Corros. Prot. Mater., Vol. 28, Nº 4 (2009)

O TÚMULO DE D. AFONSO DE PORTUGAL (SÉC. XV) - PROTEGER PARA CONSERVAR

Artigo submetido em Setembro de 2009
e aceite Outubro de 2009

RUI BORGES[1], ANA CARDOSO[2], ANA MESQUITA E CARMO[2], BELMIRA MADURO[2], MARIA JOSÉ OLIVEIRA[2], ISABEL RIBEIRO[2], ANA ISABEL SERUYA[3], RUI J. C. SILVA[4] e ISABEL TISSOT[5](*)

Resumo

Este trabalho trata da conservação de uma das peças mais importantes da Tumulária medieval portuguesa – o Túmulo de D. Afonso de Portugal (1390-1400), filho primogénito do Rei D. João I.

O conjunto tumular, jacente, arca e baldaquino, é constituído por elementos em cobre, revestidos por uma camada de ouro ou de prata, fixos a uma estrutura de madeira. As técnicas de decoração – douragem a fogo e prateação por amálgama – foram utilizadas como revestimentos do substrato de cobre, tendo uma dupla função, decorativa e protectora. Consideram-se os problemas de alteração e conservação destes revestimentos e as opções adoptadas na aplicação de uma camada de protecção durante a intervenção na peça considerando o seu local de exposição, a Sé de Braga, forte condicionante para a preservação do túmulo a longo tempo.

Palavras-Chave: Conservação e Restauro, Douragem e Prateação por Amálgama, Protecção, Ceras Naturais

THE TOMB OF D. AFONSO OF PORTUGAL (15TH CENTURY) - PROTECT TO CONSERVE

Abstract

The present work concerns the conservation of the Tomb of D. Afonso de Portugal (1390-1400), the first born of King D. João I, a major work of art from the Portuguese medieval period.

The tomb set - ark, effigy and baldachin – is composed by gilded and silvered copper plates fixed to a wooden structure. The techniques of decoration - the fire gilding and amalgam silvering - were used as coatings of the copper substrate, having a dual function - decorative and protective. It is emphasized the alteration and conservation issues of these coatings and the solutions adopted in the application of a protective layer during the tomb conservation, considering the exhibition place, the Cathedral of Braga, a strong constraint to preserve the object for a long period of time.

Keywords: Conservation and Restoration, Gilding and Silvering Amalgam, Protective Coatings, Natural Waxes

1. INTRODUÇÃO

O túmulo de D. Afonso de Portugal (1390-1400), filho primogénito de D. João I, falecido em Braga, possivelmente durante uma peregrinação a Santiago de Compostela, é uma peça de extrema importância da tumulária portuguesa do século XV, desconhecendo-se em Portugal e no resto da Europa, peças ou objectos coevos semelhantes.

O conjunto tumular (Fig. 1) é constituído por uma arca em madeira, forrada por elementos em cobre dourado e prateado, por um jacente e por um baldaquino, também com alma de madeira e revestido com peças de cobre dourado, mas de execução posterior (1527), obra do mecenato do arcebispo de Braga, D. Diogo de Sousa.

O local de produção do conjunto tumular, à excepção do baldaquino,

[1] Rua Paulo da Gama nº4, 1400-267 Lisboa
[2] Instituto Português de Conservação e Restauro, Rua das Janelas Verdes, 37, 1249-018 Lisboa, Portugal
[3] Centro de Física Atómica da Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto, 2, 1649-003 Lisboa, Portugal
[4] CENIMAT/I3N, Campus da FCT/UNL, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal
[5] Archeofactu - Arqueologia e Arte, Lda, Rua do Cerrado das Oliveiras nº14, 2º Dto, 2610-035 Amadora, Portugal
(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: isabel.tissot@archeofactu.pt



Fig. 1 - Túmulo de D. Afonso antes da intervenção.

