido de cálcio (CaO) em vez de pedra calcária, por exemplo.

Antes de iniciar a discussão sobre a reprodução dos vidros, proceder-se-á à explicação da função de cada um dos reagentes utilizados, de modo a ser mais fácil compreender de que modo é que cada um irá influenciar as propriedades dos vidros.

Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma região de comportamento de transição vítrea<sup>(28)</sup>. É constituído por cinco tipos de componentes: formadores de rede, fundentes, estabilizadores, colorantes/descolorantes e afinantes. Os formadores de rede são os constituintes da estrutura principal do vidro, atribuindo-lhes assim o seu nome genérico (vidro silicatado, plúmbico,

---

<sup>8</sup> O que se comprovou pelo facto de em algumas das situações termos contactado um antigo vidreiro da Marinha Grande e nem mesmo o próprio nos conseguiu elucidar destas terminologias tão próprias.


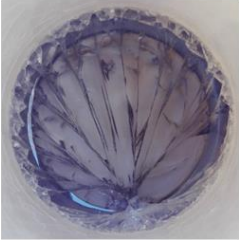











borossilicatado, fosfatado, etc.) e determinando as suas propriedades (por exemplo, os formadores de rede,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ )<sup>(28,30)</sup>. A sílica é o óxido mais habitual para produzir vidro, mas é demasiado dispendioso, uma vez que necessita de uma temperatura de fusão superior a  $2000^\circ\text{C}$ . Como solução adicionaram-se fundentes para baixar a temperatura de fusão até aos limites práticos a nível industrial, um máximo de  $1600^\circ\text{C}$ <sup>(28)</sup>. Estes fundentes irão quebrar as ligações Si-O-Si, formando ligações terminais (Si-O-X, X: Na, K...) e, conseqüentemente, baixar o ponto de fusão, tornando o custo de produção mais baixo<sup>(28)</sup>. Alguns exemplos de óxidos fundentes são o  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ; no entanto, o excesso de fundente na composição de um vidro também é prejudicial, pois faz com que este seja pouco estável quimicamente, deteriorando mais rapidamente. Este problema foi solucionado adicionando um óxido estabilizador à composição, geralmente óxidos alcalinos de transição em que a dupla carga permite que se una a dois oxigénios não ligantes, restabelecendo a coesão da estrutura e compensando o efeito negativo dos iões alcalinos. Estes estabilizadores podem ser, por exemplo, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ <sup>(28,30)</sup>. O óxido de chumbo é frequentemente adicionado como fundente, mas a sua utilização influencia a estrutura do vidro, funcionando também como formador e estabilizador de rede<sup>(28,30)</sup>.

Outro tipo de componentes que não afetam a estrutura do vidro são os colorantes/descolorantes e os afinantes. Os colorantes são óxidos de metais de transição ou óxidos de terras raras que agem na cor final do vidro. Quando estes são utilizados para contrariar o efeito de outro colorante presente na composição do vidro, são chamados de descolorantes<sup>(28,30)</sup>. Finalmente, os afinantes têm função de facilitar a eliminação das bolhas conseqüentes da fusão. Alguns dos mais usados são os sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , por exemplo), os óxidos ( $\text{As}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , por exemplo), juntamente com os nitratos ( $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KNO}_3$ , por exemplo). No Anexo III, tabela III.2, encontram-se todos os compostos usados nos vidros e respetiva função.

### **3.1 Caracterização das propriedades químicas e físicas**

Na tabela 3.1, é apresentada a descrição visual de todos os vidros reproduzidos após arrefecimento. Sofreram todos o mesmo tratamento térmico, porém, como se pode verificar, alguns fraturam na sua totalidade, apesar de não ter ocorrido nenhum choque térmico. É de referir também que todos os vidros são receitas que fazem referência a vidros incolores, apesar da maior parte apresentar uma tonalidade adjacente. Isto deve-se ao facto de os vidros estarem a ser observados em blocos de grande espessura o que faz com que a cor esteja concentrada, porém, se soprado, sabe-se que este tom irá ficar muito ténue, podendo o vidro ser considerado incolor.

**Tabela 3.1:** Fotografia e descrição visual dos vidros reproduzidos após arrefecimento

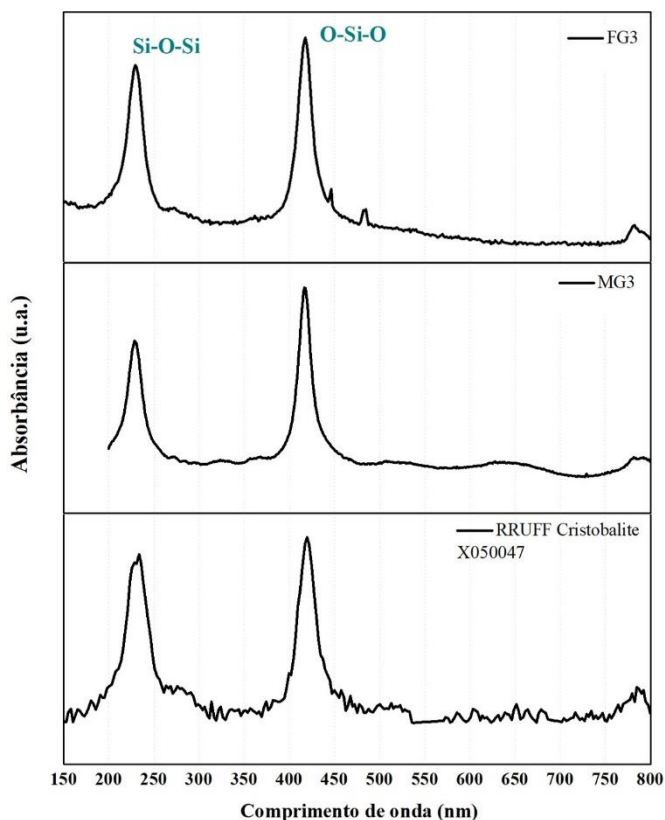
Arcano da Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande		Arcano da Fábrica de Vidros das Gaivotas			
	<p><b>MG1</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Verde</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com algumas bolhas de pequena dimensão e fratura na extremidade junto ao cadinho.</p>		<p><b>FG1</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Roxo</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com bastantes fraturas e fissuras na totalidade do vidro.</p>		<p><b>COG1.1</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Púrpura</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com bastantes fraturas na totalidade do vidro.</p>
	<p><b>MG2</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Verde azulado</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo e com bastantes bolhas de pequenas dimensões.</p>		<p><b>FG2.1</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Roxo</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com bastantes fraturas e fissuras na totalidade do vidro.</p>		<p><b>COG2</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Roxo</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com bastantes fraturas e fissuras na totalidade do vidro.</p>
	<p><b>MG3</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Verde amarelado</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com inclusões no rebordo junto ao cadinho e fratura na extremidade junto ao cadinho.</p>		<p><b>FG3</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Verde</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com fraturas nas extremidades junto ao cadinho.</p>		<p><b>COG3</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Incolor</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com bastantes fraturas na totalidade do vidro.</p>
	<p><b>MG4</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Verde</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com bastantes bolhas de pequena dimensão e fratura na extremidade junto ao cadinho.</p>		<p><b>FG4</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Incolor</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo e com inclusões no rebordo junto ao cadinho e na parte inferior que esteve em contacto com o mesmo.</p>		
	<p><b>MG5</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Verde azulado</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com fraturas nas extremidades junto cadinho</p>		<p><b>FG5</b></p> <p><u>Tonalidade:</u> Incolor</p> <p><u>Aspetto visual:</u> Vidro homogéneo com fraturas e fissuras na totalidade do vidro.</p>		

### 3.1.1 Composição química

Através das análises de  $\mu$ -EDXRF, foi possível caracterizar a composição final dos vidros e concluir que, na sua maioria, são vidros de chumbo, ou de cristal plúmbico, como era típico nas Ilhas Britânicas (para composições típicas ver Anexo VII), com teores entre os 12 % e 36 % (m/m %) de PbO. Encontram-se apenas duas exceções no arcano de Castro e Oliveira Guerra para os vidros reproduzidos, COG1.1 e COG3, onde se obtiveram dois vidros semelhantes às composições dos vidros de cristal potássico produzido na zona da Boémia, com um teor de óxido de chumbo a rondar os 6 % (m/m %) e um teor de óxido de potássio cerca dos 24 % (m/m %). Comparando com a literatura, os poucos estudos que existem sobre achados arqueológicos de proveniência portuguesa, são vidros da Fábrica de Coima (século XVIII), que mesmo não sendo da mesma cronologia em estudo, são o mais aproximado a esta e estão de acordo com as composições reproduzidas, o que indica a viabilidade das receitas e uma provável continuidade das composições <sup>(7,31)</sup>.

Tal como observado na Tabela 3.1, dois dos vidros reproduzidos, MG3 e FG4, apresentam inclusões. Estas poderiam ter diversas origens, tais como ser particulado do forno que se tenha libertado aquando a fusão, ou infundidos resultantes de uma temperatura de fusão demasiado baixa ou, ainda, cristais de sílica. De modo a verificar a sua origem, foi realizada uma análise de espectroscopia  $\mu$ -Raman aos dois vidros, comprovando que se trata de cristobalite, uma fase cristalina de SiO<sub>2</sub> (Figura 3.1). Isto indica que ocorreu uma cristalização nos vidros, ora provocada por uma temperatura de fusão demasiado baixa, ora pelo arrefecimento demasiado lento que permitiu a reorganização molecular. Dois dos seus picos mais característicos encontram-se aos 230 nm e aos 480 nm e correspondem às ligações de Si-O-Si e O-Si-O, respetivamente <sup>(32,33)</sup>.

Iniciando a discussão relativamente aos vidros reproduzidos, um dos primeiros objetivos foi analisar a composição de cada um deles após a fusão e teorizar se a composição inicial já teria em



**Figura 3.1** Espectro de espectroscopia  $\mu$ -Raman das inclusões dos vidros MG3 e FG4 e respetivo padrão RRUFF



conta os reagentes que volatilizam. Este processo foi feito através da quantificação da composição final pela análise das amostras por  $\mu$ -EDXRF, sendo que esses dados foram comparados com o cálculo teórico do que seria esperado volatilizar, de modo a perceber se os compostos estariam a volatilizar mais do que o espectável. Deste modo, caso fosse necessário, seria possível ajustar o processo de fusão dos vidros. Tal como se pode observar no Anexo IX, os valores teóricos e os valores da quantificação são bastante semelhantes, com apenas algumas exceções. Essas exceções são consequência da técnica utilizada na análise dos vidros reproduzidos, uma vez que o  $\mu$ -EDXRF possui a limitação de não detetar todos os compostos com  $Z < 12$ , inclusive fazendo com que a percentagem de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$  e  $\text{MgO}$  não seja quantificada e seja, então, distribuída pelos restantes elementos, quando são normalizados a 100% da totalidade dos componentes. Desta forma, daqui em diante, com exceção das comparações dos vidros históricos, serão sempre usados os valores teóricos pela sua aproximação ao valor real da reprodução e ter-se-ão em conta todos os elementos presentes na composição.

Analisando os valores teóricos da composição dos vidros (Anexo IX), estes parecem indicar que os vidreiros tinham consciência da quantidade de compostos que volatilizavam durante o processo industrial e criavam as receitas com alguns dos reagentes em excesso, para obterem vidros com as composições e características que desejavam.

Com o objetivo de verificar se o vidro obtido permite ser trabalhado, não só no seu estado sólido através de lapidação e gravação, mas também ser moldado enquanto quente, foi necessário recorrer às DSC, dilatométrica e finalmente um ensaio experimental para ter uma noção da viscosidade dos vidros reproduzidos.

