

ARQUEOLOGIA EM PORTUGAL

2017 – Estado da Questão



ASSOCIAÇÃO
DOS ARQUEÓLOGOS
PORTUGUESES

Coordenação editorial: José Morais Arnaud, Andrea Martins
Design gráfico: Flatland Design

Produção: Greca – Artes Gráficas, Lda.
Tiragem: 500 exemplares
Depósito Legal: 433460/17
ISBN: 978-972-9451-71-3

Associação dos Arqueólogos Portugueses
Lisboa, 2017

O conteúdo dos artigos é da inteira responsabilidade dos autores. Sendo assim a Associação dos Arqueólogos Portugueses declina qualquer responsabilidade por eventuais equívocos ou questões de ordem ética e legal.

Desenho de capa:

Levantamento topográfico de Vila Nova de São Pedro (J. M. Arnaud e J. L. Gonçalves, 1990). O desenho foi retirado do artigo 48 (p. 591).

Patrocinador oficial


ASSOCIAÇÃO
DOS ARQUEÓLOGOS
PORTUGUESES


MUSEU
ARQUEOLÓGICO
DO CARMO


LISBOA
UNIVERSIDADE
DE LISBOA


LETRAS
LISBOA


FACULDADE DE CIÊNCIAS
SOCIAIS E HUMANAS
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA


FUNDAÇÃO
MILLENNIUM
BCP

CERÂMICA PORTUGUESA AZUL SOBRE AZUL – SÉCULOS XVI E XVII

Luís Filipe Vieira Ferreira¹, Isabel Ferreira Machado², Tânia Manuel Casimiro³

RESUMO

Estudou-se neste trabalho a cerâmica Azul sobre Azul (berettino) encontrada em contextos arqueológicos de produção e consumo, nomeadamente escavações em Lisboa e noutros sítios arqueológicos em Portugal (2^a metade Séc. XVI e inícios do Séc. XVII). A abundância desta faiança levou-nos a compará-la com outras semelhantes fabricadas em Itália, Ligúria (Savona e Albisola), em Espanha (fornos de Triana) e Países Baixos.

Foram detectadas diferenças significativas nos difractogramas das pastas das cerâmicas destes quatro países. Na maior parte das amostras foi identificado como pigmento nos vidrados azul escuro e azul claro o silicato de cobalto, usando as espectroscopias de micro-Raman e reflectância difusa. As representações bivariáveis de Al/Si vs. Ca/Si evidenciam comportamentos bem diferenciados para as cerâmicas de Lisboa e Sevilha.

Palavras-chave: Cerâmica Portuguesa antiga, Louça Azul sobre Azul, DRX, FRX, Micro-Raman.

ABSTRACT

Blue on blue (Berettino) sherds appeared in numerous production and consumption archaeological excavations in Lisbon and other archaeological sites in Portugal (mid 16th – beg. 17th c.). The abundance of this interesting faience lead us to compare it with similar pottery from other well-known production centres in Italy, namely Liguria (Savona and Albisola), Spain (Triana kilns) and Low Countries.

Differences in the diffraction patterns of the sherds' pastes from the four countries were observed. In most samples cobalt blue silicate (cobalt olivine) was identified in the dark blue or light blue glazes by the use of micro-Raman spectroscopy and diffuse reflectance spectra. Bivariate plots of Al/Si vs. Ca/Si also evidence clear differences for Lisbon and Seville pottery.

Keywords: Portuguese ancient ceramics, Lisbon blue on blue pottery, XRD, XRF, Micro-Raman.

1. INTRODUÇÃO

A faiança azul sobre azul distingue-se pelo seu fundo azul claro decorado com diferentes motivos em azul escuro. O fundo vidrado apresenta uma gama de cor entre o azul de cobalto e o branco/azul leitoso, sendo comuns decorações florais, de folhas ou padrões geométricos, embora também existam com frequência figuras humanas e casas (Carta, 2008).

As primeiras produções deste tipo de cerâmica surgiram em Itália (Faenza), na 2^a metade do século XV e, em face ao sucesso deste tipo de faiança, rapida-

mente a produção estendeu-se aos centros de Ligúria e Veneza (Ruffini *et al.*, 2005; Rasmussen, 1989). Em finais do século XVI, esta louça constituía uma das principais exportações italianas e foi encontrada na área Mediterrânica, Espanha, Portugal e mesmo no Norte da Europa, com vários achados no Reino Unido e nos Países Baixos (Amaro *et al.*, 2013; Carta, 2003, Pearce, 2007; Japers, 2009).

Por volta de 1500 e até 1630, aproximadamente, as oficinas mais importantes de Sevilha começaram a produzir esta faiança, imitando as produções italianas (Jimenez de Haro *et al.*, 1994; López Torres *et al.*,

1. ICQFM – Centro de Química-Física Molecular and IN – Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa; lfvieiraferreira@tecnico.ulisboa.pt

2. ICQFM – Centro de Química-Física Molecular and IN – Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa; Instituto Politécnico de Portalegre; ilferreiramachado@tecnico.ulisboa.pt

3. Instituto de Arqueologia e Paleociências, Instituto de História Contemporânea da Universidade Nova de Lisboa. Pós-doc FCT; tmcasimiro@fsh.unl.pt

1998). Sevilha tem sido considerado como o único centro de produção cerâmica com vidro estânico azul sobre azul na Península Ibérica. Sevilha foi também um grande centro de exportação e, embora, ao momento, ainda não seja fácil distinguir produções italianas, portuguesas e espanholas, a maioria das colónias do Novo Mundo parecem ter recebido cerâmica da Andaluzia (Deagan, 1987).

Até agora são conhecidos muito poucos estudos relativos à análise arqueométrica destas faianças azul sobre azul (Capelli *et al.*, 2011, 2015). Vale a pena mencionar o trabalho de Jimenez de Haro *et al.*, 1994, baseado nas composições elementares e mineralógicas de restos de cerâmicas espanholas (Sevilha e Talavera) e italianas, encontrados no Palácio de Mañara em Sevilha (séculos XV-XVI).

Foi feita uma tentativa de distinguir o berettino produzido em diferentes centros italianos baseada nos materiais de partida e na composição dos vidrados (Ruffini *et al.* 2005).