é ainda desconhecido. Na realidade, as referências indicam apenas que o túmulo de D. Afonso foi oferecido pela sua irmã Isabel, esposa de Filipe, o Bom, duque da Borgonha, em meados do século XV. Tradicionalmente a peça é referida como tendo sido enviada da Flandres. Porém, por ausência de semelhanças na Europa do mesmo período, é possível que o Túmulo tenha sido executado em Portugal, segundo inspiração flamenga.

O túmulo de D. Afonso está exposto no interior da Sé Catedral de Braga, mas durante anos foi tendo, dentro da Catedral, vários locais de exibição tendo sido submetido igualmente a intervenções de restauro. Antes da presente intervenção de conservação e restauro, o conjunto tumular apresentava uma camada de produtos de corrosão de coloração escurecida, que encobria os revestimentos decorativos, inibindo a leitura e a percepção da peça. A opção de se efectuar uma intervenção de conservação deveu-se ao mau estado de preservação, mas sobretudo à necessidade de valorização patrimonial do Túmulo de D. Afonso.

Ao remover a camada de produtos de corrosão, tornando a superfície mais reactiva, e sabendo que a peça continuaria a estar exposta na Catedral da Sé de Braga, com condições de temperatura e humidade relativas propícias ao desenvolvimento de corrosão, a selecção de uma camada barreira protectora revelou ser uma questão essencial no programa de conservação.

Uma vez que a protecção seria aplicada sobre os revestimentos decorativos já fissurados e com produtos de corrosão sob os mesmos [1], o produto de protecção deveria garantir também a consolidação destes revestimentos.

Consequentemente, seleccionou-se um grupo de produtos que foram submetidos a testes de envelhecimento acelerado, cujos resultados associados às condicionantes de aplicação sobre as peças e à facilidade de manutenção *in situ* permitiram escolher o produto a aplicar.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os produtos de corrosão foram analisados por difracção de raios-X utilizando um equipamento Bruker AXS, modelo D8 Discover, com ânodo de cobre (λ=1,5406 Å).

Os produtos de protecção, preparados sob a forma de película, foram sujeitos a ensaios de envelhecimento artificial acelerado numa câmara de luz solar e numa câmara climática.

O envelhecimento por luz solar (UV) foi realizado numa câmara Solarbox, modelo 3000e, equipada com uma lâmpada de arco de xénon com a irradiância de 440 W/m^2, usando um filtro de 310 nm. Os testes tiveram a duração de 30h, 100h, 360h e 940h que corresponde, respectivamente, a 3,2; 10,6; 38,3 e 100 "anos museu" [2].

O envelhecimento em câmara climática (THR), ARALAB/FITOCLIMA, modelo 150 EDTU, teve a duração de 720h. Os valores de temperatura e humidade relativa seleccionados correspondem às condições extremas verificadas no interior da Sé de Braga: $\theta_{mín}$= 10°C e $HR_{máx}$= 85%.

As películas foram analisadas por microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μS-FTIR), com um equipamento Nexus™ 670 FTIR da Thermo Nicolet ®.

3. REVESTIMENTOS DECORATIVOS

Os vários elementos de cobre, que constituem o conjunto tumular são revestidos por uma camada de amálgama de ouro com áreas em amálgama de prata. Estes revestimentos têm uma dupla função, decorativa e protectora do substrato de cobre, mais susceptível à alteração (Fig. 2).

O revestimento dourado foi aplicado pela técnica de douragem a fogo, conhecida e empregue desde os tempos romanos até ao séc. XVIII [3 a 5], sendo constituído por uma camada de Au + Hg aplicada por amálgama a fogo (Fig. 3), conforme reportado anteriormente por Borges *et al.* [1].

A camada dourada é, a nível microscópico, irregular e heterogénea. A morfologia apresenta-se, dependendo da extensão da operação de brunidura, como uma estrutura porosa, granular, ou numa camada mais compacta. Uma brunidura de qualidade inferior pode deixar uma estrutura granular mais pronunciada, facilitando a sua desagregação devido ao processo de corrosão (Fig. 3).

