

Vidros coloridos do II milénio a.C.:

Alguns aspectos da química praticada nesse tempo

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL*

Os vidros coloridos surgiram no meado do II milénio a.C., associados aos primeiros vasos em vidro. Neste artigo, descrevem-se as suas principais características e apresentam-se alguns resultados de estudos realizados para identificar as tecnologias e matérias-primas usadas no seu fabrico e determinar a sua origem.

“A Ciência a que damos o nome de Química chamou-se em tempos remotos, Ciência Hermética, Arte Sagrada, Ciência Divina, Ciência Oculta, Arte de Tote e Arte de Hermes. Todas estas denominações envolveram o estudo primário dos fenómenos químicos numa atmosfera de mistério, o qual, aliás,

surgiu por si, naturalmente, da própria índole misteriosa desses fenómenos.

Fenómenos químicos lhes chamámos, embora as designações de «Sagrada, Divina e Oculta» pareçam termos pouco apropriados a um labor científico. Contudo, o nome que hoje daríamos à investigação feita sob a protecção de Hermes ou de Tote seria, sem dúvida, o de Química, pois a misteriosa ocupação consistia em promover e observar as transformações da matéria.”

Rómulo de Carvalho [1]

1. Introdução

Esqueçemo-nos, por via de regra, de que muitas das descobertas feitas por alguns metalurgistas pré-históricos e seus sucessores – os investigadores da “Ciência Hermética” – no decurso de vários milénios foram na verdade revolucionárias, não menos do que algumas das realizadas por grandes cientistas da época moderna, contribuindo significativamente como estas para o progresso científico e tecnológico da humanidade e, por conseguinte, para a melhoria da sua qualidade de vida. Isso aconteceu, por exemplo, com as descobertas da cerâmica, dos processos de extracção dos metais dos seus minérios – cobre, estanho, ouro, prata, chumbo, mercúrio, ferro e zinco –, da sua purificação e combinação para formarem ligas – bronze e latão – e dos processos de fabrico do vidro. Quem foram esses antigos investigadores? Apesar de alguns deles poderem sem dúvida igualar-se em estatura aos grandes químicos mo-



Figura 1 Figurina feminina achada na tumba de Neferhotep, uma das rainhas de Mentuhotep II – monarca da XI dinastia –, a qual foi datada do fim do reinado deste monarca, c. 2010 a.C. Faiança azul. Altura 13 cm; largura 5 cm. Museu Egípcio do Cairo [47].

dermos, os seus nomes e obras ficaram injustamente guardados no silêncio da História.

Mas não foi apenas o conhecimento científico e tecnológico que tais investigadores fizeram avançar. Alguns deles contribuíram também para o progresso das artes decorativas e artes plásticas: no primeiro caso, começando por produzir certos materiais vítreos coloridos – pedras vidradas¹ e faiança² – e, mais tarde, desenvolvendo a indústria vidreira com a descoberta de novos colorantes e processos de fabricação de vidros de diversas cores; no segundo caso, promovendo a síntese de novos pigmentos – azul-egípcio, verde-egípcio, verdigris, branco-de-chumbo, massicote e vermelho-de-chumbo –, dos quais nos ocupámos já em anteriores números da revista [2,3].

Embora não se saiba precisar geográfica e cronologicamente a origem das primeiras pedras vidradas e faianças,

*Investigador Coordenador Jubilado do ITN e Prof. Catedrático Jubilado do IST

todas de cor azul, os vestígios encontrados no Próximo Oriente e no Egito mostram de modo claro que tais artefactos teriam sido usados nessas regiões desde o IV milénio a.C. Eram pequenos objectos com formas variadas – contas, escaravinhos, selos, amuletos, figurinas (fig. 1), estatuetas (fig. 2), etc. – aos quais se atribuíam poderes mágicos especiais, seja para afastar espíritos maus, seja para curar doenças. Repare-se que as técnicas de preparar o azul-egípcio e o verde-egípcio se assemelhavam de certa maneira às utilizadas na indústria dos referidos materiais vítreos [4], sendo possível portanto que as produções desses dois pigmentos estivessem relacionadas com as destes materiais. Os dados arqueológicos indicam, contudo, que o azul-egípcio só começou a surgir no III milénio a.C., por altura da construção da Grande Pirâmide de Guiza (c. 2 400 a.C.), e que o verde-egípcio só foi criado no princípio do Primeiro Período Intermediário, por volta de 2 200 a.C. [5].