Nos Países Baixos o berettino é significativamente diferente, sendo a decoração azul escura obtida com manganês sobre um fundo azul mais escuro também, o que claramente o distingue (Wilcoxon, 1987). Neste trabalho, demonstra-se que a faiança azul sobre azul dos séculos XVI e XVII encontrada em inúmeros sítios arqueológicos em Portugal, e tradicionalmente considerada de origem espanhola (Sevilha) ou italiana, foi de facto uma produção de Lisboa. Esta afirmação é muito importante para os estudos das cerâmicas da Época Moderna. Considerava-se que toda a cerâmica azul sobre azul encontrada na Europa do Norte, no Novo Mundo e mesmo nas colónias portuguesas era de origem italiana ou espanhola. A partir de agora os estudiosos destas matérias deverão interrogar-se se, de facto, se encontram perante produções lisboetas.

Todas as amostras apresentadas na Figura 1 foram estudadas usando espectroscopias não invasivas ou, quando muito, pouco invasivas, correlacionando informação obtida por diferentes técnicas, designadamente: emissão de fluorescência de Raios-X (FRX), micro-Raman e absorção de estado fundamental em modo de reflectância difusa (RD). Igualmente foram realizados ensaios de difracção de Raios-X em pós (DRX). Esta abordagem multidisciplinar, aplicada ao estudo arqueométrico de faianças portuguesas, tem sido usada por nós em trabalhos sobre cerâmicas dos Sécs. XVI e XVII (Vieira Ferreira *et al.*, 2013a, 2013b, 2014, 2015a, 2015b, 2016a, 2016b).

O objectivo principal deste estudo é a caracterização espectroscópica das pastas, pigmentos e vidrados da cerâmica azul sobre azul, encontrada em escavações arqueológicas em Lisboa ou em território português e a comparação desses resultados com os obtidos para cerâmicas italianas, espanholas ou dos Países Baixos. Em inúmeros casos, o silicato de cobalto (olivina de cobalto) foi identificado nos vidrados azuis pela utilização da espectroscopia micro-Raman e espectros de absorção em modo de reflectância difusa. As diferenças encontradas nos difractogramas das pastas cerâmicas bem como nas composições elementares serão analisadas para os quatro países. Será igualmente feita uma comparação usando representações bivariáveis de Al/Si vs Ca/Si.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas Utilizadas

2.1.1. Espectroscopia de micro-Raman:

As medidas de micro-Raman deste trabalho foram realizadas num aparelho LabSpec da Jobin-Yvon e ainda num sistema Renishaw InVia Basis. A metodologia usada está descrita com detalhe em publicações anteriores (Vieira Ferreira *et al.*, 2015a, 2016a).

2.1.2. Espectroscopia Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das pastas cerâmicas e dos vidrados foi feita, com rigor, usando FRX (Vieira Ferreira *et al.*, 2007, 2014, 2015a, 2015b, 2016). Podem encontrar-se os detalhes experimentais da análise nas mesmas referências.

2.1.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa de Estado Fundamental (RD)

Estes espectros, Reflectâncias, R, e Funções de Remissão, F(R), foram obtidos num sistema descrito com detalhe na referências Vieira Ferreira *et al.*, 2007, 2014, 2015a, 2015b, 2016.

2.1.4. Ensaios de Difracção de Raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas a partir de amostras em pó de pastas cerâmicas está descrita em Vieira Ferreira *et al.*, 2015a, 2016. Os picos de Quartzo (a $2\theta = 21.0, 26.7$) foram normalizados de modo a permitir comparações para os outros minerais.

2.2. Materiais Estudados e sua Caracterização

A Figura 1 mostra algumas das amostras seleccionadas.

nadas para este trabalho. Todos os fragmentos estudados foram recolhidos em sítios arqueológicos e datados de acordo com a estratigrafia identificada, estendendo-se desde meados do século XVI as começos da centúria seguinte. Na área de Lisboa recolheram-se amostras na Aldeia Palafítica (a sul do Barreiro), um contexto de consumo, Largo de Jesus e Largo de Santos (em Lisboa), ambos contextos de produção. As amostras de Sevilha provêm de valas de despejos ou caqueiros dos fornos de Triana. Também as de Ligúria (Savona e Albisola) foram encontradas em contextos semelhantes. A única amostra estudada dos Países Baixos é proveniente de uma escavação realizada em Enkhuizen.

As espectroscopias de micro-Raman, RD e FRX são não invasivas e foram aplicadas directamente sobre a pasta ou vidrado. No caso da difracção de Raios-X usaram-se cerca de 10 mg de pasta cerâmica retirada com auxílio de um micro motor e posteriormente homogeneizada em almofariz de ágata.

A irradiação em FRX e DRX é feita num círculo de 3 mm de diâmetro. Os dois equipamentos de micro-Raman usados têm capacidades de confocalidade permitindo estudos em profundidade até cerca de 150 microns.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos de DRX

Na Figura 2 apresentam-se difractogramas representativos de amostras dos quatro países estudados. Todas as identificações de minerais foram feitas com base no software High Score Plus - Panalytical e com as bases de dados PDF4 ou RRUFF (RRUFF, consultada em 2016/2017).

A curva (i) da Figura 2 exhibe o difractograma das pastas cerâmicas das amostras azul sobre azul de Lisboa. Os picos principais foram atribuídos a: quartzo (Q, SiO₂, picos principais a 2θ = 21.0, 26.7, 36.7, 46.0, 50.2, 54.9, 60.0, 68.2), guelenite (G, Ca₂Al(AlSi)O₇, picos principais a 2θ = 17.6, 24.3, 29.3, 31.4, 37.3, 44.5, 52.2, 61.3), diópsido (D, CaMgSi₂O₆, picos principais a 2θ = 29.9, 30.5, 31.0, 35.1, 35.7, 44.8, 52.1, 56.9, 65.9), anortite (An, CaAl₂Si₂O₈, picos principais a 2θ = 22, 28) e andradite, (A, Ca₃Fe₂(SiO₄)₃, picos principais a 2θ = 33.5, 57.5). Na grande maioria das amostras de Lisboa não se detectou calcite (C, CaCO₃, picos principais a 2θ = 29.5, 47.5).