A espessura do revestimento de ouro varia entre 2 a 18 μm [1]. Podem observar-se extensões de amálgama de ouro com uma penetração no substrato metálico de cobre de aproximadamente 50 μm [1]. Esta característica resulta da tendência da amálgama de ouro fluir

para o interior do substrato de cobre, durante o processo de aquecimento para evaporação do mercúrio, e das condições superficiais deste substrato antes da aplicação da amálgama, sendo responsável pela boa adesão do revestimento ao substrato.

As camadas decorativas prateadas foram aplicadas pontualmente, como por exemplo nas pregas da túnica, com o objectivo de realçar estas áreas e obter um efeito policromo.

O método de prateação utilizado nos elementos do túmulo foi também por amálgama, existindo na Europa poucos objectos conhecidos prateados [6,7].

O revestimento de prata é constituído por duas camadas, uma de amálgama de Ag + Hg sobre uma primeira de Au + Hg, também aplicada por amálgama [1]. Parece que a peça foi primeiro totalmente dourada a fogo para produzir um trabalho final de elevada qualidade e maior durabilidade, dado ser conhecido que a aplicação directa da prata sobre um substrato de cobre possui fraca adesão [6,7].

O revestimento prateado tem uma espessura de 6 - 10 μm sendo menos irregular do que as camadas da douragem a fogo, e com porosidades preenchidas por produtos de corrosão do cobre, como seja cuprite (Fig. 4).

Em peças de metal com revestimento dourado ou prateado, os produtos de corrosão que se observam à superfície são característicos do metal de suporte, neste caso, do cobre, e desenvolvem-se sobre e sob esta camada. A superfície do conjunto tumular caracterizava-se por apresentar uma camada de produtos de corrosão de coloração escurecida, que variava entre o verde-escuro e o preto (por exemplo, mais preto na face do jacente, mais verde na túnica) e, que encobria o efeito decorativo do revestimento de ouro e de prata (Fig. 5). Identificou-se, por difracção de raios X, uma extensa camada de cuprite, Cu_2O, com pequenos teores de atacamite, $Cu_2Cl(OH)_3$, paratacamite, $Cu_2Cl(OH)_3$, brocantite, $Cu_2.2(OH)_6.SO_4$ e gesso, $CaSO_4.2H_2O$. A brocantite ocorre igualmente como pequenas manchas verdes claras sobre a camada de corrosão.



Fig. 2 - Elemento do Panejamento com revestimento dourado e prateado, a) antes e b) após intervenção.

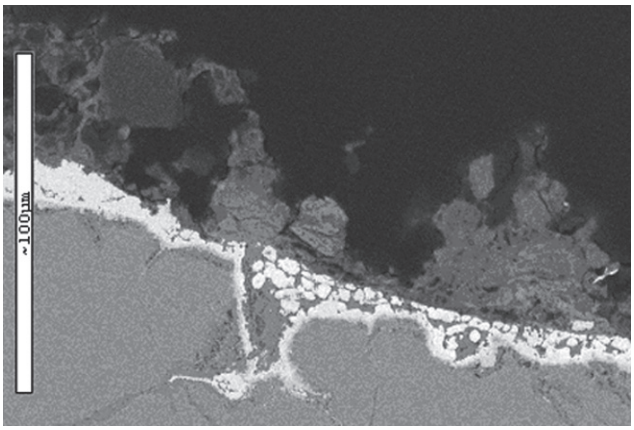


Fig. 3 - Imagem de electrões retrodifundidos obtida por microscopia electrónica de varrimento de um revestimento dourado.

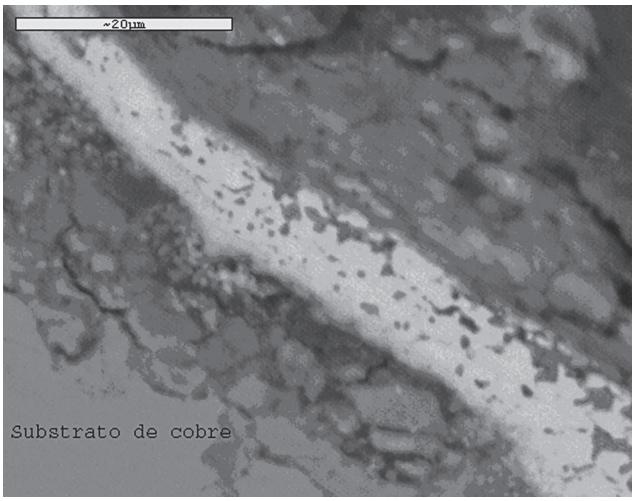


Fig. 4 - Imagem de electrões retrodifundidos obtida por microscopia electrónica de varrimento de um revestimento prateado.