Os vestígios arqueológicos encontrados indicam, além disso, que, a partir do fim do III milénio a.C., no Próximo Oriente e/ou no Egito, teriam sido produzidos – porventura casualmente – pequenos objectos só em vidro. Todos os arqueólogos estão, porém, de acordo que o vidro artificial só começou a surgir nessas regiões em quantidades significativas por volta do meado do séc. XVI a.C., com o aparecimento dos primeiros vasos (fig. 3), os quais revelam por sua vez o aparecimento de uma grande variedade de vidros de diversas cores – azul, branco, amarelo, verde e vermelho –, geralmente opacos, que os artífices foram capazes de empregar de modo muito hábil e com grande sentido estético para decorar quer os próprios vasos (figs. 4-6) e outros tipos de objectos em vidro como amuletos (fig. 7), quer objectos noutros materiais utilizando peças embutidas como, por exemplo, a máscara em ouro que protegia a múmia de Tutankhamon (fig. 8) ou o peitoral do mesmo faraó (fig. 9), onde o vidro foi usado par a par com pedras semi-preciosas autênticas. Convém notar que a produção destes vidros parece que teria diminuído apreciavelmente por altura da viragem para o I milénio a.C. e que no primeiro quartel



Figura 2 Ouriço-cacheiro. Datado do Império Médio, XI dinastia, por volta de 2000 a.C. Faiança azul. Altura 5,3 cm; comprimento 7,0 cm; largura 3,8 cm. Museu Egípcio do Cairo [47].

deste milénio se teria começado a introduzir novidades tecnológicas no processo de fabricação, relacionadas com o tipo de matéria-prima usada como alcali, novidades essas que acabaram por se difundir pelos países do Mediterrâneo e da Europa Ocidental onde perduraram até ao séc. IX d.C.

O presente artigo tem por fim divulgar alguns resultados de investigações efectuadas sobre os vidros do II milénio a.C. visando em geral o estudo das tecnologias usadas no seu fabrico, a identificação das fontes de matérias-primas e a determinação da forma segundo a qual os colorantes e/ou opacificantes eram incorporados nas fases vítreas. Tais in-

Figura 3 Frasco achado numa sepultura em Ur, manufacturado pela “técnica do núcleo”³. Este frasco é do tipo dos primeiros vasos que foram produzidos na Mesopotâmia Setentrional por volta de 1525-1500 a.C. Altura 11,3 cm [48].



vestigações têm incidido sobretudo em vidros do Egito, dado que os achados na Mesopotâmia são em muito menor número e aparecem quase sempre muito alterados devido à humidade do solo na região mesopotâmica.

É de salientar que os colorantes e opacificantes empregados eram sobretudo compostos de cobre (para vidros azuis e vermelhos), compostos de cobalto (para vidros azuis) e compostos de antimónio (para vidros brancos, amarelos e verdes). Assim, espera-se que com este artigo o leitor possa formar uma ideia sobre certos aspectos da química que se praticava há cerca de 3 500 anos no respeitante a estes três elementos, o segundo dos quais – o cobalto – só veio, curiosamente, a ser “descoberto” por Georg Brandt à roda de 1735 [6].

2. Composição química dos vidros antigos. Influência das matérias primas

Convirá, primeiro que tudo, informar o leitor sobre a composição química dos vidros antigos, para que fique logo a saber de que tipo são, se diferem quanto a ela de época para época e, para a mesma época, de região para região.

A série de análises feitas por Sayre e Smith [7, 8] a algumas centenas de exemplares, seleccionados de modo a representarem diversas produções datadas desde o meado do II milénio a.C. até ao séc. XII d.C., de vários países africanos, asiáticos e europeus, apesar de ser dos anos 1960, presta-se perfeitamente para isso. De facto, os resultados obtidos mostraram que todos os vidros analisados, excepto um pequeno grupo de espécimes com elevada percentagem de chumbo, eram sódico-cálcicos e apresentavam, no que respeita ao óxido de sódio, ao óxido de cálcio e à sílica, uma composição comparável à do vidro actual. Mostraram ainda que eles se repartem por cinco grupos, de acordo com as concentrações de antimónio, manganês, potássio, magnésio e chumbo, um dos quais – distinguível por ter percentagens relativamente elevadas de magnésio (2–5% MgO) e potássio (1–3% K₂O) – inclui os vidros dos sécs. XV–VII a.C. e, portanto, foi chamado, em-

bora não muito propriamente, “grupo do II milênio a.C.”. Como os vidros deste grupo provinham do Egito, da Mesopotâmia, da Grécia Micênica e do Sudoeste da Pérsia, aqueles investigadores admitiram que eles representariam o tipo de vidro produzido ou usado nessas regiões durante o mencionado período.

(LMG⁵), com 0,5-2,5% MgO e 0,1-1% K₂O, de que são exemplos os vidros do chamado “grupo rico em antimônio”, datados dos sécs. VI a.C.-IV d.C. e provenientes da Grécia, Ásia Menor e Pérsia, bem como os do chamado “grupo romano”, datados dos sécs. IV a.C.-IX d.C.



Figura 4 Frasco de unguento, proveniente de Menfis e datado da XVIII dinastia, c. 1390-1352 a.C. Altura 8,7 cm [48].