Todas as pastas de Lisboa estudadas são semelhantes e foram muito provavelmente feitas com argilas dos

mesmos barreiros. Foram recentemente publicados pelo nosso grupo difractogramas muito semelhantes (Vieira Ferreira *et al.*, 2015a, 2015b), que, na maior parte dos casos, exibem pequenas quantidades de guelenite e grandes quantidades de diópsido. A formação do diópsido, um silicato de cálcio e magnésio, implica a existência de Ca e Mg na matéria-prima inicial ou o uso de argilas que já contenham diópsido à partida (Vieira Ferreira *et al.*, 2015a). Outras pastas de azul sobre azul de Lisboa não apresentam guelenite (Vieira Ferreira *et al.*, 2015a, 2015b), mas estes casos são muito raros. Concluímos então que todos estes dados (e outros apresentados mais tarde neste artigo) apontam para a atribuição destas cerâmicas a oficinas de Lisboa usando as argilas Tipo 2, como discutidos em Vieira Ferreira *et al.*, 2015a, 2015b.

Na matéria-prima das argilas Tipo 2 não existe guelenite. A guelenite e anortite são formadas durante a cozedura no forno. É muito raro nas amostras de Lisboa observar-se calcite nos difractogramas. Este facto está relacionado com a quantidade inicial de calcite na matéria prima, mas também com a temperatura de cozimento nos fornos cerâmicos de Lisboa, usualmente mais elevada do que a dos fornos de Sevilha (Vieira Ferreira *et al.*, 2013, 2014).

A curva (ii) da Figura 2 refere-se a amostras de Sevilha e também mostra como constituintes principais quartzo, guelenite, diópsido e alguma andradite. No entanto, a quantidade de guelenite é muito superior à que existe nas amostras de Lisboa. A calcite foi detectada em quantidades significativas em todas as amostras de Sevilha, evidenciando deste modo diferenças nas matérias primas. Neste caso de Sevilha certamente foram usados materiais miocénicos, as margas da área de Sevilha com alto conteúdo de calcite (Garofano *et al.*, 2015; Perez-Rodriguez *et al.*, 1994; Jimenez de Haro *et al.*, 1994; Myers *et al.*, 1992, Vieira Ferreira *et al.*, 2014, 2016a).

A curva (iii) da Figura 2 mostra o difractograma das amostras de Savona e evidencia como constituintes principais quartzo, diópsido e anortite, estando praticamente ausente a guelenite. Existe semelhança com o difractograma de Lisboa só que a andradite está agora ausente, nesta e em todas as amostras italianas. A curva (iv) da Figura 2 mostra o difractograma representativo das amostras de Albisola estudadas e, neste caso, a guelenite está completamente ausente.

Enfatiza-se que nas amostras italianas o teor em diópsido é o mais elevado de todos quando compara-

mos estas com as amostras de Lisboa, Sevilha e Países Baixos.

Finalmente, na curva (v) da Figura 2, referente à amostra de Enkhuizen, os teores em guelenite e diópsido são os menores relativamente a todas as outras amostras estudadas.

3.2. Estudos de FRX (Tabela 1)

O FRX é uma técnica sensível de análise elementar não destrutiva, que permite a quantificação de elementos entre o magnésio e o urânio, que podem existir nas amostras como elementos maioritários, minoritários e vestigiais (Vieira Ferreira *et al.*, 2014, 2015a, 2015b, 2016a, 2016b; Ricci *et al.*, 2016; Simsek *et al.*, 2014).

A Tabela 1 apresenta os resultados da composição química em % em peso para elementos maioritários, minoritários e em partes por milhão (ppm) para elementos vestigiais. Os dados estão normalizados a 100% em peso.

Tipicamente, quase todas as amostras analisadas são de pastas com elevado conteúdo em SiO₂ (na gama de 43-57% em peso) e alumina (9-13% em peso). As amostras evidenciam altos conteúdos em cálcio no caso de Sevilha (cerca de 29-31% em peso), enquanto que para Lisboa, Ligúria e Países Baixos os teores em cálcio são mais reduzidos.

O conteúdo em MgO situa-se na gama de 2,5 a 3,7% em peso, aproximadamente, consistente com a existência de diópsido, com excepção da amostra de Enkhuizen onde apenas se detectou 1,7% em peso. O conteúdo em Fe₂O₃ situa-se na gama de 8 a 10% em peso, enquanto que para os Países Baixos apenas existem 6% em peso. As amostras que apresentam maior teor em ferro são aquelas em que a presença do mineral andradite foi detectada, o que é consistente com os difractogramas já apresentados.

No que diz respeito aos vidrados foi possível observar que os componentes principais são o SiO₂ e PbO, que abrangem 74 a 81% da composição total do vidrado. Em todas os vidrados estudados, PbO situa-se na gama de 20 a 25% em peso. O SnO₂, que é um agente opacificante, aparece na gama de 2 a 11% em peso. Todos os vidrados estudados são vidrados de chumbo, de acordo com a classificação de Gratuze (Gratuze *et al.*, 1995).

A grande quantidade de fundentes (K₂O, MgO, CaO e PbO), sugere o uso de fornos com temperaturas relativamente baixas. Em todas as amostras vidradas, o teor em SiO₂ situa-se na gama de 40-60% em peso

e foi observada uma razão PbO/SiO₂ de 0,4-0,8. Análises anteriores realizadas pelo nosso grupo em numerosos fragmentos de cerâmica de Lisboa, revelaram que o teor em Na é, usualmente, menos de metade do teor em K (Vieira Ferreira *et al.*, 2013a e b). A cor azul foi obtida com cobalto (teores em CoO de 0,12 ou 1,7 % em peso), numa gama correspondente aos vidrados azuis claro e escuro. A associação de elementos Co-Fe-Ni-As foi detectada em todas as amostras estudadas, o que é consistente com o uso de cobalto da região mineira de Erzgebirge, Saxónia, Alemanha. Esta região da Saxónia foi um importante centro de produção de pigmentos, exportando-os para toda a Europa (Gratuze *et al.*, 1992; 1996).

O fundo azul claro leitoso de amostra Albisola 2 (Figura 1) é diferente dos outros e não se detectou cobalto. Nesta amostra foi observado um conteúdo elevado em CuO (0,3-0,4% em peso) quando comparado com todas as outras amostras. Ruffini refere a presença de quantidades elevadas de cobre (acima de 0,2% em peso) que afecta o fundo branco de vidrados berettino da Ligúria e Veneza (Ruffini *et al.*, 2005).