### 3.1.2 Dilatação térmica e viscosidade

Os treze vidros analisados possuem temperaturas  $T_g$  DSC no intervalo dos  $452,7^\circ$  aos  $589,0^\circ$  C (Tabela 3.3), temperaturas essas relativamente baixas, indicando que os vidros deverão ser fáceis de trabalhar. Analisando fábrica a fábrica e iniciando pelos vidros da Marinha Grande, estes mantêm-se coerentes em termos dos quatro valores medidos ( $T_g$  DSC,  $T_g$  dilatométrica,  $\alpha_L$  e  $T_d$ ), ou seja, a amostra que tem uma maior  $T_g$  é também a que tem uma maior  $T_d$  e um menor  $\alpha_L$ , para a maioria dos vidros. O vidro MG5 é o que possui uma temperatura mais baixa, ( $T_g$  e  $T_d$ ) logo é o que permite um melhor manuseamento do mesmo enquanto fluido, uma vez que não é necessário reaquecê-lo tantas vezes, facilitando assim o trabalho do vidreiro. Esta conclusão é retirada excluindo o valor de  $\alpha_L$ , uma vez que na teoria e tal como se verifica nos restantes vidros, o valor mais elevado deve ser diretamente proporcional ao vidro com menor  $T_g$ , embora neste caso não se verifique o que pode ser consequência de uma má preparação da amostra para análise. O menor valor de  $T_g$  da série da Marinha Grande é também comprovado pelo ensaio de viscosidade realizado (Figura 3.3 (a), observando que o vidro MG5 fluiu visualmente mais do que os restantes sob as mesmas condições. Este decréscimo na temperatura poderá ser consequência

dos teores de PbO e de K<sub>2</sub>O que se encontram em elevadas concentrações neste vidro cuja função é, exatamente, a de baixar o ponto de fusão do vidro.

Já para os vidros do arcano de Castro e Oliveira Guerra não foi possível analisar todas as amostras por dilatométrica, pela impossibilidade de se ter uma amostra com as dimensões pretendidas, sem quaisquer fissuras; porém, é evidente através do DSC que o vidro com menor T<sub>g</sub> é o COG1.1. Este apresenta não só a menor T<sub>g</sub> no DSC, mas também na dilatométrica, menor T<sub>d</sub> e também o maior α<sub>L</sub> o que, em termos teóricos, o coloca na posição de vidro mais fluído. Porém em termos práticos, o que se observa é que as pequenas variações de T<sub>g</sub> dos três vidros – COG1.1, COG2, COG3 – poderão não ser assim tão significativas, quando se está a manusear o vidro (Figura 3.3 (b)). Esta menor T<sub>g</sub> por parte do vidro COG1.1 poderá ser consequência do elevado teor de compostos contendo potássio, que baixam a T<sub>g</sub> do mesmo comparativamente à T<sub>g</sub> do COG2 que contém elevado teor de PbO. Este último, não se mostra tão eficiente nesta função por atuar ao mesmo tempo como formador de rede. Finalmente, não foi possível analisar todos os vidros do arcano da Fábrica das Gaivotas, pela mesma razão explicada anteriormente para o arcano de Castro de Oliveira Guerra, embora os resultados obtidos das amostras analisadas são, mais uma vez, coerentes nos quatro valores (T<sub>g</sub> DSC, T<sub>g</sub> dilatométrica, α<sub>L</sub> e T<sub>d</sub>). O vidro FG3 é o que possui menor T<sub>g</sub> e maior α<sub>L</sub>, possivelmente consequência do elevado teor de sódio, comparativamente ao FG1 e FG4 que, apesar de terem valores de sílica aproximados, possuem um teor total de fundentes mais baixo em relação ao FG3. Já no ensaio prático (Figura 3.3 (c)), os resultados são inconclusivos uma vez que o vidro FG1 é o que aparenta fluir mais; porém, neste caso, todos os vidros alastraram bastante na horizontal, diminuindo a fiabilidade dos resultados. É de referir, no entanto, nos três ensaios de viscosidade (Figura 3.3) que os resultados são apenas um suporte visual para os valores das análises.

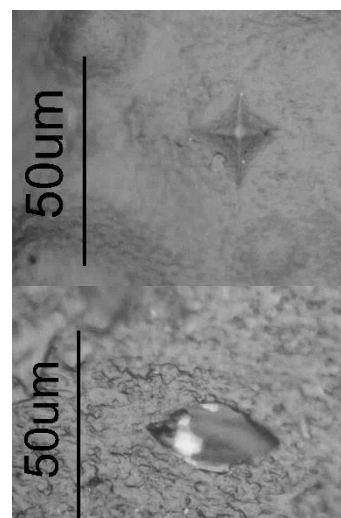
Pode dizer-se então que todos os vidros estão incluídos na categoria de vidro mole de acordo com a literatura, uma vez que apresentam uma T<sub>d</sub> inferior à do vidro de referência NIST Standard N° 710 (Figura 2.2), indicando que o intervalo de trabalhabilidade também será a temperaturas ligeiramente inferiores <sup>(28)</sup>.

### 3.1.3 Dureza

Observando a Tabela 3.2, verifica-se que a maioria dos vidros possui uma dureza (HV) nas condições de medição aproximadamente entre os 200 e os 350, com exceção do vidro MG4 que possui uma dureza bastante superior, 628 HV<sub>0,2</sub>. Apesar de até à data serem desconhecidos estudos a vidros com composição semelhante e ligação dos resultados às propriedades de trabalho do material, os valores foram comparados com um estudo de dureza Vickers de vidro borossilicatado de sódio, vulgo vidro Pyrex, que é extremamente resistente <sup>(29)</sup>. Pela comparação efetuada em termos qualitativos, conclui-se que apenas o MG4 possui uma dureza aproximada à do vidro Pyrex o que pode indicar que a sua gravação e lapidação deverá ser extremamente difícil e morosa

enquanto os vidros MG1, MG2, MG5, COG1.1, COG2 e COG3 apresentam valores bastante inferiores o que poderá ser indiciar que a sua gravação e lapidação pode ser realizada na perfeição.

Os vidros MG3, FG1, FG2.1, FG3, FG4 e FG5 não permitiram efetuar a análise pois, após aplicação de pressão em diversas condições, os mesmos deformavam sempre, sendo impercetível a marca da indentação, o que impossibilitava a sua correta medição (Figura 3.2). Apesar de não haver qualquer dado que o permita afirmar, esta condição poderá ser representativa de que se trata de vidros com uma dureza extremamente pequena e, portanto, a lapidação poderá ser uma técnica quase impossível de ser utilizada pela enorme probabilidade de o vidro deformar durante o processo de decoração.



**Figura 3.2** Fotografia ao MO em campo claro de um exemplo de uma boa indentação (cima) e de uma indentação que não permite a medição das diagonais da marca deixada pelo equipamento (baixo).

**Tabela 3.2:** Tabela com valores de dureza das amostras analisadas

	MG1	MG2	MG4	MG5	COG1.1	COG2	COG3
<b>P (kg)</b>	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
<b>HV média</b>	275 ±17,2	346 ±21,8	628 ±28,5	344 ±27,6	335 ±30,8	228 ±21,7	256 ±30,7

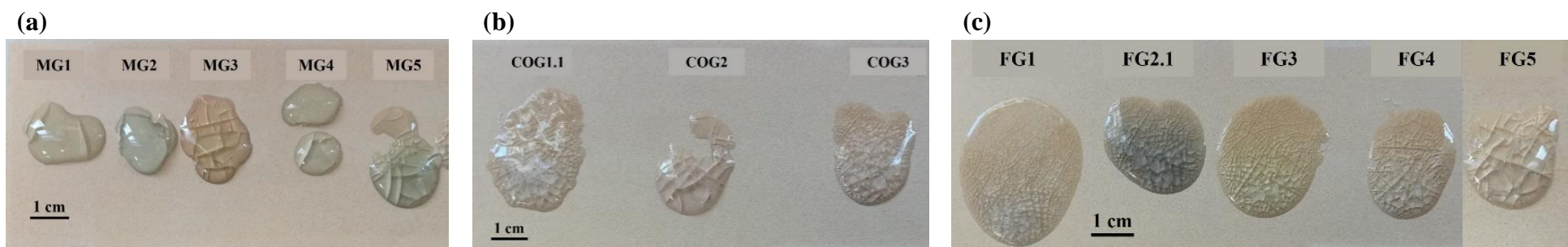
### 3.1.4 Cor

As análises de espectroscopia de absorção de UV-Vis tiveram por objetivo verificar se é possível observar a presença dos colorantes e descolorantes existentes na composição dos vidros, tendo em conta as ínfimas quantidades empregues. Neste capítulo organizou-se a discussão em função da cor dos vidros, iniciando-se a mesma pelos vidros que apresentam uma tonalidade mais esverdeada (Figura 3.4). Os MG1, MG2, MG3, MG4, MG5 e FG3 apresentam todos tons diferentes devido à mistura de colorantes e descolorantes (Tabela 3.1).

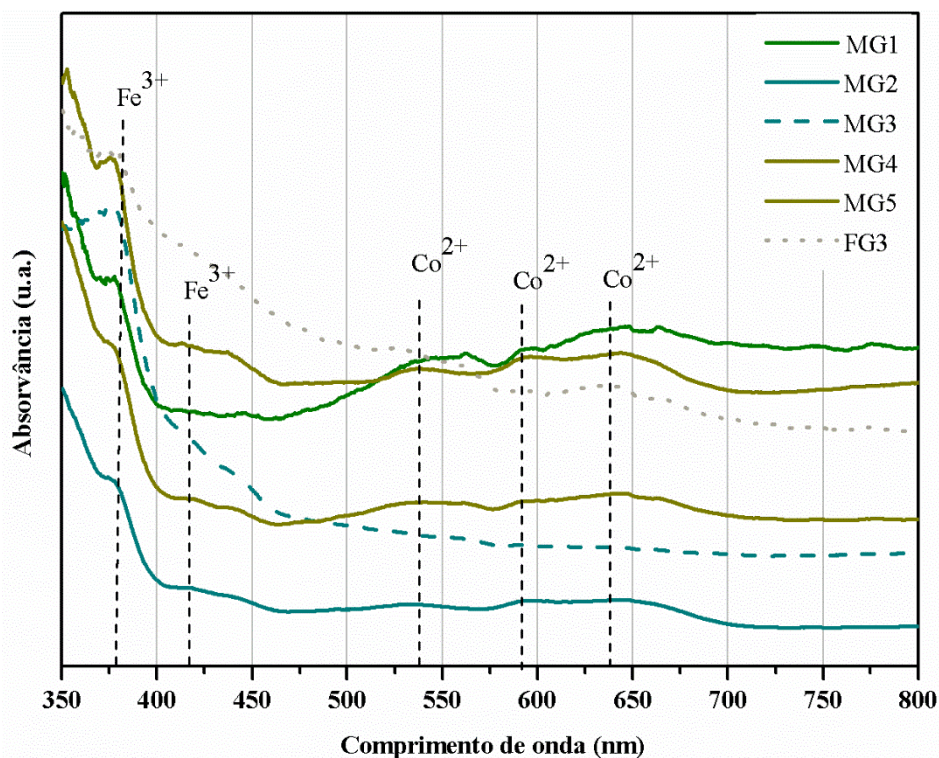
Percebe-se que a intensidade das bandas dos colorantes é representativa da quantidade de colorante empregue, uma vez que MG5 e o FG3 são vidros com maior quantidade de óxido de ferro (Anexo II). Porém, no caso do FG3, a sua tonalidade verde é quase impercetível. Os picos visíveis em todos os espectros aos 380 e 420 nm pertencem aos iões de  $Fe^{3+}$  responsáveis pela cor verde <sup>(30)</sup>.

**Tabela 3.3:** Tabela com valores teóricos em percentagem m/m % dos óxidos resultantes da transformação dos compostos empregues para fazer o vidro.