Na Fig. 6 observa-se uma camada de douragem entre produtos de corrosão do cobre. A porosidade e as imperfeições desta camada permitiram a corrosão do cobre subjacente. Os produtos de corrosão penetram no interior do substrato de cobre ao longo dos limites de grão, verificando-se ainda alguma corrosão por picada e uma microfissuração intergranular pronunciada através do metal.

Refira-se que apesar da corrosão subjacente à camada de amálgama de ouro e de prata, parece existir uma excelente coesão entre o revestimento e o substrato, auxiliada provavelmente pelas extensões de amálgama para o interior do cobre.

As áreas decoradas com prateação por amálgama apresentavam uma camada superficial de produtos de corrosão de cor preta, constituídos principalmente por cloroargirite, AgCl, e alguma cuprite.

4. A PROBLEMÁTICA DA CONSERVAÇÃO DO TÚMULO DE D. AFONSO

O Túmulo de D. Afonso está colocado no centro da capela, do torreão direito, no interior da Sé Catedral de Braga, onde se registam anualmente grandes variações de humidade relativa (30-80%) e de temperatura (10-25°C), que permitem considerar o local como um ambiente de exposição intermédio entre interior e exterior, sem precipitação directa (Fig. 7).

Um dos objectivos da intervenção de conservação consistiu na remoção dos produtos de corrosão à superfície, que inibiam a leitura da peça no seu conjunto, permitindo revelar os revestimentos decorativos e sua extensão, desconhecida devido à espessura da camada destes produtos de corrosão. No entanto, contava-se, à partida, com duas condicionantes: as características da alteração do substrato e o local de exposição na Sé de Braga, sem a possibilidade de haver um controlo de humidade e temperatura efectivo ou a colocação da peça numa vitrina com ambiente controlado. Estes

a) b)

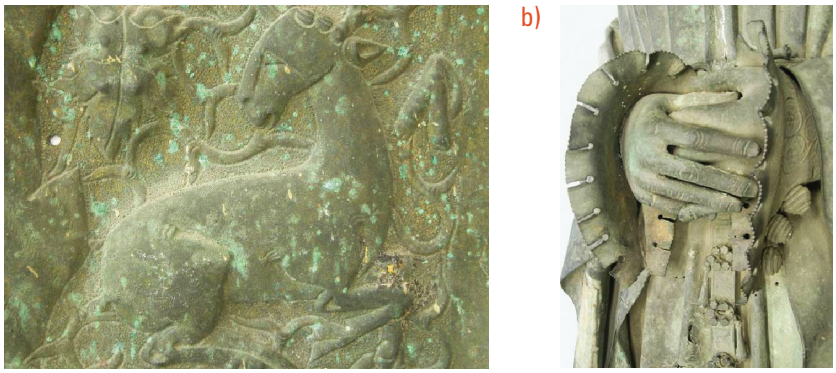


Fig. 5 - a) Pormenores das placas decorativas e b) das mãos do jacente, ilustrando a coloração da superfície, resultante da camada de produtos de alteração.