Por outro lado, os mesmos resultados puseram ainda em evidência a existência de dois subtipos fundamentais de vidros, diferindo sobretudo nas concentrações de magnésio e potássio, a saber: *vidros de alto teor de magnésio* (HMG⁴), com 3-7% MgO e 1-4% K₂O, de que são exemplos os vidros do “grupo do II milênio a.C.” e os do chamado “grupo islâmico inicial” dos sécs. VIII – X d.C.; e *vidros de baixo teor de magnésio*

Assim, o estudo de Sayre e Smith permitiu concluir: 1) que os primeiros vidros produzidos continham um elevado teor de magnésio, propriedade esta que se conservou inalterável durante quase um milênio; 2) que por volta do séc. VI a.C. quase todos os centros de produção passaram a fabricá-lo com baixo teor de magnésio, o que teria prosseguido até quase ao fim do I milênio d.C.; 3) que esta nova prática se difundiu para o

ocidente e norte da Europa, em particular para a Gália, Inglaterra e Escandinávia; e 4) que ela se manteve em uso na Europa até ao começo do emprego de cinzas de madeira como matéria prima, ou seja, até cerca do séc. X d.C.

Convirá ainda informar o leitor que se conhecem alguns escritos antigos sobre o fabrico de vidros, os mais velhos dos quais são textos sumérios e acádicos em caracteres cuneiformes, registados em placas de argila (fig. 10), que na sua grande maioria pertenciam à biblioteca do palácio de Assurbanipal (668-627 a.C.) em Nínive (Assíria). Note-se, contudo, que os textos que chegaram até aos nossos dias são cópias de outros anteriores ao séc. VII a.C., provavelmente de meados do II milênio a.C. Esses textos, onde se descrevem algumas “receitas” para produzir vidros coloridos, têm sido estudados por vários filologistas, entre os quais Oppenheim [9] que procurou traduzi-los recorrendo por vezes ao auxílio de especialistas em vidro designadamente Robert Brill e outros investigadores do *Corning Museum of Glass*.

Um dos contributos importantes dados por Brill [10] nesse sentido consistiu em identificar com razoável segurança os dois ingredientes principais relatados nas “receitas” – o *immanakku*, que Oppenheim descobriu que seria um mineral, e o *ahussu*, que traduzira por cinzas de uma planta chamada *naga*. No entanto, embora este filologista não tivesse dúvidas quanto à natureza dos dois ingredientes, não conseguiu identificar nem o mineral nem a planta. No respeitante ao mineral, pôde todavia descobrir algumas das suas características, as quais levaram Brill a sugerir que seria quartzo. Além disso, sabendo que algumas áreas desérticas e costeiras do Médio Oriente e do Egito ocorrem plantas dos géneros *salicornia* e *salsola*, que ainda hoje são colhidas e queimadas em certos lugares para produzir cinzas muito alcalinas usadas para lavagens ou destinadas ao fabrico de vidro, procurou analisar algumas dessas cinzas. Por outro lado, admitindo por hipótese que o alcali usado no fabrico de vidro na antiga Mesopotâmia consistia em cinzas de tais plantas, procurou calcular a compo-

sição química que teria o *zūkū* – um vidro básico cuja “receita” faz parte dos mencionados textos – baseando-se nos resultados daquelas análises e atendendo aos preceitos da dita “receita”. O resultado final do estudo foi verdadeiramente surpreendente. Com efeito, verificou-se uma excelente concordância entre a composição calculada e os dados analíticos relativos aos primeiros vidros mesopotâmicos, o que veio dar forte apoio à tradução de Oppenheim.

É de sublinhar que este estudo veio comprovar de modo claro que as percentagens elevadas de MgO e K_2O , características dos vidros do subtipo HMG produzidos desde o meado do II milénio a.C. até ao séc. VI a.C., são de facto conciliáveis com o emprego de cinzas de plantas no seu fabrico. Brill foi por isso levado a concluir que tais vidros teriam sido produzidos recorrendo a este tipo de alcali. Por outro lado, o mesmo investigador sugeriu que os vidros do subtipo LMG, que só começaram a ser fabricados no séc. VI a.C., teriam sido produzidos usando como alcali natrão – uma mistura natural de carbonato e bicarbonato de sódio extraída de Uadi Natrum no Egito, com menos impurezas do que as cinzas – ou então cinzas de uma planta com teores de MgO e K_2O inferiores aos das plantas dos géneros acima mencionados. Actualmente, a opinião geral é a de que estes últimos vidros teriam sido produzidos usando natrão. Percebe-se assim por que motivo houve uma alteração da composição dos vidros na passagem do séc. VII para o séc. VI a.C.

Convirá, por fim, fazer notar que no respeitante ao outro ingrediente principal – o quartzo – os antigos vidreiros teriam recorrido também a dois tipos possíveis de matéria-prima, em particular seixos e areia, os quais diferem significativamente quanto às suas composições químicas. Os seixos possuem poucas impurezas e, por isso, para além da sílica, contribuem de modo insignificante para a composição global do vidro. A areia, pelo contrário, é muito mais impura, podendo portanto levar à introdução no vidro de quantidades apreciáveis de outros elementos, sobretudo alumínio e cálcio.