	MG1	MG2	MG3	MG4	MG5	COG1.1	COG2	COG3	FG1	FG2.1	FG3	FG4	FG5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61,0%	60,5%	53,5%	59,6%	57,5%	63,1%	58,7%	62,8%	60,1%	56,1%	60,4%	61,8%	62,3%
<b>PbO</b>	21,07%	20,83%	35,58%	21,08%	27,23%	6,15%	19,72%	6,32%	15,66%	25,83%	19,48%	20,15%	11,94%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,9%	1,6%	1,4%	1,7%	1,7%	3,1%	-	4,1%	5,2%	5,2%	14,7%	8,1%	3,3%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	10,34%	9,51%	6,13%	9,92%	10,88%	24,47%	21,56%	22,83%	17,71%	13,34%	9,34%	8,52%	14,08%
<b>CaO</b>	4,81%	4,74%	1,22%	4,71%	-	-	-	3,35%	1,35%	-	-	1,41%	1,36%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,5%	0,5%	-	0,5%	-	-	-	-	-	0,9%	0,5%	-	-
<b>BaO</b>	-	-	-	-	-	2,65%	-	-	-	-	-	-	6,97%
<b>T<sub>g</sub> (onset) DSC (20 k/min) (° C)</b>	534,3	547,2	482,2	533,0	470,5	458,2	477,9	484,9	443,1	449,9	431,6	477	503,2
<b>T<sub>g</sub> (onset) DIL (5 k/min) (° C)</b>	523,2	532,2	471,7	531,4	456,1	444,8	478,0	-	441,2	-	410,5	429,1	-
<b>α<sub>L</sub> (200-380 °C) x 10<sup>-6</sup> ° C<sup>-1</sup></b>	10,12	9,76	9,30	10,20	9,25	15,50	15,04	-	13,63	-	18,79	13,71	-
<b>T<sub>d</sub> (° C)</b>	582,3	589,0	533,3	585,1	507,9	487,5	532,9	-	484,5	-	452,7	471,4	-



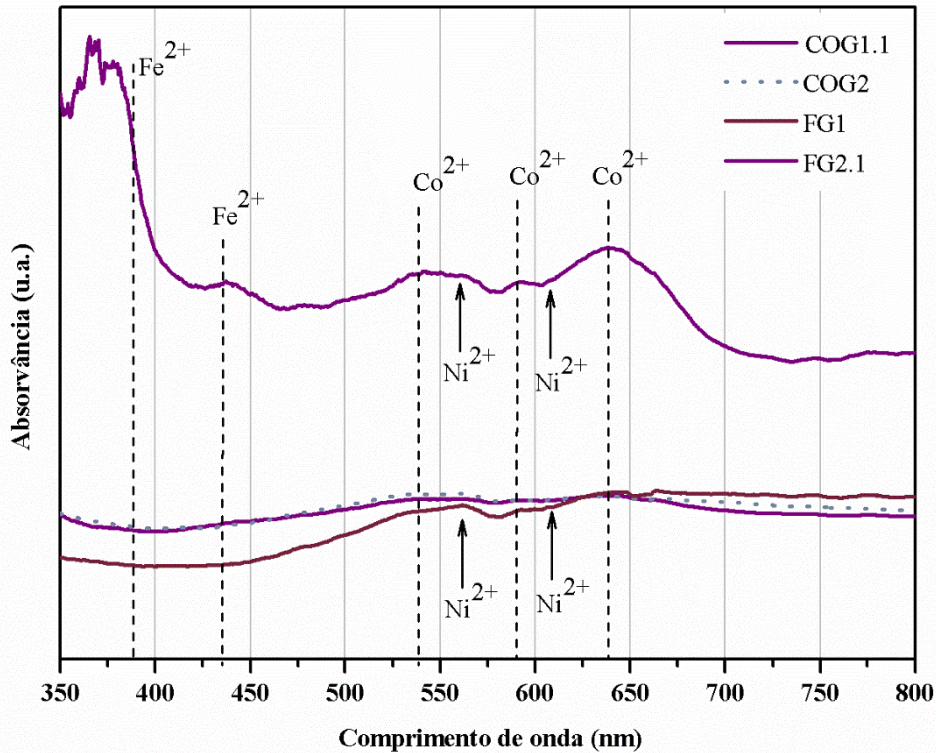
**Figura 3.3** Resultados dos ensaios de viscosidade. Amostras levadas ao forno até aos 1000° C numa rampa de duas horas, patamar de duas horas e com uma inclinação de 20°. (a) Amostras da Marinha Grande; (b) Amostras do Castro e Oliveira Guerra; (c) Amostras da Fábrica das Gaiotas



**Figura 3.4** Espectros de absorvância UV-Vis dos vidros que apresentam uma tonalidade verde MG1, MG2, MG3, MG4, MG5, FG3 (normalizados à espessura de cada vidro).

O ferro pode proporcionar cores entre o azul e o amarelo, consoante a atmosfera de fusão. No entanto, a sua cor é também influenciada pelos restantes colorantes usados que, habitualmente, têm a função de contrariar o efeito do ferro <sup>(28)</sup>. O manganês age como descolorante do vidro, reagindo com o ferro, concedendo ao vidro uma tonalidade amarela. A reação é comprovada no vidro FG3 cuja intensidade do verde é menor e mais amarelada. Já o cobalto age como colorante, adicionando a tonalidade cinza ao vidro, que é menos perceptível pelo olho humano do que o verde do ferro <sup>(28)</sup>. O cobalto também foi usado em todas as receitas, exceto no MG3, e em quantidades não superiores a 2,2 mg de 40g no total, sendo a sua presença no espectro bastante visível e característica (Figura 3.4). Esta característica parece dever-se ao grande poder colorante do ião  $\text{Co}^{2+}$ , claramente observado no vidro MG5 que é aquele que apresenta uma tonalidade azul mais intensa, além de que apresenta, também, uma maior intensidade nas bandas de cobalto. Nos espectros são visíveis as três bandas características do ião de cobalto  $\text{Co}^{2+}$  aos 540, 590 e 640 nm <sup>(30)</sup>.

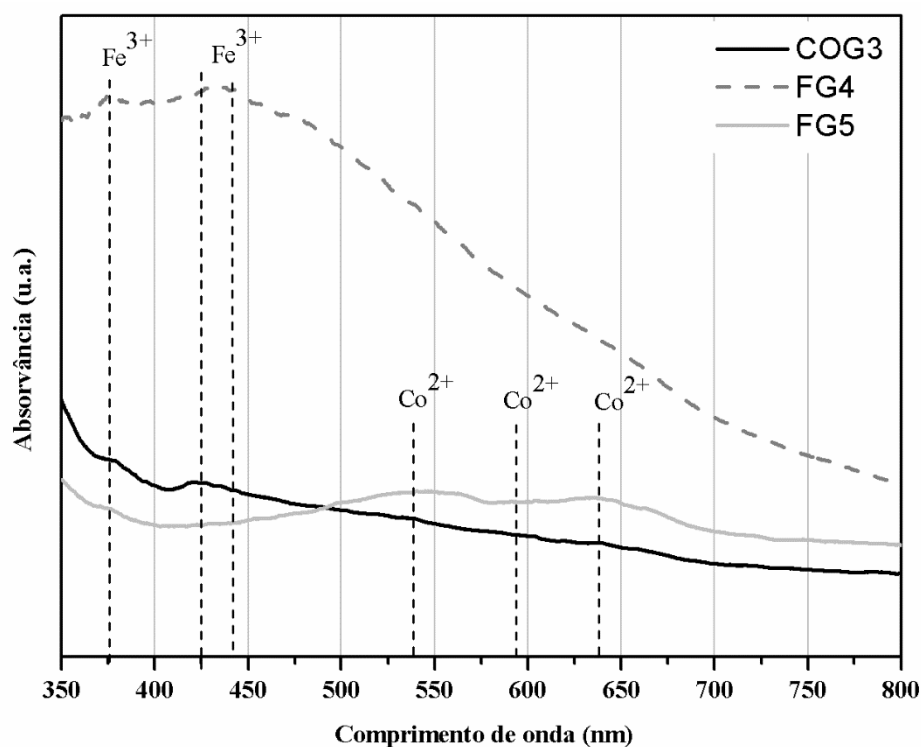
Em relação aos vidros de tonalidade púrpura, COG1.1, COG2, FG1 e FG2, é visível que um dos vidros apresenta uma tonalidade muito escura e forte, o FG2.1, e os restantes apenas aparentam ter apenas uma leve coloração (Figura 3.5).



**Figura 3.5** Espectros de absorvância UV-Vis dos vidros que apresentam uma tonalidade púrpura COG1.1, COG2, FG1, FG2.1 (normalizados à espessura de cada vidro).

O vidro FG2.1 apresenta uma tonalidade de cor muito mais intensa quando comparado com os restantes vidros o que pode ser consequência deste vidro usar areia como matéria-prima em vez de quartzo usado no FG1, FG4 e FG5, sabendo-se, assim, que irá ter ferro como contaminante. Por esta razão, o vidreiro responsável pela composição viu uma maior necessidade de se usar a mistura de cobalto e níquel (chamada de ‘Universal’ no arcano da Fábrica das Gaivotas) como descolorante. Analisando a receita comparativamente ao FG1, o teor desta mistura diminuiu significativamente; logo, a grande diferença inicial é a presença de íões de  $\text{Fe}^{2+}$  e, portanto, o cobalto e níquel aparecem igualmente destacados para anular o efeito colorante do ferro <sup>(28,30)</sup>. O cobalto é facilmente detetável no FG1 e FG2.1 e apresenta as três bandas do íão  $\text{Co}^{2+}$  aos 540, 590 e 640 nm <sup>(30)</sup>. Por sua vez, o níquel também é detetável com duas bandas do  $\text{Ni}^{2+}$  aos 560 e 630 nm <sup>(30)</sup>. Já o manganês usado no COG1.1 e COG2 apesar de ser referido o uso de quartzo como matéria-prima teria, possivelmente, a função de descolorante. Pois este quartzo pode significar um tipo de areias bastante purificadas, mas que contenham sempre alguma percentagem de ferro.

Finalmente, os últimos três espectros em análise pertencem aos vidros que são considerados completamente incolores (Figura 3.6).



**Figura 3.6** Espectros de absorvância UV-Vis dos vidros incolores COG3, FG4, FG5 (normalizados à espessura de cada vidro).

Começando pelo COG3, este na sua composição (Anexo II) não possui adição propositada de ferro. Porém, observando os dados da quantificação por  $\mu$ -EDXRF (Anexo IX), verifica-se a sua presença, também verificada pelas três bandas atribuídas aos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  aos 380 e 420 nm <sup>(30)</sup>. Esta presença inusitada de ferro pode ser consequência de algum dos reagentes (das matérias-primas ou dos cadinhos) estar contaminado, ou até mesmo a colher de pesagem não estar devidamente limpa. Já os vidros FG4 e FG5 ambos possuem o composto ‘Universal’ como descolorante, uma mistura de óxidos de cobalto e níquel cuja proporção aparece referida no arcano da Fábrica das Gaivotas (Anexo III), apesar da fonte de sílica requerida na receita ser livre de impurezas, ou seja, sem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Porém no FG4 não se verifica qualquer presença desta mistura, mas observa-se duas bandas referentes ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  aos 380 e 420 nm, consequência mais uma vez de uma possível contaminação <sup>(30)</sup>. É possível observar também uma banda alargada entre 350 e 550 nm, embora não seja possível efetuar a sua atribuição. Já o FG5, apesar de conter igualmente a mistura de óxidos colorantes, só se observa a presença dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  aos 540, 590 e 640 nm <sup>(30)</sup>.

### 3.2 Evolução e comparação entre arcanos

Uma das inovações da presente dissertação é o estudo do arcano enquanto património, ou seja, não só avaliar o seu conteúdo, a viabilidade das suas receitas e a riqueza dos seus vidros, mas, acima de tudo, avaliar cada arcano como uma peça única e, por si só, valiosa, independentemente da sua utilidade comercial.