A amostra dos Países Baixos evidencia uma combinação de manganês e de cobalto nos vidrados, com um conteúdo elevado em MnO (5,5-7,7% em peso). O conteúdo em Co também é elevado sugerindo o uso de minérios ricos em cobalto e manganês (Colomban *et al.* 2004, Colomban, 2013). A utilização de Mn para produzir vidrado negro é igualmente referido na literatura (Molera *et al.*, 2013; Pérez-Arantegui *et al.*, 1999).

O uso dos dados referentes a pastas apresentados na Tabela 1 e de todos os conteúdos elementares das 22 amostras de azul sobre azul estudadas neste trabalho permitiu-nos estabelecer correlações rigorosas entre alguns dos elementos minoritários, normalizados pela razão do conteúdo em sílica para excluir os efeitos de penetração da radiação de Raios-X, como foi proposto por Simsek (Simsek *et al.*, 2014). Na Figura 3(a) mostra-se a representação bivariável de Al/Si vs Ca/Si, a partir da qual de estabelece uma distinção muito clara das amostras de Lisboa relativamente às amostras de Sevilha. A quantidade de cálcio nos cacos de Sevilha é a maior entre todas as amostras estudadas, como se pode ver no elipsóide localizado nos altos conteúdos de cálcio. Claramente, as amostras italianas ocupam uma posição intermédia em termos do conteúdo de cálcio. Podem extrair-se conclusões análogas das representações de K/Si vs Ca/Si.

Tendo em conta que apenas se apresentam 22 amostras no gráfico da Figura 3(a) e que destas apenas 6 se referem a Lisboa, entendemos alargar este estudo de composição das pastas a outras amostras cerâmicas de sítios arqueológicos de Lisboa, com amostras datadas dos Séc. XVI e XVII. O resultados deste estudo está apresentado na Figura 3(b) onde se mostram dados de Al/Si vs Ca/Si.

Neste gráfico estão representadas matérias primas de dois barreiros totalmente distintos: na primeira, à esquerda, existem muito pequenas quantidades de cálcio ou mesmo quase a sua ausência. Actualmente está bem documentado que, nos fornos de Santo António de Charneca e Mata da Machada, ambos localizados na margem sul do rio Tejo, região de Lisboa, foram usadas argilas Pliocénicas, com baixos teores em cálcio. Estas argilas não existem na região central de Lisboa, onde os barreiros são Miocénicos (Vieira Ferreira *et al.*, 2015a). As amostras destes dois grupos estão claramente separadas na Figura 3(b) estando as argilas de Lisboa, de origem Terciária, localizadas num elipsóide cujas abcissas variam de 0.2-0.9, o que é consistente com os dados da Figura 3(a), mas agora usando um maior número de amostras (as amostras da Figura 3(a) não estão incluídas aqui). Portanto, usando os dados das Figuras 3(a) e 3(b) é possível estabelecer, com uma certeza razoável, uma distinção entre as amostras de Lisboa e de Sevilha, enquanto que as italianas ocupam uma posição entre estes dois extremos.

3.3. Estudos de micro-Raman e RD

Existe uma semelhança entre as curvas (i) a (iv) da Figura 4: o pigmento azul escuro é o mesmo em todas estas amostras. Este pigmento é o silicato de cobalto (olivina de cobalto), bem descrito na literatura (de Waal *et al.*, 2009; Colomban *et al.*, 2013; Gratuze *et al.* 1995; Vieira Ferreira *et al.*, 2013a), apresentando os picos principais a 344, 397, 462 e 826 cm^{-1} (de Waal *et al.*, 2009). Este pigmento azul é diferente do azul de cobalto que se encontra nas porcelanas azuis e brancas Ming cujos picos principais são 202 cm^{-1} e 512 cm^{-1} (Bell and Clark *et al.* 1997; Vieira Ferreira *et al.*, 2013a).

A curva (i) da Figura 4 mostra o espectro Raman do vidro azul escuro onde, sobreposto ao espectro Raman do vidro (bandas com máximos a 463 cm^{-1} e 968 cm^{-1}), aparece o silicato de cobalto. O índice de polimerização de Colomban (Colomban *et al.*, 2005, 2006), para esta amostra, é $I_p = 0.8$, indican-

do a temperatura de cozimento do forno de 950 °C, de acordo com estudos anteriores de cerâmica de Lisboa (Vieira Ferreira *et al.*, 2013b, 2015a, 2015b). O pico Raman de 663 cm^{-1} é bem visível (T, SnO₂, picos principais a 475, 633 e 775 cm^{-1}) (base de dados RRUFF, consultada em 2016/2017).

Na curva (ii) da Figura 4, apresenta-se um sinal de silicato de cobalto para as amostras de Sevilha, que é a mais forte e bem definida assinatura de olivina de cobalto encontrada em todo este trabalho. Deve mencionar-se que em muitos casos de vidrados azuis a assinatura Raman do silicato de cobalto não é observada, apesar de ser visível a olho nu a cor azul. Os iões Co²⁺ na matriz vidrada não dão assinatura Raman específica, até que a saturação conduza à precipitação de cristais de silicato de cobalto (Kirmizi *et al.*, 2010). Esta assinatura Raman gigantesca é excepcional e pouco comum na faiança dos Séc. XVI-XVII.

Gratuze refere (Gratuze *et al.*, 1995) que, em 1520, foi descoberta em Erzgebirge, na Saxónia, a preparação de uma frita contendo silicato de cobalto (smalt). Este pigmento tornou-se um importante monopólio de exportação da Saxónia para toda a Europa, a partir do Séc. XVI.

As curvas (iii) e (iv) apresentam os espectros Raman para Savona e Albisola onde, de novo, se pode ver a assinatura espectral do silicato de cobalto, embora mais reduzida que a encontrada em Sevilha. No fundo azul leitoso foi observada uma elevada quantidade de óxido de estanho, mas não foi vista uma assinatura específica do azul.

Na curva (v) da Figura 4 (Países Baixos) não se detectou assinatura específica para o azul, mas detectou-se a assinatura Raman da braunite (espectro não mostrado). Foi usado negro de carvão como agente escurecedor (picos principais a 1325 cm^{-1} e 1585 cm^{-1}). Os espectros de reflectância difusa do azul escuro evidenciaram bandas a 544, 596 e 650 nm, características do ião Co²⁺ com coordenação tetraédrica (Visinescu *et al.*, 2010; Gratuze *et al.*, 1995).