Figura 5 Vaso em forma de peixe, achado em Amarna e datado da XVIII dinastia, c. 1352-1336 a.C. Largura 14,5 cm [48].

Para colorir os vidros, os antigos vidreiros fizeram uso de substâncias específicas, as quais, como iremos ver, são essencialmente as mesmas que as ainda hoje utilizadas. Também elas poderão conduzir, por vezes, à introdução no vidro, para além dos elementos causadores das cores, de outros elementos em quantidades significativas.

3. Vidros azuis translúcidos

A primeira tentativa para identificar a substância que dá origem à cor azul em vidros antigos, designadamente romanos, deve-se a sir Humphry Davy [11] o qual concluiu que seria o óxido de co-

Figura 6 Vaso antropomorfo, raro, datado da XVIII dinastia, c. 1400-1300 a.C. Altura 15,3 cm [48].



balto. Alguns anos depois Minutoli e Buckman fizeram novas tentativas, o segundo dos quais acabou por inferir, contradizendo Davy, que tal cor era devida ao cobre [12]. É de notar que a questão de saber qual seria o colorante azul nos vidros antigos permaneceu controversa até 1938, ano em que Farnsworth e Ritchie [13], num trabalho sobre vidros egípcios quase todos da XVIII dinastia, demonstraram finalmente que em certos casos era o cobre, noutros o cobalto e noutros ainda uma mistura de cobre e cobalto.

Segundo Keller [14], no centro vidreiro egípcio de Licht, situado na margem ocidental do Nilo entre Dahchur e a entrada para o Faium, o colorante usado no fabrico de vidros azuis teria sido sobretudo o cobre. E o mesmo parece ter acontecido na fábrica do complexo industrial de Pi-Ramsés, cidade importante do Egito durante o período ramsésida, onde se situa hoje a vila de Qantir [15]. Pelo contrário, no centro vidreiro de Amarna, antiga cidade fundada pelo faraó herético Akhenaton (c. 1364-1336 a.C.) que se manteve habitada somente durante cerca de 30 anos, bem como no de Malkata, localizado a sul do templo mortuário de Ramsés III, junto a Medinet Habu, onde se acharam os mais antigos indícios de produção de vidro no Egito, a preferência teria recaído no cobalto.

Análises realizadas recentemente por Shortland e Tite [16,17] a vidros azuis produzidos no centro de Amarna vieram confirmar uma vez mais os resultados obtidos por Farnsworth e Ritchie, mostrando que todos eles continham cobre e cobalto em concentrações que variavam entre 0,02% e 2,8% CuO e entre 0,01% e 0,28% CoO respectivamente. Assim, Shortland e Tite admitiram, por um lado, que os vidros eram azuis-de-cobre quando continham menos de 0,025% CoO , variando então o seu teor de cobre entre 0,3% e 2,8% CuO (1,26% em média) e, por outro lado, que eram azuis-de-cobalto quando continham pelo menos 0,05% CoO , verificando-se neste caso que o seu teor de cobre oscilava entre 0,02% e 1,3% CuO (0,18% em média).

Vidros azuis-de-cobre

Quando o cobre está presente num vidro, encontra-se quase sempre sob a forma de iões Cu^{2+} dispersos homogeneamente, os quais adoptam em geral uma configuração octaédrica $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_6]$ e lhe conferem uma cor azul. Esta cor, que parece ter sido a mais comum em objectos de vidro no Egipto, é determinada por uma ampla e intensa banda de absorção situada entre 780 e 810 nm, cuja intensidade e posição variam com a alcalinidade do vidro crescendo a pri-

duzidos em Amarna, com base nas proporções de cobre e estanho obtidas nas respectivas análises.

Conhecem-se, contudo, vidros desta cor em que não se verifica a presença de estanho. Sempre que tal acontece, admite-se que a substância usada para os colorir tenha sido um desperdício de cobre ou um mineral de cobre como a malaquite $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ e a azurite $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$. O Egipto possui minérios de cobre, particularmente na Península do Sinai, em cujos jazigos se



Figura 7 Grupo de amuletos. Os dois corações e o amuleto no centro, representando a deusa hipopótamo Taueret, são da XVIII dinastia, c. 1400-1300 a.C.; o olho, a cobra, o carneiro e o boi com disco solar são do Período Ptolemaico, c. 300-50 a.C. [48].

meira e deslocando-se a segunda no sentido dos maiores comprimentos de onda à medida que a alcalinidade aumenta.

Vejamos qual foi neste caso a substância usada como colorante pelos antigos vidreiros. Análises químicas efectuadas por Sayre [18] a alguns vidros azuis-de-cobre do II milénio a.C. mostraram que, para além do cobre, eles continham estanho em proporção análoga à observada em bronzes da mesma época. Estes resultados levaram-no pois a sugerir, tal como Geilman [19] fizera já em relação a alguns vidros azuis da época romana, que a substância empregada deveria ser bronze, provavelmente um desperdício desta liga. Sugestão idêntica foi feita mais tarde por Shortland e Tite [16] em relação aos vidros azuis-de-cobre pro-

descobriram indícios de que teriam sido bastante explorados na antiguidade. É possível, portanto, que o cobre ou o mineral de cobre usados proviessem de tais jazigos. Mas poderiam também ter procedido de outros lugares como, por exemplo, Chipre e Láurio.