Começando pelo arcano mais recente, cuja autoria é atribuída a Francisco António Rodrigues, pertencendo à Fábrica de Vidros das Gaiotas, pode dizer-se que é um verdadeiro caderno de apontamentos encaixando-se na perfeição na definição de arcano discutida do capítulo 1, secção 1.3 da presente dissertação. Este é escrito com caneta, à mão e com uma caligrafia despreocupada. Possui comentários e correções, e é, sem dúvida, um manual prático que foi utilizado, embora não possamos afirmar, com certeza, se foi, ou não, utilizado na produção fabril de vidros. Por vezes, as correções parecem indicar que a composição foi inicialmente copiada de outro vidreiro, ou caderno, e de seguida testada e só após esse teste é que as correções foram feitas e o vidro otimizado. Porém, é de reforçar o facto desta opinião se basear apenas na análise visual dos três arcanos. A caligrafia parece ser a mesma do início ao fim, indicando que o autor arcano permaneceu o mesmo, sendo nítido que, no fim, o arcano é muito mais desorganizado. Há uma preocupação em registar as datas, facto que não se verifica anteriormente, o que poderá significar que estas composições se tratassem de meros testes cujo registo do dia em que foram feitos foi considerada relevante. É de frisar também que todo o arcano possui bastantes comentários não só à qualidade do vidro, ou mais propriamente da receita, mas também relativos à função do vidro, se tem a composição própria para lapidar, para uso comum, para dobrar<sup>9</sup>, etc. (Anexo I); porém, não há um único comentário relativamente à fusão. Temperaturas de fusão, tempos, atmosferas, tipo de forno, aspeto final em termos de bolhas, etc., nenhum destes aspetos é referido em qualquer receita, do início ao fim do arcano, o que, mais uma vez, parece a reforçar a ideia da existência de funções específicas dentro da fábrica; ou seja, o responsável pela composição não era o responsável pelas temperaturas do forno e tratamentos térmicos, tal como quem modelava o vidro era um indivíduo à parte, ou seja, cada trabalhador na fábrica tinha a sua tarefa e cingia-se à realização da mesma. O objeto de vidro, enquanto peça final, espelhava a existência de uma divisão de trabalho, sendo resultado de um trabalho de equipa, desenvolvido por etapas. Em relação às terminologias usadas, tendo em conta que se trata do arcano mais recente, estas são relativamente comuns e compreensíveis. Já há utilização de fórmulas químicas para identificação dos compostos e, na maioria dos casos, as terminologias não diferem muito das usadas atualmente. Sobre o arcano de Castro e Oliveira Guerra, a questão da organização e legibilidade já se altera completamente. Este é sem dúvida o arcano mais difícil de ler e compreender, não só por ter dois

---

<sup>9</sup> Termo utilizado para descrever o vidro de duas camadas.



autores e, portanto, ser em duas caligrafias e dois métodos de organização distintos, como por ser um arcano que não se assemelha de todo aos restantes nas terminologias usadas. São deveras complexas, desconhecidas e quase sem lógica para quem está a ler comparativamente aos restantes.

Por esta razão, foi necessário consultar especialistas na área da História da Ciência, apesar dos autores dos arcanos não serem cientistas e possuírem apenas noções rudimentares de química, e antigos vidreiros que, na maioria dos casos, não conseguiram elucidar acerca dos significados destes termos, o que limitou o conjunto disponível de receitas para estudo. Comparativamente ao anterior, este não possui aspeto de caderno de uso diário e contínuo, não está riscado e corrigido, não sendo caótico, nem confuso. Possui uma organização própria a cada um dos vidreiros e a informação é concisa, dada a ausência de correções e escassez de opiniões relativamente às receitas. Contrariamente ao arcano da Fábrica das Gaiivotas, sobre este arcano não se sabe se foi, ou não, usado num sentido prático e contínuo, ou se apenas se tratava de um mero caderno de apontamentos onde João Augusto de Castro iniciou a sua compilação de receitas usadas nas várias fábricas por onde passou e que decidiu guardar para um dia voltar a testar. Sabe-se que, a meio do percurso profissional, João Augusto de Castro se cruzou com um vidreiro francês e copiou algumas das suas receitas no idioma original, mas desconhece-se se estas foram transpostas para além do papel. São de destacar as anotações referentes à fusão dos vidros, pois enquanto o arcano da fábrica das Gaiivotas não possui qualquer informação deste tipo, este indica quanto tempo demorou o vidro a liquefazer-se totalmente sem bolhas, qual o tipo de forno, a atmosfera, entre outros. Estas indicações parecem indicar que as receitas foram, de facto, testadas com sucessos pelo autor, o que explicaria a ausência de correções, ou então que o vidreiro ao copiar as receitas de outros lados, ou registando informações transmitidas oralmente, teve o especial cuidado de falar com o responsável pela fusão e anotar de que forma seria possível reproduzi-las.

Chegando finalmente à análise do último e mais antigo arcano, o arcano atribuído a William Stephens, antigo proprietário da Fábrica da Marinha Grande, este é o que mais dúvidas suscita em relação à sua autenticidade. Esta questão vem contrariar o facto de ser o único arcano assinado pelo autor, embora seja também o único que parece não ter sido usado, assemelhando-se mais a um registo de recordações. As receitas estão cuidadosamente escritas a aparo, alinhadas e quase que desenhadas na sua grande maioria. Não há qualquer pressa ou hesitação, como se duma cópia se tratasse e é isso mesmo que aparenta ser. As receitas são reais, foram testadas, funcionam e, a dada altura, nos cadernos com as receitas associadas a Igueldo Pauletta aparece até referência a um mostruário dos vidros ali descritos. Porém, o arcano em si, neste caso específico os dois cadernos cuja autoria é atribuída a William Stephens, não parecem ser autênticos, ou no mínimo os originais, no sentido em que poderá ter sido uma terceira pessoa a fazer a cópia do arcano de William Stephens para este novo caderno, organizado e escrito claramente. Nesta altura, o saber

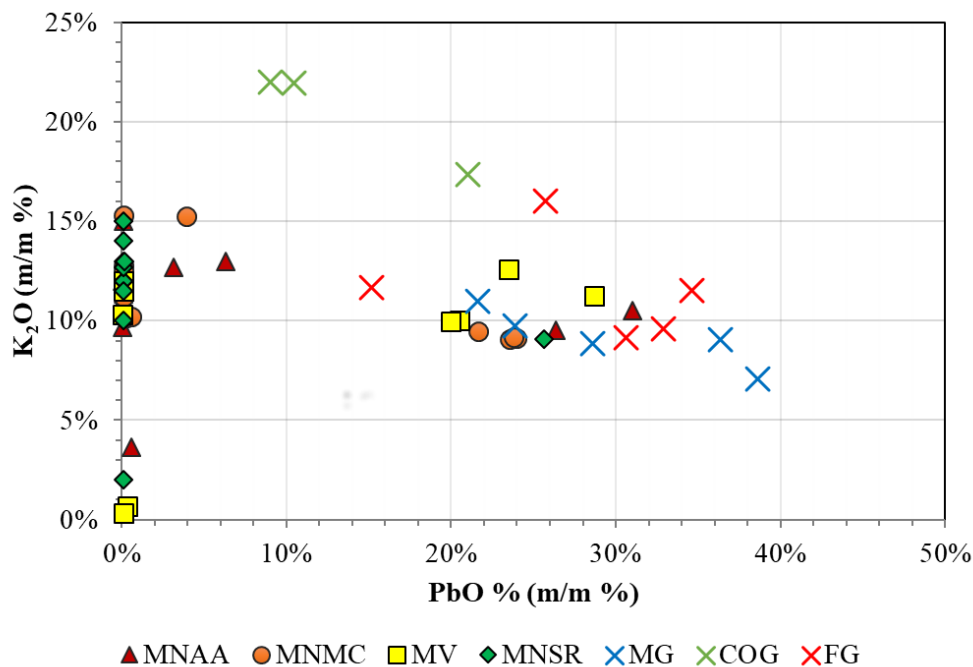
sobre vidro era essencialmente empírico, baseado quase exclusivamente na experiência, na tentativa e erro, denotando que as propriedades químicas e físicas do vidro eram aparentemente desconhecidas e exploradas um pouco ao acaso. Portanto, numa época onde eram necessárias inúmeras tentativas até se chegar a um vidro adequado, ou com o resultado esperado, ter um arcano imaculado e perfeitamente organizado parece corroborar a ideia de ser um texto passado a limpo. O mesmo se pode dizer relativamente aos restantes cadernos da Marinha Grande. Em discussão colocaram-se os dois cadernos de William Stephens, pois foi de onde foram retiradas a maioria das receitas, mas os outros cadernos cuja autoria é desconhecida, mostram claramente que não foram escritos pela mesma pessoa, dadas as diferenças substanciais na caligrafia. Estes cadernos apresentam o mesmo aspeto de cópia, de objeto rescrito e organizado, o que não é propriamente sinónimo de remoção da autenticação do autor original. Estes arcanos podem ter sido reescritos pelo autor de cada um deles, de modo a clarificar as ideias e a organizar a informação, evitando deste modo que esta se perdesse. A ser assim, o intuito de arcano e o objetivo de servir de caderno pessoal de apontamentos quase se perde, uma vez que há uma preocupação de legibilidade por parte de outrem. Finalizando, em relação às terminologias estas são claramente adequadas e enquadradas na época de escrita, sendo que a maioria delas acaba por ser incluir palavras que deram origem aos termos empregues no arcano da Fábrica das Gaivotas, o que dificultou a interpretação correta de alguns termos que poderão ter mudado de significado, embora garantidamente demonstrem uma clara evolução desde a mítica e primordial Fábrica de Vidros da Marinha Grande para a Fábrica contemporânea e multifacetada das Gaivotas.

### **3.3 Comparação com os objetos de vidros de museus portugueses**

Um dos objetivos deste estudo foi também compreender se as composições existentes nos arcanos seriam semelhantes às composições dos objetos de vidro existentes em alguns museus portugueses da época dos arcanos e atribuídos a produção nacional procedentes das mesmas fábricas, pois os arcanos sempre foram considerados objetos de pouco valor histórico pela pouca viabilidade das receitas, no entanto até à data esta informação foi consecutivamente assumida como certa e nunca se investigou sistematicamente a hipótese de as receitas serem usadas. Adicionando o facto da importância deste estudo de questionar as atribuições dos próprios museus uma vez que, até à atualidade, sempre foi assumido que tudo o que foi encontrado em território português seria da Real Fábrica da Marinha Grande quando no fundo diversas outras fábricas nacionais possuíam capacidade de produzir objetos de extrema qualidade, possivelmente graças a vidreiros que laboraram na Marinha Grande, mas que resultou em possíveis atribuições incorretas. Desta forma, apesar da pouca amostragem à frente discutida, espera-se que os museus adquiram um novo olhar sobre a coleções de vidro a partir do século XVIII.

Após finalização das análises e testadas as propriedades químicas e físicas dos vidros, fez-se a comparação das composições dos vidros reproduzidos com análises de  $\mu$ -EDXRF realizadas a

alguns objetos de vidros existentes em museus portugueses, nomeadamente Museu Nacional de Arte Antiga, Museu Nacional Machado de Castro, Museu do Vidro da Marinha Grande e Museu Nacional Soares do Reis (Figura 3.7) onde de cinquenta e seis amostras, quinze possuem chumbo na sua composição, como a maioria das receitas dos arcanos. <sup>(27)</sup>.