4. CONCLUSÕES

Combinando a informação sobre a composição mineralógica das pastas, obtida por DRX, com outras informações espectroscópicas (FRX, micro-Raman e reflectância difusa) para as pastas e vidrados, foi possível concluir que muita da cerâmica azul sobre azul aqui analisada foi produzida nas oficinas de

Lisboa, usando argilas Miocénicas recolhidas localmente (Vieira Ferreira *et al.*, 2015a). As areias caulínicas, comuns na margem Sul do Tejo e usadas em muitas outras produções locais no século XVI, não foram utilizadas neste caso.

Tendo em conta o índice de polimerização (I_p), determinámos $I_p = 0.8$ para as produções de azul sobre azul de Lisboa, pelo que estimámos as temperaturas dos fornos em cerca de 950°C. As produções espanholas apresentam valores mais baixos, $I_p \sim 0.5-0.7$, que apontam para temperaturas dos fornos de cerca de 850°C-900°C. Para Itália e Países Baixos, também o $I_p \sim 0.5-0.7$.

A composição mineralógica e a caracterização espectroscópica aqui apresentada para vidrados e pastas das cerâmicas azul sobre azul encontradas em Lisboa e um pouco por todo o Portugal, foram comparadas com as produções coevas das oficinas cerâmicas de Sevilha, Ligúria e Países Baixos. Foram encontradas e caracterizadas diferenças mineralógicas significativas.

Toda a informação obtida corrobora a ideia partilhada por alguns arqueólogos de que muitos dos exemplares de *berettino* encontrados em Portugal e antigas colónias não foram exclusivamente feitos em Itália e Sevilha, como se admitiu durante muito tempo. A grande quantidade de pratos e tigelas encontradas usando esta técnica decorativa e os presentes estudos espectroscópicos apontam para uma produção portuguesa e nas mesmas oficinas onde muita outra faiança foi então produzida, mais especificamente em Lisboa.

Há que sublinhar a importância destes novos conhecimentos para os estudos de arqueologia Portuguesa Pós-Medieval. A cerâmica azul sobre azul encontrada em inúmeros sítios arqueológicos era sempre identificada como tendo origem italiana ou espanhola. Este trabalho demonstra que Lisboa não só produziu este tipo de louça para abastecimento do mercado interno, como muito possivelmente foram enviadas grandes quantidades desta louça para as colónias portuguesas de Além-Mar e mesmo para os países do Norte da Europa e respectivas colónias. Esta hipótese não pode continuar a ser ignorada. As rotas da cerâmica vidrada azul e branca (Gomes e Casimiro, 2013) e a louça vermelha (Newstead e Casimiro, 2015) já estavam estabelecidas, tendo sido portanto simples para os oleiros o envio das suas produções através desses canais de exportação. Não nos podemos, no entanto esquecer, que as produções

italianas e sevilhanas dominavam o abastecimento de louça azul sobre azul e as produções portuguesas podem nunca ter encontrado um lugar de destaque, limitando-se ao abastecimento local e regional.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Fundação para a Ciência e Tecnologia o financiamento pelo projecto UID/NAN/50024/2013. Os autores estão reconhecidos às pessoas que gentilmente forneceram amostras para este trabalho ou contribuíram com apoio experimental: ERA Arqueologia S.A e Centro de Arqueologia de Lisboa – Dr. Guilherme Cardoso e Luísa Batalha; Museu Arqueológico de Sevilha, Concha San Martin; Dr. Claudio Capelli da Universidade de Génova; Nina Linde Jaspers da Terra Cotta Incognita; Professores M.F. Costa Pereira e Luís Barros do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.

BIBLIOGRAFIA

- AMARO, Clementino; FILIPE Vanessa; HENRIQUES, José Pedro; MANSO, Cláudia (2013) – Prisão do Aljube no século XVI – vidros, majólica italiana e cerâmica esmaltada espanhola, in *Arqueologia em Portugal – 150 Anos*, Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses, pp. 1019-1024.
- BELL, Ian; CLARK, Robin; GIBBS, Peter (1997) – Raman spectroscopy library and synthetic pigments (pre- ~1850 AD). *Spectrochim. Acta A*, 53, pp. 2159-2179.
- CAPELLI, Claudio; CABELLA Roberto (2015) – Technological transfer and trade routes of glazed wares in Medieval and post-Medieval times in the western Mediterranean. “Global pottery” from Savona and Albisola (Liguria, Italy) in BUXEDA I GARRIGÓS, Jaume; MADRID I FERNANDEZ, Marisol; IÑÁÑEZ, Javier (eds.) *Global Pottery Proceedings – 1st International Conference for Historical Archaeology and Archaeometry for Societies in Contact*. BAR International Series 2761, Oxford: Hadrain Books, pp 27-36.
- CAPELLI, Claudio; CABELLA, Roberto; BULGARELLI, Francesca; BENENTE, Fabrizio; TESTA, Máio (2011) – La transizione tra Medioevo de época moderna. Studio archaeologico di ceramiche di fine secolo ad Albisola Marina, in *XLIX Convegno: La Ceramica post-medievale nel Medieteraneo. Gli indicatori cronologici: secoli XVI-XVII*, Savona: Centro Ligure per la Storia della cerâmica, pp. 71-80.
- CARTA, Raffaella (2003) – *Cerámica italiana en la Alhambra*, Granada: Imprenta Comercial de Motril.
- CARTA, Raffaella (2008) – Difusión e influencia de la producción de la cerámica italiana entre la baja Edad Media y la primera Edad Moderna. El caso de Granada, tese de mestrado submetida à Universidade de Granada (texto publicado, não publicado).