É interessante notar que no II milénio a.C. se comerciavam já lingotes de vidro azul entre países distantes, como se provou ao achar vários lingotes circulares, quer azuis-de-cobre quer azuis-de-cobalto, nos despojos dum barco naufragado no séc. XIV a.C. em Ulu Burun [20], ao largo da costa da Turquia próximo de Kas, onde foram também achados muitos outros artefactos de diversos materiais entre os quais jarras de cerâmica do tipo das ânforas cananaicas, assim chamadas por se fazerem em

Canaã – região situada entre a costa do Mediterrâneo Oriental e uma linha definida pelos rios Orontes e Jordão e continuada pelo mar Morto e zonas orientais vizinhas. Análises a alguns desses lingotes, efectuadas por Brill e referidas por Bass [20], mostraram que o respectivo vidro apresenta uma composição semelhante à do vidro de vasos egípcios produzidos pela técnica do núcleo, bem como à do vidro de amuletos micênicos. Assim, embora não se saiba qual era o sentido em que o barco seguia, o facto de transportar jarras do tipo das ânforas cananaicas levou Bass a sugerir que o Egipto importaria vidro da Palestina. Opinião contrária foi, todavia, manifestada por Nicholson [21] com fundamento no achado que este arqueólogo fez em Amarna de certos vasos cilíndricos apresentando estruturas concêntricas na parte interior da base, as quais se ajustam perfeitamente aos sulcos e ranhuras existentes nos lingotes de vidro dos referidos despojos. Segundo o seu parecer, esses vasos seriam pois moldes de lingotes de vidro, concluindo por isso que o barco viria do Egipto. Nicholson verificou ainda, medindo alguns destes lingotes, que existe uma excelente correlação entre o valor da razão espessura/diâmetro e a natureza da substância usada para os colorir (cobre ou cobalto), e que os lingotes de cor azul-de-cobre têm cerca de metade da espessura e um diâmetro significativamente menor que os de cor azul-de-cobalto. Esta circunstância reflecte claramente o emprego de práticas oficiais um pouco diferentes de caso para caso, apesar de em ambos os casos se partilhar idêntica tecnologia – o uso do mesmo tipo de cadinhos.

De acordo com Rehren [15], os cadinhos circulares que têm sido achados no Egipto destinavam-se a produzir vidros coloridos mas não o vidro básico empregado no seu fabrico. Este investigador fez notar que num dos cadinhos usados na produção de vidro azul-de-cobre, embora fragmentado, se encontraram vestígios elucidativos de que o colorante era adicionado ao vidro básico só quando este se encontrava liquefeito e que a sua dispersão pela massa vítrea fundida se efectuava por agitação e não

aguardando que ela se fizesse de modo natural.

É interessante notar ainda que as análises efectuadas por Shortland e Tite [16, 17] a vidros azuis-de-cobre, produzidos no centro vidreiro de Amarna, mostraram que as suas percentagens de magnésio, potássio e cálcio são relativamente elevadas – em média, 4,3% MgO, 2,3% K₂O e 8,4% CaO –, o que indica que o vidro básico usado como matéria prima teria sido fabricado empregando cinzas de plantas como fonte de alcali. Mostraram, por outro lado, que as suas percentagens de alumínio são relativamente baixas – em média, 1,1% Al₂O₃ –, o que sugere que no seu fabrico se teria recorrido provavelmente a seixos de quartzo. No entanto, atendendo a que algumas areias disponíveis poderiam apresentar teores de Al₂O₃ de cerca de 1%, os referidos autores não excluem totalmente a hipótese de se ter usado areia.

Vidros azuis-de-cobalto

Quando o cobalto está presente num vidro encontra-se sob a forma de iões Co²⁺, quase sempre com uma configuração tetraédrica [Co^{II}O₄], os quais lhe conferem uma cor azul intensa mesmo quando a sua concentração é baixa – da ordem de grandeza de 0,005% –. Essa cor é determinada por duas bandas triplas de absorção, uma na zona do visível a 540 nm, 590 nm e 640 nm, e outra na zona do infravermelho próximo a 1400 nm, 1600 nm e 1800 nm.

Neste caso, a resposta à questão de saber qual teria sido a matéria-prima usada como colorante e a sua proveniência não foi tão simples de obter como no caso anterior, acabando por suscitar grande controvérsia a qual se prolongou por vários anos.