**Figura 3.7** Gráfico binário de comparação entre o PbO e o K<sub>2</sub>O  
 MNAA- Museu Nacional de Arte Antiga; MNMC- Museu Nacional Machado de Castro; MV- Museu do Vidro; MNSR- Museu Nacional Soares dos Reis;

Na Figura 3.7 observa-se que, à exceção dos vidros COG, um vidro da MG (com elevado teor de PbO) e dois dos vidros da FG, os restantes têm um teor de PbO e K<sub>2</sub>O na mesma zona que algumas das composições dos objetos nos museus, sendo que as composições da Marinha Grande são as que mais se assemelham com as composições dos vidros históricos, nomeadamente os vidros do Museu Nacional Machado de Castro e o Museu do Vidro. É de notar também que apesar dos séculos de diferença das receitas do arcano da Marinha Grande e do arcano das Gaivotas, estas são as que mais se assemelham entre si e com as peças expostas. Apesar da pouca amostragem isto poderá indicar que as composições dos não só arcanos foram utilizadas, como resistem até hoje em objetos de grande valor histórico e cultural, pois trata-se no seu conjunto – peça de museu e arcano – de uma das poucas heranças de uma produção vidreira portuguesa já extinta mas repleta de conhecimento, muito ainda por revelar, mas o pouco que se vai desvendado só indica que a produção nacional não estaria de todo aquém do que se fazia nos outros grandes centros vidreiros europeus e os vidreiros portugueses foram sem dúvida capazes de ter uma produção de elevada qualidade e riqueza.



## Capítulo 4 - Conclusões

---

Conclui-se primeiramente que foi possível reproduzir todas as receitas a que nos propusemos com sucesso, tendo conseguido obter treze vidros, perfeitamente incolores. Na sua maioria são composições de vidro de cristal plúmbico, ou seja, uma matriz rica em chumbo, com exceção dos vidros COG1.1 e COG3 que são matrizes potássicas muito puras, o típico cristal da Boémia.

Após análise por  $\mu$ -EDXRF, quantificação dos resultados e comparação com os cálculos teóricos das composições finais, observa-se que não há volatilização dos compostos utilizados para produção de vidro. O produto final obtido corresponde a um vidro trabalhável, permitindo a produção de objetos, o que comprova a elevada probabilidade de estas serem receitas para produção de vidro verificadas e usadas.

Através das análises de DSC, dilatométrica e um ensaio prático de viscosidade foi possível verificar a usabilidade das receitas e a probabilidade de os vidros serem usadas na prática, tendo em conta que as temperaturas de transição vítreas e as temperaturas de amolecimento de grande parte dos vidros.


Tendo em conta as características exigidas a um vidro de cristal, foi levado a cabo um teste de uma propriedade mecânica do vidro, a dureza. Deste modo, foi possível explorar se os vidros permitem a utilização de técnicas decorativas como a gravação e a lapidação. Os vidros – MG1, MG3, MG4, MG5, COG1.1, COG2 e COG3 – apresentam valores de dureza relativamente semelhantes e baixos o que poderá indicar que são vidros que permitem a decoração através da gravação e da lapidação sem que seja uma tarefa demasiado morosa ou que comprometa a integridade do vidro.

Pelos resultados de espectroscopia de UV-Vis verificou-se a presença de impurezas, elementos descolorantes e colorantes adicionados propositadamente para anular a indesejada cor verde do ferro no vidro, embora se observe, também, que esse verde só passou a ser indesejado a partir do arcano de Castro e Oliveira Guerra. Apesar de no arcano da Marinha Grande já existir a adição de descolorantes, estes são os vidros que resultaram com uma tonalidade verde, comparativamente com as restantes receitas cujas tonalidades preferidas eram os roxos e cinzas.

Relativamente aos vidros históricos e aos vidros reproduzidos, há algumas receitas que apresentam teores de PbO e K<sub>2</sub>O semelhantes, indicando uma elevada probabilidade não só de as receitas reproduzidas terem sido realmente usadas para fabrico de peças, mas também de algumas delas estarem na origem dos vidros históricos analisados. Assim, mostra-se que esta é uma metodologia válida para fazer atribuições aos vidros históricos de proveniência desconhecida, embora se reconheça a necessidade de mais dados de modo a aperfeiçoá-la.

Finalizando com a análise dos arcanos, pode dizer-se que estes são bastante diferentes entre si, mostrando a complexidade e variedade de objetos deste tipo que se podem encontrar. Aparentam ter uma certa evolução cronológica, desde o arcano da Marinha Grande até o arcano da Fábrica das Gaivotas. As receitas da Marinha Grande referem os ingredientes pelo nome da sua matéria-prima, enquanto receitas constantes dos dois outros arcanos já apresentam formulas químicas. As receitas deste arcano aparentam ser uma cópia, como que uma segunda edição do arcano original, com as receitas rescritas de forma clara e organizada, contrariando o conceito de arcano. Sobre o arcano de Castro e Oliveira Guerra, este foi claramente um arcano utilizado, possui inclusive comentários sobre os processos de fusão das composições. A forma de escrever e as terminologias são muito próprias e distintas dos restantes, sendo o arcano mais difícil de decifrar. O arcano da Fábrica das Gaivotas é o mais recente, e, apesar da sua desorganização típica de um caderno de apontamentos, é relativamente fácil de ler. Possui correções, comentários sobre o uso mais adequando de determinadas composições e, pela sua cronologia foi possível atribuir-lhe um proprietário – Francisco António Rodrigues – alguém que até à data era completamente desconhecido.

<b>Arcano da Fábrica da Marinha Grande</b>	<b>Arcano de Castro e Oliveira Guerra</b>	<b>Arcano da Fábrica das Gaivotas</b>
Ingredientes referidos com os nomes comuns (ex.: cinzas de conchas)	Formulas químicas da época	Ingredientes referidos pelo nome dos compostos (ex.: cálcio na vez de cinzas de conchas)
Menos números de compostos		Maior número de compostos = receitas mais complexas
Uso de zafre para remover o tom verde do ferro	Uso de uma mistura de Co-Ni para o mesmo efeito	
Comentários às receitas	Instruções sobre o processo de fusão	Comentário, notas e correções às receitas


1793
1935

A presente dissertação veio não só contribuir para a criação de uma metodologia para reproduções de receitas históricas que poderão ser usadas para produzir amostras de vidros para estudos de mecanismos de degradação. Consequentemente, poderão vir a ser estipuladas medidas de conservação preventiva para vidros históricos. Este estudo veio também valorizar os arcanos enquanto objetos de interesse histórico e patrimonial, incentivando a comunidade a doar este tipo de cadernos à comunidade científica, contribuindo assim, para impulsionar os estudos de arqueometria industrial.

## Referências

---

1. Verità, M. 2013. Venetian soda glass. In: K. Janssens ed. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Chichester: Wiley, pp. 515-36
2. Coutinho, I. 2016. New insights into 17<sup>th</sup> and 18<sup>th</sup> century glass from Portugal: Study and Preservation. Dissertação de Douturamento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
3. Smrcek, A. 1999. Batch and composition of typical Bohemian glasses from 14th to 19th century. In: *5<sup>th</sup> ESG Conference*, pp. A3.27-A3.35
4. Kunicki-Goldfinger, J., Kierzek, J., Dzierzanowski, P., Kaprzak A.J. 2003. Central European Crystal Glass of the First Half of the Eighteen Century. In: *Annales du 16<sup>th</sup> Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire Du Verre (AIHV)*. Nottingham, pp. 258-62
5. Kunicki-Goldfinger, J., Kierzek, J., Kaprzak A.J., Malozewska-Bucko, B. 2001. Analyses of 18<sup>th</sup> Century central European colourless glass vessels. In: *Annales du 15<sup>th</sup> Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire Du Verre (AIHV)*. New York – Corning, pp. 224-29
6. Dungworth, D., Brain, C. 2009. Late 17<sup>th</sup>-century crystal glass: an analytical investigation. *Journal of Glass Studies*, 51:111-37.
7. Lopes, F., Lima, A., Pires de Matos, A., Custódio J., Cagno, S., Schalm, O. *et al.* 2017. Characterization of 18th century Portuguese glass from Real Fábrica de Vidros de Coima. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 14:137-45
8. Coutinho, I., Medici, T., Alves, L.C., Gratuze, B., Vilarigues, M. 2017. Provenance studies of 18th century potassium-rich archaeological glass from Portugal. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 13:185-98
9. Mendes, J. A. 2002. *História do Vidro e do Cristal em Portugal*. Lisboa: Edições Inapa.
10. Valente, V. 1950. *O Vidro em Portugal*. Porto: Portucalense Editora.
11. Prostès, P. 1900. *Indústria do Vidro*. Lisboa: Bibliotheca de Instrução e Educação Profissional, pp. 4-9
12. Barosa, J.P. 2000. *O “Arcanum” de João Augusto de Castro e Augusto de Oliveira Guerra*. Marinha Grande: Museu Santos Barosa: Série de Estudos e Documentos.
13. Duarte, C. 1956. *A Indústria do Vidro*. Nº 11, pp. 5-12
14. Barros C.V. da S. 1969. *Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande: II Centenário, 1769-1969*. Lisboa.
15. Moretti, C., Hreglich S. 2013. Raw Materials, Recipes and Procedures Used for Glass Making. In: K. Janssens ed. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Chichester: Wiley, pp. 23-7
16. Cable, M. 2013. The classic texts of glass technology. *European Journal of Glass Science and Technology (Part A: Glass Technology)*, 54(2):57-65
17. Rogers, M. 1965. A Glass Recipe Book of the New England Glass Company. *Journal of Glass Studies*, 7:107-13
18. Orfão, A. 2004. *Marinha Grande*. Leiria: Câmara Municipal da Marinha Grande, pp. 15-7
19. Barosa, J. 1977. *Memórias da Marinha Grande*. Leiria: Jornal da Marinha Grande, pp. 21-44
20. Pires de Matos, A., Queiroz, C., Lopes, F., Ruivo, A., Lima, A., Vilarigues, M. 2009. Glass colours at Marinha Grande, by the last quarter of the 18th century. In: *Annual Meeting of the SGT*. Lancaster.
21. Filardi, V. H. 2009. *Os Arcanos*. Relatório Universitário não publicado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
22. Pires de Matos, A., Lopes, F., Vilarigues, M., Lima, A., Coutinho, I. 2016. A journey of the glass colours through three portuguese arcana. In: *SGT Centenary Conference & ESG2016*.
23. Paul, A. A. 2018. Reconstruction of 18<sup>th</sup> Century Portuguese Glass – Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

24. Azambuja, J. R., 2008. *Cidade da Marinha Grande: Subsídios para a sua história*, 2ª edição. Leiria: Câmara Municipal da Marinha Grande.
25. Santos, C. R., Palomar, T., Coutinho, I. 2018. *Caracterização técnica e elementar de seis frascos de vidro provenientes da Fábrica de Vidros das Gaivotas*. Relatório Universitário não publicado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
26. Bestnet Leilões, Lote 2 – Catálogos das Gaivotas Lda [Acedido a 8 de Junho de 2018]. Disponível em <<https://www.bestnetleiloes.com/pt/leiloes/canetas-e-varios/2-catalogos-da-gaivotas-lda>>
27. Lopes, F., Vilarigues, M., Pires de Matos, A., Lima, A. 2015. Characterization of 18th century Portuguese glass from Museu Nacional de Arte Antiga, Museu Nacional Soares dos Reis and Museu Nacional Machado Castro. In: *20th Congress of the International Association for the History of Glass*.
28. Shelby, J. E. 1997. *Introduction to Glass Science and Technology*. Great Britain: The Royal Society of Chemistry.
29. Barlet, M., Delaye, J.M., Charpentier, T. Genisson, M., Bonamy, D., Rouxel, T., *et al.* 2015. Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vickers's indentations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 418:66-79
30. Navarro, J.M.F., 2003. *El Vidrio*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
31. Lopes, F. M., Lima, A. M., Vilarigues, M., Coroado, J., Carvalho, C., Pires de Matos, A. 2006. Real Fábrica de Vidros de Coima – Chemical analysis of archaeological glass fragments. In: *Annales du 17th Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire Du Verre (AIHV)*, pp. 590-3
32. Swaisson, I.P., Dove, M.T., Palmer, D.C. 2003. Infrared and Raman spectroscopy studies of the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in cristobalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(6):353-65
33. Hu, G., Li, W., Xu, J., He, G., Ge, Y., Pan, Y. *et al.* 2016. Substantially reduced crystallization temperature of SBA-15 mesoporous silica in NaNO<sub>3</sub> molten salt. *Materials Letters*, 170:179-82
34. Costa, M.L.P. 2017. Compatibilidade térmica entre a grisalha e o vidro – um contributo para a conservação de vitrais históricos. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa



Anexo I – Digitalização das receitas utilizadas

Vidro de Som - Residência

Quartz	150
Potassa	50
Zarcão	40
Boarda	22
Arsênio	0,400
Nitrato	12
Calcareo	6
Univer	0,006

Figura I.1 – Receita FG1

Cristal de Veneza

Areia	200
Potassa	70
Zarcão	100
Felspath	16
Salitre	24
Arsênio	0,400
Acido borico	2
Univeral	4 gr

Figura I.2 – Receita FG2.1

Cristal nº 1 (garantido)

Areia	150
Potassa	30
Soda	22
Zarcão	50
Salitre	18
Felspath	6
Arsênio	0,300
Univeral	0,003

Figura I.3 – Receita FG3

Vidro de Som

Quartz	150
Soda	22
Potassa	30
Zarcão	50
Nitrato soda	8
Calcareo	6
Arsênio	0,400
Univ.	0,005

Figura I.4 – Receita FG4

Vidro de Som

Quartz	150
Potassa	50
Zarcão	30
Nitrato soda	10
Calcareo	6
Carbon. borico	22
Arsênio	0,400
Univ.	0,005

Figura I.5 – Receita FG5

Composição de Mês de maio cristal feita e composta  
por Augusto d'Almeida Guerra  
14/8/25

Sais	100
Potassa	42
Sais	10
Soda	8
Nitrato de Potassa	12
Carbonato de Sódio	5
Essência essencial	100
Essência estrajera	140
Borax	400 gms
Arsenico	150
Acido antimonico	400
Cubatto e niquel feito	8 gms

Figura I.6 – Receita COG1.1

Cristal feito por M. e composto em 3 de  
Novembro de 1924

Sais	100	100	Mes mais i bem cristal
Soda	8	10	afino bem cristal limpo
Sais	10	10	bestante cloro com brilho
Potassa	35	42	
Nitrato de Potassa	10	9	
cal	5	5	
Manganês P.V.P	110 gms	100	
Manganês Nacional	120	120	
arsenico	150	150	
acido antimonico	200	200	
Borax	200	400	
Nitrato de Soda		2	1924

Figura I.7 – Receita COG3

Cristal

Quartz	150 gms	(de cor Escuro ou preto)
Potassa	55 g	(possivelmente suco de (sic))
Ammonio	50 g	
Nitrato de Potassa	20 g	
Arsenico	1 g	
Manganico P.V.P.	530 gms	

Figura I.8 – Receita FG5

Anexo II – Receitas reproduzidas

Tabela II.1 - Receitas reproduzidas na presente dissertação e quantidade pesada de cada composto em gramas.

	Arcano da Fábrica da Marinha Grande					Arcano de Castro e Oliveira Guerra			Arcano da Fábrica das Gaivotas					
	MG1	MG2	MG3	MG4	MG5	COG1.1	COG2	COG3	FG1	FG2.1	FG3	FG4	FG5	
<b>SiO<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Confidencial									19,237	21,735			
<b>SiO<sub>2</sub></b>						22,408	21,910	22,625	21,428				22,581	23,006
<b>Vidro</b>														
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>						9,435	8,186	9,518	7,144	6,755	4,840	4,563	7,628	
<b>KNO<sub>3</sub></b>						2,687	2,930	2,062	1,717					
<b>KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b>										1,579	0,879			
<b>Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>						2,236	7,536	2,329	5,717	9,719	7,393	7,536	4,514	
<b>NaCO<sub>3</sub></b>						1,819		2,448	3,149		3,271	3,378		
<b>NaNO<sub>3</sub></b>										2,341	2,635	1,209	1,522	
<b>MnO<sub>2</sub></b>						0,055	0,0035	0,101						
<b>CoO+SiO<sub>2</sub></b>														
<b>CoO+NiO</b>						0,001			0,001	0,008	0,001	0,0012	0,0008	
<b>CaCO<sub>3</sub></b>								2,151	0,857			0,916	0,896	
<b>BaCO<sub>3</sub></b>						1,212							3,315	
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>						0,088		0,069						
<b>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-10H<sub>2</sub>O</b>						0,088		0,090						
<b>H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub></b>											0,202			

**Anexo III**– Formulação dos produtos precursores segundo literatura utilizadas  
Tabela III.1 – Misturas usadas e respetiva referência

Produto	Composto	Massa (g)	Referência
Zafre	SiO <sub>2</sub>	1,005	Machado, A., Vilarigues, M. 2016. Cobalt blue - Reproduction and characterisation of blue enamel recipes from The Handmaid to the Arts by Robert Dossie. <i>Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A</i> . 57. 131-140.
	CoO	0,500	
Universal	NiO	4,500g	Arcano da Fábrica das Gaivotas
	CoO	0,500g	
Areia da Barosa	SiO <sub>2</sub>	200,000g	Barros C.V. da S. 1969. <i>Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande: II Centenário, 1769-1969</i> . Lisboa.
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,734g	
Vidro Bom	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,159g	Filardi, V. H. 2009. <i>Os Arcanos</i> . Relatório Universitário não publicado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
	CaCO <sub>3</sub>	58,680g	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,187g	
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	46,400g	
	MnO <sub>2</sub>	0,186g	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,317g	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,659g	
	SiO <sub>2</sub>	197,410g	
	SnO <sub>2</sub>	0,138g	
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,005g	
	MgCO <sub>3</sub>	7,740g	

Tabela III.2 – Reagentes usados, função e identificação técnica

Reagente	Função	Fornecedor	CAS
SiO <sub>2</sub>	Formador de rede	Merck	60676-86-0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fundente	Sigma-Aldrich	584-08-7
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Formador de rede; Fundente	Panreac	-
NaNO <sub>3</sub>	Afinante	Merck	
MnO <sub>2</sub>	Descolorante	Panreac Didactic	-
CoO	Colorante	Alfa Aesar	1307-96-6
CaCO <sub>3</sub>	Estabilizador	Scharlau	47-34-1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Colorante	Riedel-de-Haën	1309-37-1
NaCO <sub>3</sub>	Fundente	Panreac	497-19-8
KNO <sub>3</sub>	Afinante	LabChem	7757-79-1
BaCO <sub>3</sub>	Estabilizador	Sigma-Aldrich	513-77-9
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Estabilizador	Merck	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Afinante	Alfa Aesar	1309-64-4
NiO	Colorante	Aldrich	1313-99-1
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Estabilizador	Barracha F.T.T. Lda.	-
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	Estabilizador	-	

#### Anexo IV – Programa de fusão utilizado

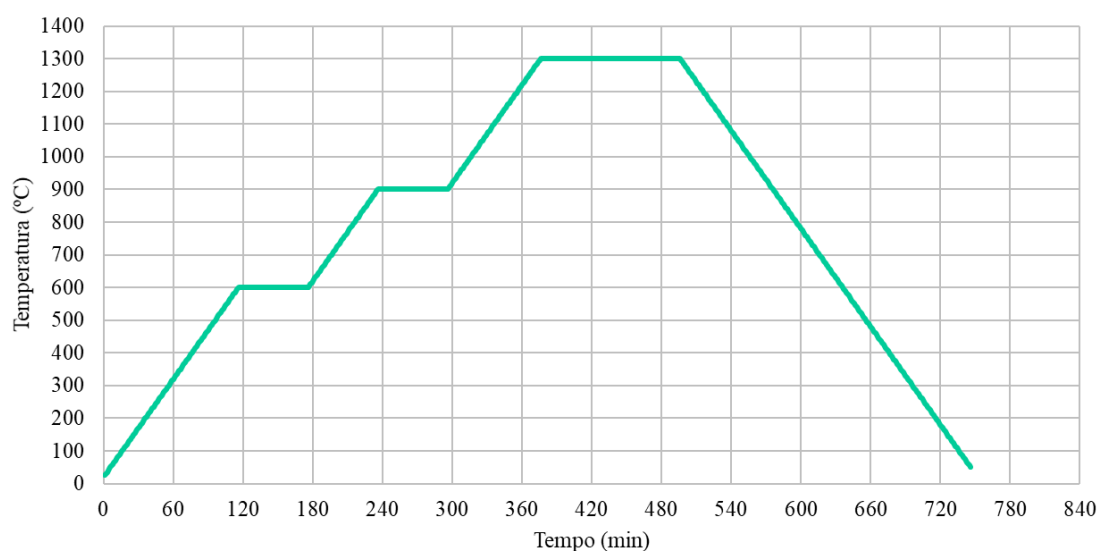


Figura IV.1 – Programa de fusão utilizado para toda as receitas de vidro

#### Anexo V – Procedimento experimental de produção dos cadinhos

Adicionar pela seguinte ordem:

- Água destilada 1000 ml
- Carboximetilcelulose 3,00 g
- Dolapix 6 ml
- MgO 0,50 g
- HCl 1 ml

Deixa em agitação durante uma hora e repousar trinta minutos.

Encher o molde de gesso com a pasta preparada e sempre que necessário voltar a encher o molde até se verificar a existência de uma parede com cerca de 0,5 cm de espessura.

Retirar o excesso de pasta e deixar secar até o cadinho estar praticamente solto do molde.

**Anexo VI - Levantamento das receitas de vidro de cristal nos arcanos**

Tabela VI.1 – Levantamento das receitas de vidro cristal presentes nos dois arcanos convertidas para uma reprodução de 40g de matéria-prima. Apenas estão compiladas as receitas cuja sua reprodução é viável.

Arcano da Fábrica das Gaivotas							
	Branco fino para lapidar	Cristal de Veneza	Cristal n°1	Vidro de Som (1)	Vidro de Som (2)	Vidro de Som (3)	Vidro de Som (4)
Areia francesa/quartzo	24,394				22,354	22,522	21,397
Soda	11,384		3,185	3,139		3,303	
Zarcão	0,813	10,142	7,238	6,992	4,471	7,507	5,706
Calcário	1,951				0,894	0,901	0,856
Salitre	0,813	0,203	2,609				
Carbonato de barita	0,488						
Arsénio	0,065	0,0406	0,043	0,043	0,0596	0,060	0,057
Manganês	0,089						
Mistura n°1	0,002						
Areia		20,284	21,715	21,406	7,451	4,504	7,132
Potassa		7,099	4,343				
Feldspato		1,623	0,869	0,571			
Ácido bórico		0,203		0,143			
Universal		0,406	0,0004	0,571	0,0007	0,0007	0,0008
Nitrato de potássio				2,854			1,719
Nitrato de sódio					1,490	1,201	
Carbonato de bário					3,279		
Barita							3,138

Arcano de Castro e Oliveira Guerra			
	Pg. 142	Pg. 143	Pg. 148
Quartzo	21,739	22,602	22,447
Potassa	7,971	9,501	9,428
Minium	7,246	2,262	2,245
Nitrato de potássio	2,898	2,034	2,694
Arsénio	0,145	0,034	0,034
Manganês P.B.V	0,0008		
Soda		2,260	1,796
Zarcão		2,260	
Cal		1,130	
Manganês P.V.P		0,023	
Manganês nacional		0,027	0,022
Óxido de antimónio		0,045	0,090
Bórax		0,090	0,090
Nitrato de soda		0,0005	
Carbonato de barita			1,122
Manganês estrangeiro			0,031
Universal			0,00017

Anexo VII – Composições de vidros de cristal do séculos XVII-XVIII segundo a literatura <sup>(2)</sup>:

Tabela VII.1 - Composições, em percentagem, de vidros potássicos:

Local		Denominação	Datação	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	PbO	CaO/K <sub>2</sub> O
Boêmia			1 <sup>a</sup> metade do séc. XVII	0,86	2,37	2,51	60,64	1,18		0,3	13,91	15,19	0,29	0,88	0,72	1,69			0,08	1,09
Alemanha	Altmünden	Goblet	c. 1710	0,18		0,15	72,88				16,43	0,39		0,05	0,07		1,26		9,48	0,02
	Dresden	Goblet	c. 1740	0,53			66,38			0,4	15,42	5,1		0,03	0,08		2,41		8,91	0,33
	Alemanha	Plaque	1700-1750			0,11	69,5				20,17	3,42		0,07	0,04		2,57		5,73	0,17
		Goblet	c. 1740	0,43			76,77				14,66	2,1		0,06			2,27		2,7	0,14
	Zechlin	Goblet	c. 1740	0,44		0,2	75,22				16,11	3,05		0,05	0,04		1,99		2,63	0,19
		Goblet	1738 - 1747	0,5			76,78				15,1	2,21		0,05	0,03		1,67		2,27	0,15
Polónia	Nalikobi	Goblet	c. 1740			0,92	70,04				19,69	4,78		0,12	0,19		1,84		2,09	0,24
		Flute				0,73	68,85			20,5	5,32		0,12	0,13		1,81		2,01	0,26	
		Goblet				0,73	69,31			20,79	5,24		0,14	0,12		1,67		1,85	0,25	
Bélgica	Antuèrpiã Mechelen	-	séc. XVII	7,1	2,2	1,6	63,3	0,4			15,5	7,9		0,5	0,4					0,51
		-		6,6	1,5	0,4	72	n.d.		13,2	4,2		0,06	0,08					0,32	
				1	1,3	1	71	n.d.	0,1	15	9		0,4	0,2		1		1		
				1,2	0,3	1,6	71	n.d.	0,1	21	4		0,6	0,2		n.d.		1		
				2	4,3	2	62	0,8	0,1	11	16		1,4	0,5		n.d.		n.d.		
Holanda	Groningen	-	1687-1698	7,7	<2,5	1,4	65,9	<1		0,6	14,4	5,8	0,08	0,55	0,33	0,05			4	2,5
		-		7,4	<2,5	1,6	53,6	<1	0,4	14,8	7,3	0,08	0,11	0,34	0,03			14,1	2	
Espanha	Royal Glass Manufacture em La Granja	Lamp chandelier	séc. XVIII	0,75	0,27	0,22	74,1	0,18			13,55	10,03		0,04	0,12		0,74			
Portugal	Teatro Romano de Lisboa e Rua do Arsenal			0,5	0,4	0,3	73,7	0,07		0,2	14,29	9,39	0,01	0,09	0,07					
			0,6	0,4	1,2	66,2	<0,02	<0,09	0,09	17,31	9,19	0,03	0,25	0,16	0,03	0,84			3,57	
			0,9	0,6	1,3	65,7	<0,05	0,13	0,16	15,01	10,37	0,03	0,29	0,21	0,02	0,9			4,38	
			0,9	0,6	0,7	66,8	0,71	0,13	0,13	15,15	11,48	0,04	0,32	0,21	0,02	1,01			2,47	
			0,6	0,9	<0,1	72	<0,05	0,13	0,11	13,56	10,89	0,01	0,08	0,06	<35	1,53			<100	
			0,7	0,2	8,1	69,8	0,06	0,1	0,12	13,02	7,2	0,01	0,03	0,05	0,03	0,7			<160	
			0,8	0,2	0,6	65,7	5,48	n.m.	0,18	18,86	7,48	0,04	0,39	0,13	0,03	13			60,9	
			7,9	0,1	0,6	71,7	0,08	n.m.	0,63	13,23	5,48	0,01	0,01	0,07	40	120			4,09	
			1,3	0,1	0,3	73,8	0,08	n.m.	0,16	13,6	9,02	0,06	0,06	0,05	60	1,07			9,73	
Portugal	Real Fábrica de vidros de Coia	Vessels	1 <sup>a</sup> metade do séc. XVIII			3,82	67,05	1,3		0,15	14,56	9,22	0,02	0,17	0,11	0,03	0,65		2,87	0,63
		Rod a retortoli				3,8	69,33	1,27		0,29	11,47	9,86	0,03	0,09	0,1	0,03	0,1		3,6	0,86
		Window glass				4,2	59,7	1,53		0,19	18,27	9,65	0,02	0,66	0,17	0,05	0,84		4,61	0,53

Tabela VII.2 - Composições, em percentagem, de vidros plúmbicos:

Local		Denominação	Datação	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O/CaO
Inglaterra	Silkstone, Yorkshire	-	1674-1685			0,4	65,3	16,7	0,5	0,1	0,08	16,44			33,4
		-	1674-1692			0,5	58,8	12,43	0,1	0,02	0,07	27,16			124
		-	1980-1720			0,5	53,7	9,33	0,1	0,02	0,06	36,07			93,3
		-	1685-1710			0,6	56	12,05	0,1	0,05	0,12	31,05			120,5
Holanda	Groningen	-	1687-1698	< 4,2	< 2,5	2,2	52,9	13,1	1,8	0,08	0,18	29,4			7,3
Espanha	Royal Glass Manufacture em La Granja	Lamp chandelier	séc. XVIII	0,09	0,03	0,21	59,28	15,81	0,13	0,09	0,15	24,05	0,13	0,03	
Portugal	Real Fábrica de vidros de Coia	-	1ª metade do séc. XVII			0,4	49	8,27	2,21	0,12	0,15	35,94			3,74



## **Anexo VIII – Condições de análise**

### Micro fluorescência de raios-X dispersiva de energias:

Os vidros reproduzidos foram analisados segundo a técnica de micro fluorescência de raios X dispersiva de energias, sendo realizada com o espectrofotômetro ARTAX 800 Bruker®, que se encontra equipado com um tubo de raios-X com alvo de Mo e detetor de Si(Li) Xflash® refrigerado por efeito Peltier.

Os espectros foram adquiridos sobre as seguintes condições de análise: potencial de 40 kV, 600  $\mu$ A de intensidade de corrente, tempo de aquisição de 360 segundos e sob atmosfera de hélio (com a função de purgar a atmosfera e ser assim possível detetar elementos leves, como a sílica).

Foram também analisados quatro padrões de vidro do Corning Museum of Glass (CMOG B (matriz sódica, CMOG C (matriz plúmbica), de modo a ser realizada a quantificação dos vidros recorrendo ao software WinAxil.

### Espetroscopia de Absorvância de UV-Vis:

As análises de espectroscopia de absorvância de UV-Vis foram efetuadas com um espectrómetro de fibra ótica Avantes AvaSpec-2048 (Avantes, Eerbeek, Netherlands), que opera entre 300 nm e 800nm com 300 linhas por mm. O alcance operacional é entre 200-1100nm e o aparelho possui um FWHM com resolução de 2,4nm. A luz emitida foi medida utilizando uma sonda de reflexão de 200 $\mu$ m (Avantes FCR 7-UV-200), que consiste em uma fibra de leitura central, rodeada por seis fibras de iluminação, cada uma das fibras apresenta um diâmetro de 200 $\mu$ m. Os espectros foram obtidos em modo de absorvância, entre 300-800nm, tempo de integração de 10 ms e 40 varrimentos.

### Calorimetria diferencial de varrimento:

A análise térmica das amostras foi realizada com DSC 404 F3 Pegasus®. Este aparelho está equipado com uma garrafa de gás azoto 5 (99,999% p.a.) e um forno que gera temperaturas até aos 1550°C. As amostras foram colocadas num cadinho de platina, não excedendo um total de quantidade de cerca de 0,100g. A velocidade utilizada foi 20K/min. Esta técnica fornece três valores de  $T_g$ ,  $T_g$  onset,  $T_g$  inflection e  $T_g$  end. Apesar de o valor mais viável ser o  $T_g$  inflection, por ser o único que não varia consoante o operador da máquina, de modo a ser possível comparar com a literatura de futuro foi usado o valor de  $T_g$  onset, uma vez que é o valor de mais comum utilização.

### Dilatometria:

A análise de dilatometria às amostras dos vidros reproduzidos foi realizada com um dilatômetro DIL 402 PC - NETZSCH, equipado com um forno que gera temperaturas até 1600°C. Possui um sistema de arrefecimento de ar forçado que permite arrefecer a amostra desde a temperatura máxima até à temperatura ambiente. A velocidade utilizada foi 5K/min. Todas as amostras foram previamente cortadas e polidas até atingirem um comprimento no máximo de 30mm.

#### Teste de dureza Vickers:

O teste de dureza Vickers usa uma pirâmide de base quadrada para aplicar pressão sobre uma superfície, criando assim uma impressão de uma indentação. A microdureza foi então determinada recorrendo ao equipamento de teste Zwick-Roell Indentec instalado na unidade de investigação CENIMAT. Foram efetuados dez pontos em cada amostra e cada ponto foi medido três vezes com um tempo de medição de 15 segundos.

#### Microscopia Ótica:

As indentações do teste de dureza Vickers foram observadas num microscópio Zeiss Axioplan 2 equipado com iluminação de halogénio HAL100 e iluminação ultravioleta com lâmpada de mercúrio HBO100. As imagens foram registadas com equipamento fotográfico digital Nikon DMX1220F acoplado ao microscópio. A aquisição e tratamento de imagens foi feito com o software ACT-1.

#### Micro espectrometria de Raman:

Os espectros Raman foram adquiridos num espectrómetro Labram 300 Jobin Yvon equipado com um laser He-Ne com uma potência de 17 mW, operando a 532 nm. O laser foi focado com uma lente Olympus 50x ou 100x. O laser foi utilizado durante 5 ciclos com um tempo de exposição de 30 segundos.

Anexo IX – Resultados da quantificação

Tabela IX.1 - - Tabela comparativa dos valores teóricos da composição dos vidros reproduzidos e quantificação com EDXRF.