- COLOMBAN, Philippe; SAGON, Gérard; HUY, Le Quang; LIEM, Nguyen Quang; MAZEROLLES, Leo; (2004) – Vietnamese (15th century) blue-and-white Tam Thai and lustre porcelains/stonewares: glaze composition and decoration techniques. *Archaeometry*, 46, pp. 125-136.
- COLOMBAN, Philippe; PAULSEN, Ove (2005) – Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy, *Journal American Ceramic Society*, 88, pp. 390-395.
- COLOMBAN, Philippe; TOURNIE, Aurélie; BELLOT-GURLET, Ludovic (2006) – Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide, *Journal Raman Spectroscopy*, 37, pp. 841-852.
- COLOMBAN, Philippe, (2013) – Rocks as blue, green and black pigments/dyes of glazed pottery and enamelled glass artefacts – A review, *European Journal Mineralogy*, 25, pp. 863-879.
- DEAGAN, Kathleen (1987) – *Artifacts of the Spanish Colonies and the Caribbean 1500-1800, Vol. 1: Ceramics, Glassware and Beads*, Washington D.C.: Smithsonian Institution Press.
- DE WAAL, Danita (2009) – Micro-Raman and portable Raman spectroscopic investigation of the blue pigments in selected Delft plates (17-20th century). *Journal Raman Spectroscopy*, 40, pp. 2162-2170.
- GAROFANO, Isabel; ROBADOR, Maria Dolores; PEREZ-RODRIGUEZ, José Luis; CASTAING, Josef; PACHECO, Carlos, DURAN, Allan (2015) – Ceramics from the Alcazar Palace in Seville (Spain) dated between the 11th and 15th centuries: Compositions, technological features and degradation processes, *Journal European Ceramic Society*, 35, pp. 4307-4319.
- GOMES Mário Varela; CASIMIRO, Tânia Manuel (eds.) (2013) – *On the world's trade routes – Portuguese Faience (16th-18th centuries)*, Lisboa: Instituto de Arqueologia e Paleociências.
- GRATUZE, Bernard; SOULIER, Isabelle; BARRADON, Jean-Noel; FOY, Danièle (1992) – De l'origine du cobalt dans les verres, *Revue d'Archéométrie*, 16, pp. 97-108.
- GRATUZE, Bernard; SOULIER, Isabelle; BARRADON, Jean-Noel; FOY, Danièle (1995) – The origin of Cobalt blue pigments in French glass from the thirteenth to the eighteenth centuries, in HOOK, Duncan; GAIMSTER, David (eds) *Trade and Discovery: the scientific study of artefacts from Post-Medieval Europe and beyond*, London: British Museum Press, pp. 123-132.
- GRATUZE, Bernard; SOULIER, Isabelle; BLET, Maryse; VALLAURI, Lucy (1996) – De l'origine du cobalt: du verre à la céramique, *Revue d'Archéométrie*, 20, pp. 77-94.
- JAPERS, Nina (2009) – Schoon en werkelijk aangenaam. Italiaanse faience uit Nederlandse bodem (1550-1700), *Vormen uit vuur*, 204 (1), pp. 2-31.
- JIMENEZ de HARO, Maria Carmen; GOMEZ, Eduardo; LOPEZ, Pina; RUEDA, Mercedes; PEREZ-RODRIGUEZ, José Luis (1994) – Study of the ceramic bisques and glazes from the Mañara palace (Seville, Spain), in *Proceedings of the International Symposium Ceramics Heritage of the 8th CIMTEC*, June 28 to July 2, Florence, Italy, pp. 723-730.
- KIRMIZI, Burcu; COLOMBAN, Philippe; QUETTE, Béatrice (2010) – On-site analysis of Chinese Cloisonné enamels from fifteenth to nineteenth centuries, *Journal Raman Spectroscopy*, 41, pp. 780-790.
- LOPEZ TORRES, Pina; RUEDA GALÁN, Maria Mercedes (1998) – *La imitación de la "Berettina" en las producciones Sevillanas in ATTI, XXX and XXXI Convegno Internazionale della Ceramica*, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola: Centro Ligure per la storia della cerâmica, pp. 171-177.
- MOLERA, Judit; COLL CONESA, Jaume; LABRADOR, Ana; PRADELL, Trinitat (2013) – Manganese brown decorations in 10th to 18th century Spanish tin glazed ceramics, *Applied Clay Science*, 82, pp. 86-90.
- MYERS, Emlen; CARREDANO, Fernando de Amores; OLIN, Jacqueline; PLEGUEZUELO Alfonso. (1992) – Compositional Identification of Seville Majolica at Overseas Sites, *Historical Archaeology*, 26, pp. 131-147.
- NEWSTEAD, Sarah; CASIMIRO, Tânia Manuel (2015) – A cerâmica portuguesa no Atlântico Note: o início de um projecto de investigação, *Almadán*, 19 (2), pp. 64-69.
- PEARCE, Jacqueline (2007) – An assemblage of 17th-century pottery from Bombay Wharf, Rotherhithe, London SE16, *Post-Medieval Archaeology*, 41 (1), pp. 80-99.
- PÉREZ-ARANTEGUI, Josefina; SOTO, Mercedes; CASATILO, Juan Ramón (1999) – Examination of the 'Cuerda Seca' Decoration Technique Islamic Ceramics from al-Andalus (Spain), *Journal Archaeological Science* 26, pp. 935-941.
- PEREZ-RODRIGUEZ, José Luis; MAQUEDA, Celia; JUSTO, Angel; MORILLO, Esmeralda; JIMÉNEZ de HARO, Maria Carmen (1994) – Characterization of decayed ceramic sculptures decorating the Pardon portico of Sevilla Cathedral - Spain, *Applied Clay Science*, 9, pp. 211-223.
- RASMUSSEN, Jörg (1989) – *Italian Majolica in the Robert Lehman Collection*, New York: Metropolitan Museum of Art.
- RICCI, Giulia; CANEVE, Luisa; PEDRON, Danilo; HOLESCH, Nadine; ZENDRI, Elisabetta (2016) – A multi-spectroscopic study for the characterization and definition of production techniques of German ceramic sherds, *Microchemical Journal*, 126, pp. 104-112.
- RRUFF project database, <http://rruff.info/> consultada em 2016/2017.