Dayton [22] começou por sugerir que a fonte de cobalto estaria situada na Europa Central. Esta sugestão acabou, todavia, por ser rejeitada por Kaczmarczyk e Hedges [23] ao estudarem as características químicas da faiança azul egípcia colorida com cobalto. Um dos resultados importantes deste estudo foi o reconhecimento de que, na faiança do II milénio a.C., as concentrações de manganês, ferro, níquel e zinco eram relati-

vamente elevadas e que havia uma boa correlação entre elas e a concentração de cobalto (coeficientes de correlação variando entre 0,6 e 0,9). Importante foi também a verificação de que, dos 40 espécimes do Império Novo analisados com mais de 0,05% de óxido de cobalto, todos eles continham aqueles quatro elementos.

Note-se que Farnsworth e Ritchie [13] já haviam reconhecido muito antes que, nos vidros azuis-de-cobalto da XVIII dinastia egípcia, a concentração de manganês era tanto maior quanto maior a concentração de cobalto. Por outro lado, Sayre [24,25] já se tinha dado conta também de que nesses vidros, bem como nos vidros micénicos do mesmo



Figura 8 Máscara de Tutankhamon (1347-1337 a.C.). Ouro, lápis-lazúli, cornalina, quartzo, obsidiana, turquesa e vidros coloridos. Altura 54 cm; largura 39,3 cm; peso 11 kg. Museu Egípcio do Cairo [47].

milénio, o cobalto se encontra acompanhado por manganês, ferro, níquel e zinco em concentrações semelhantes às que vieram a ser determinadas mais tarde por Kaczmarczyk e Hedges para a faiança. Sayre verificou, além disso, que nos vidros azuis-de-cobalto da região mesopotâmica e doutras regiões da Ásia Central da mesma época não se detecta manganês. Este investigador foi, portanto, levado a sugerir: 1) que no II milénio a.C. se faria a exportação de lingotes de vidro azul-de-cobalto do Egipto para a Grécia Micénica, onde seriam usados

depois para manufacturar objectos destinados a diversos fins; 2) que as fontes de abastecimento de cobalto dos centros vidreiros egípcios deveriam ser diferentes das dos centros congêneres mesopotâmicos.

Um terceiro resultado importante do trabalho de Kaczmarczyk e Hedges [23] foi a verificação de que, durante o período compreendido entre os sécs. XII-VII a.C., não se teria utilizado cobalto no Egipto. Os mesmos investigadores verificaram ainda que, nos vidrados egípcios do I milénio a.C. coloridos com cobalto, o manganês, o níquel e o zinco raramente se encontram em concentrações superiores às de impurezas, mas que o ferro se apresenta com uma concentração muitíssimo maior do que nos vidrados do II milénio a.C. Estes resultados mostram, por conseguinte, que a fonte de cobalto a que os egípcios recorreram no I milénio a.C. teria sido diferente da usada no milénio antecedente.

Até agora, nenhum minério de cobalto com valor económico foi descoberto no Egipto nem em nenhum lugar mais próximo do Egipto que o Irão ou o Cáucaso. No entanto, desde há muito que se sabe que o cobalto se encontra disperso nos alúmens – sulfatos complexos com diversos catiões – ocorrentes em oásis no deserto líbio como, por exemplo, os de Dakhla e Kharga, onde aparecem bolsas de ocres vermelhos e amarelos, bem como veios avermelhados, que, nalguns sítios, chegam a atingir c. 3,5 % de cobalto. Atendendo às correlações atrás apontadas para os vidrados e vidros egípcios, coloridos com cobalto, entre a concentração deste elemento e as concentrações de manganês, ferro, níquel e zinco, e ao facto de que, nos alúmens egípcios, o cobalto aparece misturado com ferro e manganês, Kaczmarczyk [26] considerou a possibilidade de estes três elementos, nesses alúmens, estarem também acompanhados de níquel e zinco e procurou prová-lo analisando algumas amostras colhidas em Dakhla e comparando os resultados obtidos com os alcançados nas análises de faiança e vidros azuis egípcios do II milénio a.C., atrás mencionadas. Os resultados obtidos mostraram que, nos alúmens do oásis de Dakhla, o cobalto se encontra

sempre acompanhado por todos os elementos que nos materiais vítreos analisados estão associados ao cobalto. Mostraram, além disso, que as proporções entre tais elementos nos alúmens são semelhantes às observadas nos referidos materiais vítreos. Kaczmarczyk foi, por isso, levado a sugerir que o cobalto usado no Egito durante o Império Novo deveria provir muito provavelmente dos grandes oásis ocidentais. Esta hipótese é hoje aceite pela grande maioria dos investigadores.

No entanto, alguns deles como Stern e Schlick-Nolte [27] continuam a achar que a fonte estaria situada no Irão ou na Ásia Menor, hipótese esta que, como veremos adiante, não deixa de ser verosímil para o cobalto empregado para colorir produtos vítreos mais antigos.