		SiO <sub>2</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CoO	NiO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	MgO	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MG1	Teórico	61,0%	21,09%	0,9%	10,36%	4,81%	0,5%	0,31%	0,10%	0,001%	-	0,19%		0,02%	0,5%	-	-	-	0,24%
	Quantificação	63,3% ± 0,6%	21,62% ± 0,50%		10,97% ± 0,15%	3,53% ± 0,11%	-	0,43% ± 0,01%	0,12% ± 0,002%	-	-	-	0,011% ± 0,001%	0,00192% ± 0,00001%		-	-	-	-
MG2	Teórico	61,1%	20,83%	1,6%	9,51%	4,74%	0,5%	0,31%	0,13%	0,001%	-	0,19%		0,02%	0,5%	-	-	-	0,24%
	Quantificação	56,4% ± 1,1%	28,583% ± 0,58%		8,88% ± 0,13%	5,18% ± 0,25%	-	0,38% ± 0,02%	0,11% ± 0,003%	-	-	-	0,65% ± 0,07%	0,025% ± 0,0001%		-	-	-	-
MG3	Teórico	54,4%	35,58%	1,4%	6,13%	1,22%	-	0,46%	0,17%	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	Quantificação	52,6% ± 0,6%	38,61% ± 0,53%		7,07% ± 0,05%	0,80% ± 0,06%	-	0,67% ± 0,004%	0,22% ± 0,01%	-	-	-	0,004% ± 0,001%	0,00211% ± 0,0001%	-	-	-	-	-
MG4	Teórico	59,6%	21,08%	1,7%	9,92%	4,71%	0,5%	0,30%	0,19%	0,001%	-	0,19%		0,02%	0,5%	-	-	-	0,24%
	Quantificação	60,4% ± 1,1%	23,868% ± 1,11%		9,76% ± 0,10%	5,34% ± 0,07%	-	0,33% ± 0,01%	0,15% ± 0,003%	-	-	-	0,17% ± 0,03%	-	-	-	-	-	-
MG5	Teórico	57,5%	27,23%	1,7%	10,88%	-	-	0,50%	0,08%	0,002%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Quantificação	53,8% ± 0,5%	36,37% ± 0,67%		9,06% ± 0,18%	0,057% ± 0,02%	-	0,65% ± 0,03%	0,08% ± 0,004%	0,006% ± 0,001%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
COG1.1	Teórico	63,1%	6,15%	-	22,26%	-	-	-	0,15%	0,0003%	0,003%	-	-	-	-	2,65%	0,17%	-	0,25%
	Quantificação	62,0% ± 0,4%	10,47% ± 0,31%		21,93% ± 0,09%	0,04% ± 0,002%	-	0,03% ± 0,001%	0,16% ± 0,003%	0,002% ± 0,00002	-	-	0,08% ± 0,004%	-	-	5,41% ± 0,11%	-	-	-
COG2	Teórico	58,7%	19,72%	-	19,18%	-	-	-	0,01%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Quantificação	61,6% ± 2,4%	21,03% ± 1,69%	-	17,33% ± 0,87%	-	-	0,01% ± 0,001%	0,01% ± 0,001%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
COG3	Teórico	64,2%	6,45%	-	21,13%	3,42%	-	-	0,29%	-	-	-	-	-	-	-	0,18%	-	0,20%
	Quantificação	64,8% ± 0,5%	9,00% ± 0,28%	-	21,97% ± 0,15%	3,99% ± 0,08%	-	0,03% ± 0,001%	0,24% ± 0,003%	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02% ± 0,001%	-
FG1	Teórico	60,1%	15,66%	-	16,20%	1,35%	-	-	-	0,0003%	0,003%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Quantificação	56,7% ± 0,9%	25,76% ± 0,61%	-	16,00% ± 0,30%	1,52% ± 0,06%	-	0,01% ± 0,001%	-	0,003% ± 0,0003%	0,01% ± 0,001%	-	-	-	-	-	-	-	-
FG2.1	Teórico	56,1%	25,83%	2,39	13,34%	-	0,9%	0,45%	-	0,00%	0,02%	-	-	-	-	-	0,31%	-	-
	Quantificação	52,2% ± 2,8%	34,63% ± 3,37%		11,50% ± 0,56%	0,07% ± 0,02%	-	0,69% ± 0,08%	-	-	0,02% ± 0,002%	-	-	-	-	-	-	-	-
FG3	Teórico	60,4%	19,48%	8,1%	9,34%	-	0,5%	0,50%	-	0,0003%	0,002%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Quantificação	56,7% ± 1,8%	32,89% ± 1,72%		9,58% ± 0,20%	0,10% ± 0,01%	-	0,76% ± 0,05%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02% ± 0,005%
FG4	Teórico	61,8%	20,15%	6,7%	8,52%	1,41%	-	-	-	0,0003%	0,003%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Quantificação	58,6% ± 2,0%	30,60% ± 1,73%		9,15% ± 0,18%	1,57% ± 0,08%	-	0,01% ± 0,0001%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02% ± 0,001%
FG5	Teórico	62,3%	11,94%	1,53	14,08%	1,36%	-	-	-	0,0002%	0,002%	-	-	-	-	6,97%	-	-	-
	Quantificação	60,7% ± 1,2%	15,16% ± 0,68%		11,67% ± 0,29%	1,19% ± 0,03%	-	0,01% ± 0,0004%	-	-	-	-	-	-	-	11,33% ± 0,58%	-	-	-
VIDRO BOM	Teórico	71,1%	-	-	11,40%	11,85%	1,1%	0,07%	0,07%	-	-	0,47%	0,60%	0,05%	1,3%	-	-	-	-
	Quantificação	72,8% ± 1,5%	-	-	12,00% ± 0,52%	11,70% ± 0,37%	2,0% ± 1,2%	0,10% ± 0,02%	0,06% ± 0,003%	-	-	0,060% ± 0,01%	1,19% ± 0,14%	0,10% ± 0,003%	-	-	-	-	-

**Anexo X** – Espectros de calorimetria diferencial de varrimento e de dilatometria

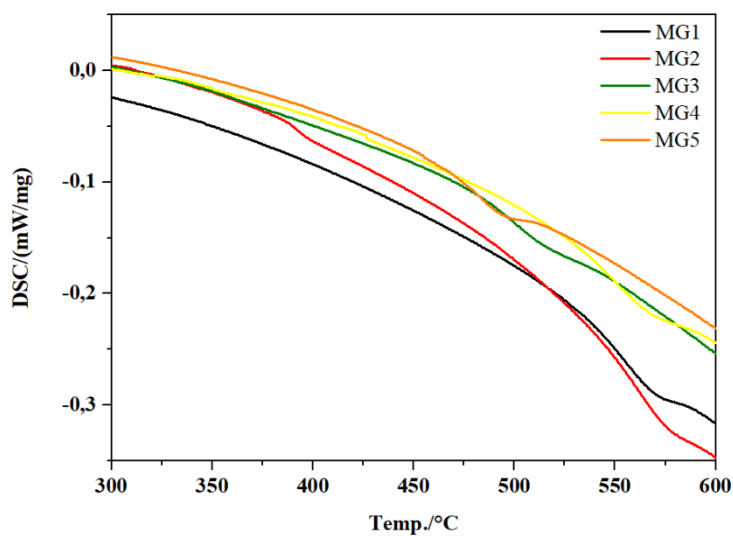


Figura X.1 – Espectros de calorimetria diferencial de varrimento das amostras MG

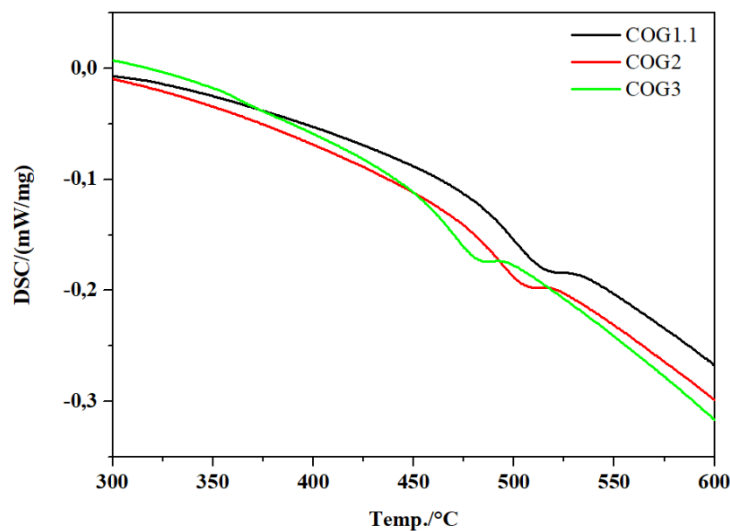


Figura X.2 – Espectros de calorimetria diferencial de varrimento das amostras COG

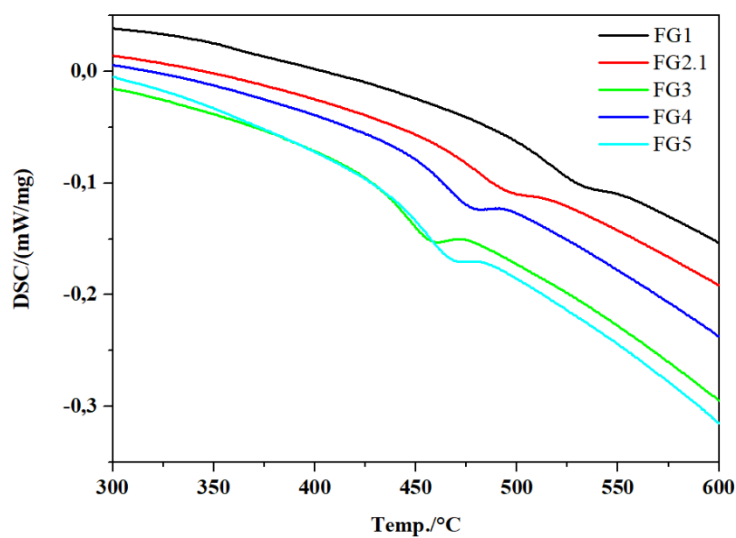


Figura X.3 – Espectros de calorimetria diferencial de varrimento das amostras FG

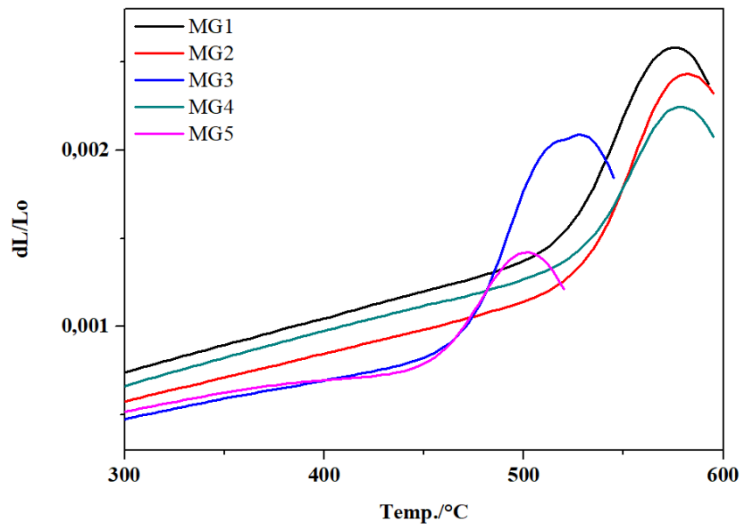


Figura X.4 – Espectros de dilatométrica das amostras MG

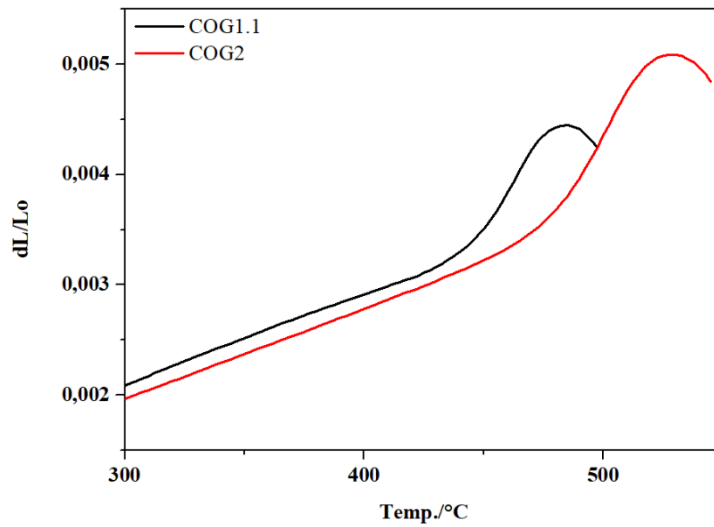


Figura X.5 – Espectros de dilatométrica das amostras COG

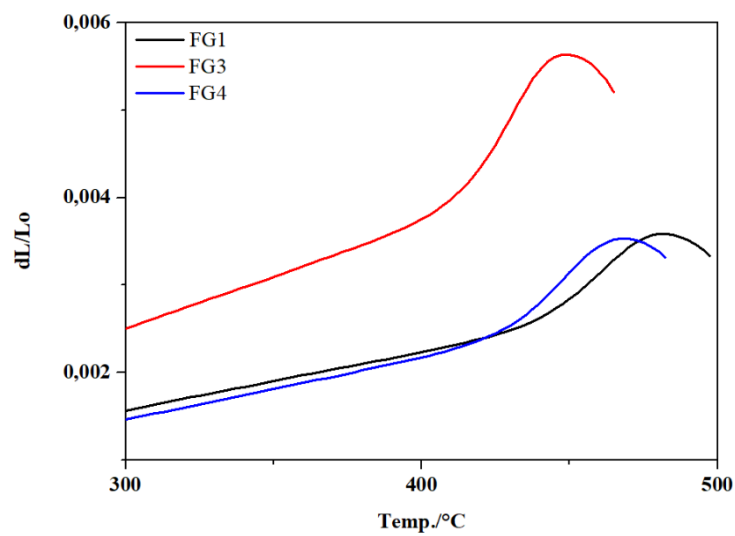


Figura X.6 – Espectros de dilatométrica das amostras FG

**Anexo XI – Esquema dos diversos nomes da Fábrica da Marinha Grande**