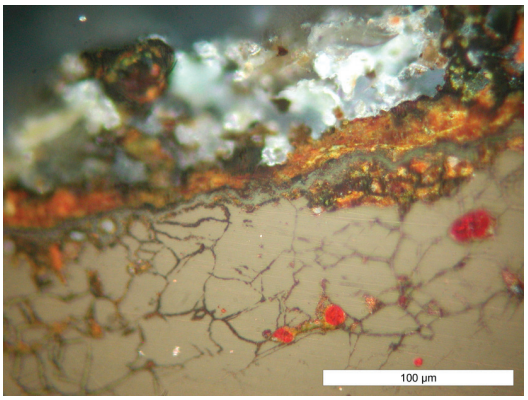
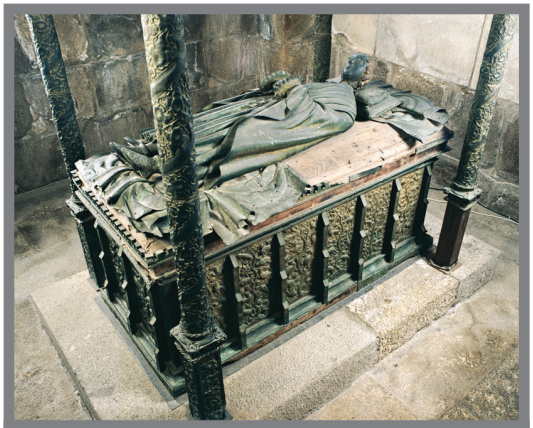


Fig. 6 - Micrografia obtida por microscopia óptica do substrato, do revestimento e produtos de corrosão.

a)



b)

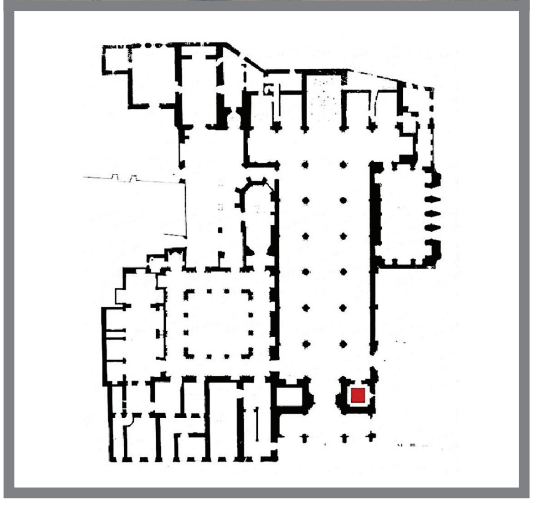


Fig. 7 - Túmulo de D. Afonso exposto na Sé Catedral e Braga a) e localização do local na planta da Igreja b).

aspectos revelaram-se deliberativos para a selecção do tratamento a efectuar. As intervenções de conservação para objectos dourados e prateados são, normalmente, baseadas nos tratamentos estabelecidos para os objectos em cobre [8]. Num objecto dourado e/ou prateado o grau de intervenção depende da adesão ao substrato, da espessura do revestimento e da técnica de douragem. A técnica por amálgama a fogo, apesar de porosa, é a que confere maior aderência ao substrato [8]. Contudo, deve salientar-se que a própria corrosão que está sob o revestimento funciona como um estrato de adesão do revestimento decorativo. Por outro lado, o revestimento decorativo que tem um efeito protector está fisicamente fragilizado e os produtos de corrosão existentes à superfície podem funcionar como uma barreira contra o desenvolvimento de corrosão atmosférica e a sua remoção pode tornar a superfície mais reactiva [9]. Assim, a opção pela aplicação de uma camada de protecção constituiu uma das questões relevantes do processo de intervenção. A utilização de uma camada de protecção forma uma barreira entre o objecto e o meio envolvente contra agentes corrosivos, devido às suas propriedades de difusão, sendo este o tipo de protecção mais importante [10]. Esta camada deverá satisfazer os requisitos de uma aplicação de protecção em objectos de contexto patrimonial – a camada a aplicar deverá ser incolor, removível, impermeável a gases e apresentar boa adesão entre o substrato e a película [11,12]. Todavia pretendia-se também que a protecção funcionasse como adesivo entre o substrato e os revestimentos decorativos.

5. ESTUDO E SELECÇÃO DA CAMADA DE PROTECÇÃO

Na literatura existem várias referências a estudos de produtos utilizados na protecção de metais no domínio da conservação e restauro [12-17]. Associando a disponibilidade de recursos, a tipologia e a forma dos elementos que compõem o conjunto tumular, os resultados dos estudos efectuados sobre a estabilidade dos produtos após o envelhecimento [13, 14], a facilidade de remoção e de correcção da camada de protecção *in situ*, a opção incidia sobre resinas sintéticas e as ceras naturais, os produtos mais comummente utilizados no domínio da conservação [15-17].