- RUFFINI, Andre; GUALTIERI, Sabrina; FABRI, Bruno (2005) – Comparison between Renaissance “Berettino” glazes from some ceramic centres in Northern Italy in KARS, Helena; BURKE, Edmund (eds), in 33rd *International Symposium on Archaeometry, Amsterdam: Institute for Geo and Bioarchaeology, Vrije Universiteit*, pp. 1-4.
- SIMSEK, Gulsu; CASADIO, Francesca; COLOMBAN, Philippe; BELLOT-GURLET, Ludovic; FABER, Katherine; ZELLEKE, Ghenete; MILANDE, Veronique; MOINET Eric (2014) – On-Site Identification of Early Böttger Red Stoneware Made at Meissen Using Portable XRF: 1, Body Analysis, *Journal American Ceramic Society*, 97, pp. 2745-2754.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe; FERREIRA MACHADO, Isabel (2007) – Surface Photochemistry: organic molecules within nanocavities of Calixarenes, *Current Drug Discovery Technology*, 4, pp. 229-245.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe.; CASIMIRO, Tânia Manuel; COLOMBAN, Philippe (2013a) – Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 1: Pigments and glazes characterization, *Spectrochimical Acta, Part A*, 104, pp. 437-444.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe.; FERREIRA MACHADO, Isabel.; FERRARIA, Ana Maria; CASIMIRO, Tânia Manuel; COLOMBAN, Philippe (2013b) – Portuguese tin-glazed earthenware from the 16th century: pigments and glazes characterization, *Applied Surface Science*, 285P, pp. 144-152.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe; CONCEIÇÃO, David; FERREIRA, Diana; SANTOS, Luís; CASIMIRO, Tânia Manuel; FERREIRA MACHADO, Isabel; (2014) – Portuguese 16th century tiles from Santo António da Charneca’s kiln: a spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes, *Journal Raman Spectroscopy*, 45, pp. 838-847.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe; GONZALEZ, António; PEREIRA, Manuel, SANTOS, Luís, CASIMIRO, Tânia Manuel, FERREIRA, Diana, CONCEIÇÃO, David, FERREIRA MACHADO, Isabel. (2015a) – Spectroscopy of 16th century Portuguese tin-glazed earthenware produced in the region of Lisbon. *Ceramics International*, 41, pp. 13433-13446.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe; CONCEIÇÃO, David; FERREIRA, Diana; SANTOS, Luís; PEREIRA, Manuel; CASIMIRO, Tânia Manuel; FERREIRA MACHADO, Isabel (2015b) – Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 2: a spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes of the three main production centers, *Spectrochimica Acta, Part A* 149, pp. 285-294.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe, GOMES, Mário Varela; PEREIRA, Manuel; SANTOS, Luís; FERREIRA MACHADO, Isabel (2016a) – A multi-technique study for the spectroscopic characterization of the ceramics from Santa Maria do Castelo church (Torres Novas, Portugal), *Journal Archaeological Science, Rep. 6*, pp. 182-189.
- VIEIRA FERREIRA, Luís Filipe; GOMES, Rosa Varela; PEREIRA, Manuel; SANTOS, Luís; FERREIRA MACHADO, Isabel (2016b) – A multi-technique study for the spectroscopic characterization of Islamic ceramics found at Silves Castle (8th to 13th centuries), *Journal Archaeological Science, Rep. 8*, pp. 434-443.
- VISINESCU, Diana, PARASCHIV, Carmen; IANCULESCU, Adelina; JURCA, Bogdan; VASILE, Bogdan; CARP, Oana (2010) – The environmentally benign synthesis of nanosized CoxZn1-xAl2O4 blue pigments, *Dyes and Pigments*, 87, pp. 125-131.
- WILCOXEN, Charlotte (1987) – Dutch Trade and Ceramics in America in the Seventeenth Century, Albany: Albany Institute of History and Art.

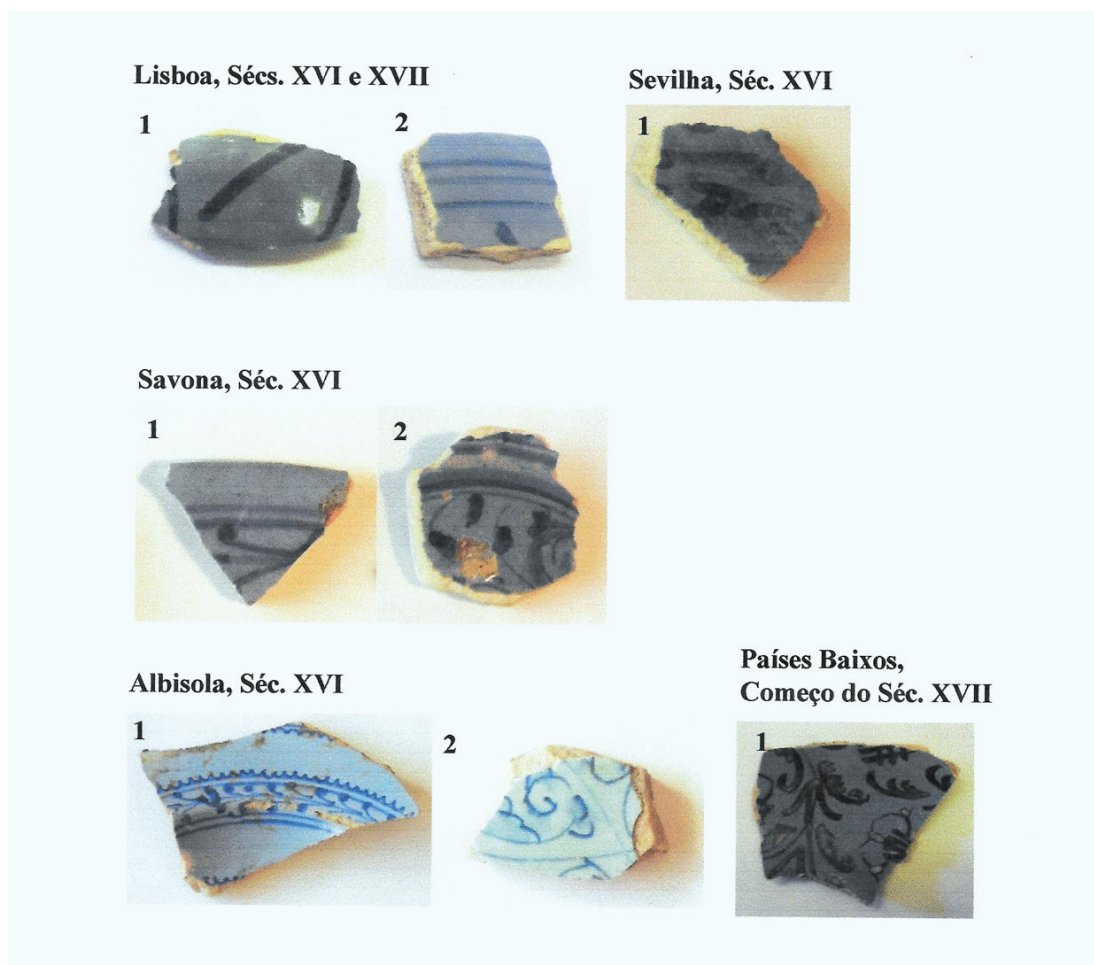


Figura 1 – Amostras de azul sobre azul, Sécs. XVI e XVII.