Conforme Kaczmarczyk [26] fez notar, só um dos elementos principais que constituem os alúmens – o enxofre – não foi encontrado na faiança analisada. Esta ausência foi interpretada por ele admitindo que o alúmen, que é rosa-pálido e não azul, seria primeiramente submetido a um tratamento químico idêntico ao sugerido por Noll [28] para preparar o aluminato de cobalto usado durante o Império Novo na produção de cerâmica azul, ou seja, seria primeiro dissolvido em água e à solução resultante juntar-se-ia natrão, cinzas de plantas ou amónia. Com a adição de qualquer destes produtos, o meio tornar-se-ia ligeiramente alcalino e os elementos de transição – manganês, ferro, cobalto, níquel e zinco – precipitariam com o alumínio sob a forma de hidróxidos separando-se do anião sulfato que se manteria em solução. O precipitado seria depois seco e aquecido, resultando daí um produto constituído por aluminatos e óxidos com um teor mais alto de cobalto – um verdadeiro concentrado de cobalto –. Esta interpretação teve recentemente o apoio de Shortland e Tite [16,17], bem como de Rehren [29].

Kaczmarczyk [26] procurou ainda identificar a origem do cobalto empregado para colorir os vidros e vidrados egípcios posteriores ao séc. VII a.C., os quais, como se disse atrás, não contêm manganês, analisando uma série de vidrados dos períodos ptolemaico e romano com

alto teor daquele elemento colorante. Um resultado interessante a que chegou nesta investigação foi a detecção da presença de arsénio nesses vidrados. Ora como o Irão há muito tempo se tornou célebre pelos seus minérios de arseno-sulfuretos, detentores de cobalto mas não de manganês, o mencionado investigador concluiu que a origem do cobalto neste caso seria o Irão. Concluiu, além disso, baseando-se por um lado no facto de nos vidros mesopotâmicos e na faiança proveniente de lugares actualmente sírios, como Ugarit, não se verificar nenhuma correlação entre a concentração de cobalto e as concentrações de manganês e ferro e, por outro lado, na circunstância de nesses materiais o níquel e o zinco só aparecerem



Figura 9 Peitoral de Tutankhamon (1347-1337 a.C.). Ouro, prata, pedras semi-preciosas e vidros. Altura 14,9 cm; largura 14,5 cm. Museu Egípcio do Cairo [47].

em concentrações vestigiais, que o Irão seria também o país donde teria vindo o cobalto usado na indústria vidreira síria e mesopotâmica.

É interessante notar que as análises efectuadas por Shortland e Tite [16,17] a vidros azuis-de-cobalto produzidos no centro vidreiro de Amarna mostraram que, apesar de terem percentagens de magnésio relativamente elevadas (média normalizada de 3,9% MgO), apresentavam percentagens de potássio significativamente mais baixas do que os vidros azuis-de-cobre produzidos no mesmo centro (média normalizada de 0,9%

K₂O). É possível, portanto, que para a produção dos vidros destas duas cores, em Amarna, se tivessem usado diferentes cinzas de plantas.

4. Vidros brancos opacos

Nos vidros brancos opacos tanto a cor como a opacidade são provocadas por partículas de antimoniato de cálcio, de forma irregular (quase sempre acicular ou plúmea), em geral pequenas (c. 5 µm), as quais se encontram bem dispersas no interior do vidro raramente formando aglomerações.

Apesar de tais partículas serem difíceis de analisar individualmente, Shortland [30], servindo-se de uma microsonda, conseguiu determinar a sua composição em vidros egípcios de Malkata e Amarna concluindo que ela se pode representar pela fórmula química Ca₂Sb₂O₇. Por outro lado, usando o mesmo instrumento, pôde analisar as fases vítreas dos mesmos vidros de maneira a evitar tanto quanto possível a interferência das referidas partículas, o que lhe permitiu inferir, após comparação dos resultados obtidos com os alcançados em análises de vidros incolores translúcidos (sem Ca₂Sb₂O₇), que as composições destes dois tipos de vidros são muito semelhantes, salvo no que diz respeito ao CaO cujo teor nos vidros brancos opacos é em média menor que nos incolores.

Veremos adiante que nos vidros azuis opacos, onde a opacidade é também devida à presença de partículas de Ca₂Sb₂O₇, Shortland verificou igualmente que a concentração de CaO é em média menor que nos vidros azuis translúcidos correspondentes. Assim, este investigador foi levado a concluir que a substância de antimónio empregada como opacificante nos vidros brancos e azuis deveria ser um composto simples deste elemento – óxido ou sulfureto – provavelmente o Sb₂O₅. Isso porque, se fosse Ca₂Sb₂O₇, seria de esperar que o teor de CaO nos vidros opacos fosse maior que nos translúcidos correspondentes ao contrário do que se verificou experimentalmente.

Segundo Mass e cols. [31], o Sb₂O₅ deveria obter-se por ustulação da antimoonite (Sb₂S₃), também conhecida pelo

nome de estibina, a qual ocorre em quantidades significativas na Península Ibérica, Toscana, Europa Central e Próximo Oriente. Repare-se, contudo, que Plínio, na sua *História Natural*, embora tivesse mencionado a ustulação da antimônite para preparar um pó branco de óxidos de antimónio destinado ao uso como medicamento, não fez qualquer menção ao seu emprego na indústria do vidro.