Assim, considerando o supramencionado seleccionou-se para o estudo de envelhecimento o seguinte conjunto de produtos:

I. Cera microcristalina dissolvida em *white spirit;*
II. Cera de abelha e resina damar (na proporção 7:2) dissolvida em *white spirit;*
III. Polivinilacetato, PVA (mowilith M30®), a 10% em etanol;
IV. Polivinilacetato, PVA (mowilith M30®), a 10% em xileno;
V. Resina acrílica (Paraloid B72®) a 10% em etanol;
VI. Resina acrílica (Paraloid B72®) a 10% em xileno.

Na Tabela 1 resumem-se os resultados obtidos por μs-FTIR antes e após envelhecimento acelerado das películas. A comparação dos espectros, referentes a cada um dos produtos, permitiu evidenciar o efeito da radiação UV através do aparecimento de grupos funcionais adicionais, relacionados com a degradação das películas em função do tempo de exposição. O resultado obtido para a cera resina constitui uma excepção, uma vez que não apresenta diferenças significativas nos espectros obtidos conforme se pode verificar na Fig. 8.

Face aos resultados obtidos optou-se pela aplicação da mistura de cera de abelha e resina damar para a protecção do Túmulo de D. Afonso de Portugal, apesar de apresentar a desvantagem da sua coloração ligeiramente amarelada contrariamente aos outros produtos considerados. Porém, esta característica pouco influencia o resultado final dado que a película é aplicada sobre um substrato de cobre dourado.

6. CONCLUSÕES

O Túmulo de D. Afonso de Portugal exposto na Catedral da Sé de Braga (Fig. 9) está sujeito a variações importantes de temperatura e de humidade relativa que contribuem para o desenvolvimento de corrosão. Por este facto, aquando do programa de intervenção de conservação e restauro do conjunto tumular considerou-se de particular relevância a aplicação de uma camada

Tabela 1 - Resultados obtidos por μS-FTIR antes e após envelhecimento acelerado das películas.

Produto de Protecção	Referência	Após envelhecimento THR	Após envelhecimento UV	Observações
I	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos; Cetonas alifáticas	Surgem cetonas alifáticas durante o envelhecimento UV
II	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Sem alterações significativas
III	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos; Ésteres alifáticos; Sais de aminoácidos alifáticos	Surgem ésteres alifáticos e sais de aminoácidos alifáticos durante o envelhecimento UV
IV	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos; Ésteres alifáticos	Surgem ésteres alifáticos durante o envelhecimento UV
V	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos; Ácidos alifáticos	Surgem ácidos alifáticos durante o envelhecimento UV
VI	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos alifáticos; Cetonas alifáticas	Surgem cetonas alifáticas durante o envelhecimento UV

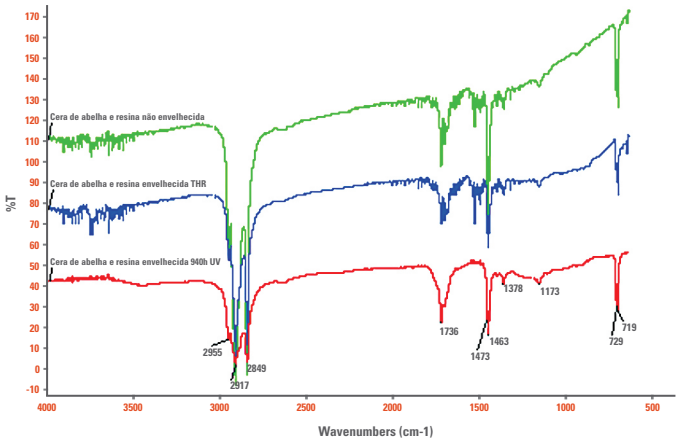


Fig. 8 - Espectros de FTIR referentes à mistura de cera de abelha com resina damar antes e após o envelhecimento UV e THR.