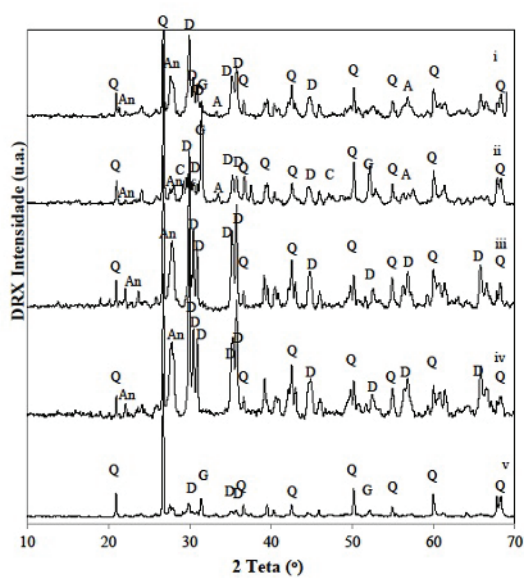


Figura 2 – DRX das amostras azul sobre azul: (i) Lisboa, (ii) Sevilha, (iii) Savona, (iv) Albisola, (v) Países Baixos.

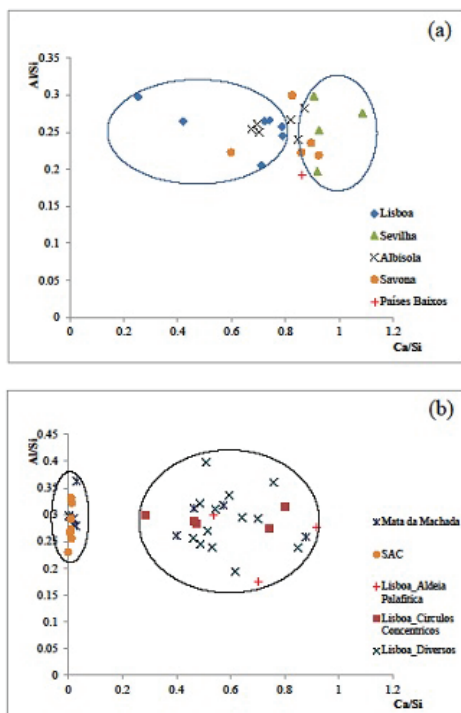


Figura 3 – Al/Si vs Ca/Si para amostras azul sobre azul de Lisboa, Sevilha, Savona, Albisola e Países Baixos (a); Al/Si vs Ca/Si para amostras de faiança de Lisboa datadas dos Sécs. XVI e XVII (b).

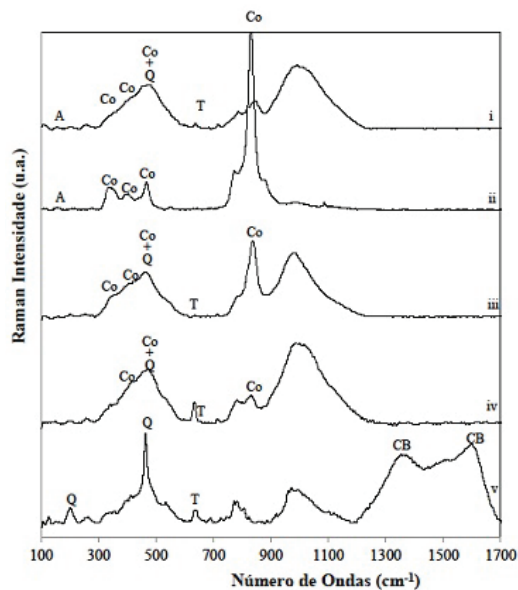


Figura 4 – Raman dos vidrados das amostras azul sobre azul: (i) Lisboa, (ii) Sevilha, (iii) Savona, (iv) Albisola, (v) Países Baixos.

PASTAS			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn	Rb	Sr	Zr	Nb
Portuguesa, Séc. XVI-XVII	LIS 1	Largo de Santos	2.6	11.4	49.4	2.2	23.1	0.9	10.3	538	358	462	106	22
Sevilha, Séc. XVI	SEV 1	Triana	3.2	12.2	46.8	1.1	27.4	0.9	8.2	1024	31	406	220	24
Ligúria, Séc. XVI	SV 1	Savona	3.4	9.6	49.5	1.5	27.5	0.7	7.6	504	16	266	79	11
	ALB 1	Albisola	3.0	11.0	47.5	2.3	25.2	0.9	9.7	1043	45	363	136	19
	ALB 2	Albisola	3.6	10.8	49.8	2.5	22.7	0.9	9.4	923	55	283	129	17
Países Baixos, Séc. XVII			1.7	8.6	51.7	2.2	28.8	0.7	6.1	561	33	359	133	19

VIDRADOS			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	SnO ₂	PbO
Portuguesa, Séc. XVI-XVII	LIS 1 - azul	Largo de Santos	1.8	4.9	49.0	3.0	2.3	0.0	0.1	0.7	0.1	0.1	0.0	0.0	3.0	7.9	27.1
Sevilha, Séc. XVI	SEV 1 - azul escuro	Triana	1.9	6.2	54.4	2.2	1.0	0.1	0.1	3.0	1.3	0.7	0.1	0.0	6.1	2.0	21.1
Ligúria, Séc. XVI	SV 1 - azul	Savona	0.0	4.3	52.1	2.9	0.9	0.0	0.1	0.6	0.2	0.1	0.0	0.0	2.3	9.6	26.9
	ALB 1 - azul escuro	Albisola	0.0	5.0	50.9	3.7	4.4	0.0	0.2	0.8	0.9	0.3	0.0	0.0	3.6	5.8	24.4
	ALB 2 - azul leitoso	Albisola	1.7	4.6	61.3	2.9	3.0	0.0	0.1	0.5	0.0	0.0	0.2	0.0	2.2	2.8	20.7
Países Baixos, Séc. XVII	azul com traços escuros		ni/nq	3.6	46.6	4.7	2.0	0.0	6.8	1.2	0.2	0.0	0.1	0.0	1.9	8.5	24.4

Tabela 1 – Resultados da composição química em % em peso para elementos maioritários, minoritários e em partes por milhão (ppm) para elementos vestigiais.