Fig. 9 - Túmulo de D. Afonso, após intervenção, em exposição na Sé Catedral de Braga.

protectora. A escolha da mistura de cera e resina como produto de protecção justificou-se pela sua estabilidade química mesmo em condições adversas de temperatura e humidade relativa. De referir, que a sua utilização na área dos metais é pouco comum embora largamente usada nas áreas de conservação de pintura e de talha dourada como produto de protecção e consolidação [8,19-21], constituindo uma outra opção de aplicação que deverá ser considerada e objecto de outros estudos.

Agradecimentos

À Fundação da Ciência e Tecnologia pelo financiamento do projecto PTDC/HAH/81368/2006.

Referências

[1] R. Borges, I. Tissot, A. I. Seruya, R. J. C. Silva, S. Fragoso, B. Maduro and A. Pais, *X-Ray Spectrom.*, 37, 338 (2008).

[2] E. R. Rie and C. W. McGlinchey (The effect of a hindred amine light stabilizer on the aging of dammar and mastic varnish in an environment free of ultraviolet light) *in Proceedings of Conference on IIC Preprints of the contributions to the Brussels – Cleaning, Retouching and Coatings*, September, London, England (1990).

[3] Theophilus (On Divers Arts), (Hawthorne JC, Simth CS, ed.), Dove Publications INC, New York, USA (1979).

[4] Vannoccio Beringuccio (The Pirotechnia of Vannoccio Beringuccio), (Simth CS, Gnudi MT, ed.), Dover Publications, Inx., New York, USA (1990).

[5] A. Lins (Gilding Techniques of the Renaissance and after) *in* Gilded Metals, History, Technology and Conservation, (T. Drayman-Weisser, ed.), Architype Publications, London, England, p.241 (2001).

[6] K. Annheuser, *Met. Mater. Soc.*, 49, 11, 58 (1997).

[7] S. La Niece (Silvering) *in* Metal Plating and Patination (Niece S. L., Craddock P., ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, England, p.193 (1993).

[8] L. Selwyn (Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Copper), *in* Gilded Metals, History, Technology and Conservation, (T. Drayman-Weisser, ed.), Architype Publications, London, England, p.21 (2001).

[9] M. Járó and A. Tóth, (Deterioration of metal threads and other metallic decorations made of gold, silver or gilt silver on museum textiles: problems of their conservation) i*n Proceedings of Metal 95: International Conference on Metals Conservation: Semur en Auxois*, September, London, England (1997).

[10] P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D. J. Irvin, A. Guenthner and J. D. Stenger-Smith, *Radiat. Phys. Chem.*, 68, 387 (2003).

[11] M. Evesque, M. Keddam and H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 49, 2937, (2004).

[12] G. Bierwagen, T. J. Shedlosky and K. Stanek, *Prog. Org. Coat.*, 48, 2-4, 289 (2003).

[13] E. De Witte (The protection of silverware with varnishes) *in Bulletin Institut royal du patrimoine artistique*, 14, Brussels (1973-1974).

[14] W. Mourey (Comparative study of resistance to various forms of corrosion by the protective coatings used in metal conservation) *in Proceedings of ICOM Committee for Conservation 8th Triennial Meeting*, September, Sydney, Australia (1987).

[15] Y. Shashoua, S. M. Bradley and V. D. Daniels, *Stud. Conserv.*, 37, 113, (1992).

[16] S. Metcalf, *V&A Conservation Journal*, 22, 4 (1997).

[17] S. Koob, *Stud. Conserv.*, 31, 7 (1986).

[18] M. Favaro, P. A. Vigato, A. Andreotti and M. P. Colombini, *Journal of Cultural Heritage*, 6, 4, 295 (2005).

[19] F. Wrubel and F. Casadio, *Museum Studies*, 31, 2, 46 (2005).

[20] K. Raft, *Stud. Conserv.*, 30, 3, 143, (1985).

[21] F. Philip (An alternative solution to an old problem: the conservation of an 18th-century marquetry table) *in Proceedings of the 4th international symposium on wood and furniture conservation*, December, Amesterdam, Holland (1999).