É interessante notar que os vidros brancos opacos com maior concentração de antimónio são aqueles em que se detectam as mais altas concentrações de arsénio (em média, c. 66,6 ppm e $\text{As/Sb} \approx 0,008$), o que sugere que a existência de arsénio nestes vidros seria devida à sua presença na substância de antimónio usada como matéria-prima.

5. Vidros azuis opacos

Nos vidros azuis opacos a cor é, como nos azuis translúcidos, devida ao cobre ou ao cobalto dependendo dos tons – cobre no caso de azul-turquesa e cobalto no de azul-escuro (fig. 11) –. A opacidade é, do mesmo modo que nos vidros brancos opacos, provocada por pequenas partículas de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ apresentando características semelhantes às observadas nestes últimos (ver secção 4).

Como se disse já em 4, análises efectuadas por Shortland [30] às fases vítreas de alguns vidros azuis opacos de Malkata e Amarna, com auxílio da microsonda, mostraram que a concentração de CaO nesses vidros era menor do que nos vidros azuis translúcidos correspondentes. Mostraram, por outro lado, que a concentração do elemento colorante – fosse ele cobre ou cobalto – era maior. Revelaram, além disso, que os vidros azuis opacos parecem ter em média teores mais elevados em Na_2O e mais baixos em K_2O do que os respectivos vidros azuis translúcidos. As diferenças são, porém, pequenas e, como se verifica uma grande sobreposição das distribuições dos dois conjuntos de valores, admite-se que elas poderão não ter significado do ponto de vista estatístico. Estes resultados levaram Shortland a extrair algumas conclusões interessantes

sobre a tecnologia de fabrico dos vidros azuis opacos, designadamente as seguintes: 1) a substância de antimónio empregada para os colorir teria que ser um composto simples deste elemento, provavelmente Sb_2O_5 (ver secção antecedente); 2) o processo de produção deveria consistir em adicionar essa substância a um vidro azul translúcido e não em misturar este vidro com um vidro branco opaco, pois a mistura destes dois vidros conduziria a um vidro azul opaco com uma concentração de



Figura 10 Reverso de uma placa de argila que pertenceu à biblioteca do palácio de Assurbanipal (668-627 a.C.) em Nínive, com textos em caracteres cuneiformes sobre “receitas” para produzir vidros coloridos [9].

elemento colorante – cobre ou cobalto – menor do que no vidro azul translúcido de partida, o que é contrário ao que foi verificado; 3) a comprovar-se que as di-

ferenças observadas nos teores de Na_2O e K_2O entre os vidros azuis opacos e os azuis translúcidos correspondentes são realmente significativas, isso poderia indicar uma de duas coisas: que o composto de antimónio seria adicionado a um vidro especialmente preparado para o efeito – de composição diferente da dos vidros azuis translúcidos normais –, isto é, a um vidro produzido a partir de cinzas de plantas distintas das utilizadas no fabrico dos normais; ou que os vidros azuis opacos e os azuis translúcidos correspondentes seriam fabricados em sítios diferentes, com acesso a plantas ligeiramente diferentes que dariam origem a cinzas igualmente diferentes.

É de notar que Mass e cols. [31], baseando-se em resultados de análises efectuadas a vidros azuis-turquesa e brancos opacos de Malkata e Licht, particularmente no facto de o teor de antimónio nos azuis (1,4% Sb_2O_3) ser em média menor do que nos brancos (2,4% Sb_2O_3), sugeriram, ao contrário de Shortland, que os vidros azuis-turquesa seriam preparados misturando um vidro azul-de-cobre translúcido com um vidro branco opaco.

6. Vidros amarelos opacos

Nos vidros amarelos opacos tanto a cor como a opacidade são originadas por partículas de antimoniato de chumbo com a composição de 58% de PbO e 42% de Sb_2O_5 ($\text{PbO/Sb}_2\text{O}_5 = 1,38$), representável pela fórmula química $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, partículas essas que se distribuem de modo não-uniforme geralmente em grupos discretos.

Exames efectuados por Shortland [30], na microsonda, a alguns vidros de Malkata e Amarna mostraram que muitas dessas partículas apresentam bordos com superfícies irregulares evidenciando uma dissolução parcial e uma distribuição em grupos aglutinados. Mostraram ainda a presença de cristais eúdricos e zonados em menor número, com aspecto de serem secundários, ou seja, de terem crescido no vidro à medida que este foi arrefecendo. Não revelaram, contudo, a existência de vestígios de outras partículas primárias que pu-

dessem ter sido adicionadas ao vidro juntamente com o $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ como, por exemplo, partículas de PbS , ZnS ou Sb_2S_3 . Verificou-se, além disso, que à volta dos referidos grupos os vidros apresentam uma maior concentração de chumbo, notando-se muitas vezes o desenvolvimento de fases secundárias incluindo a wollastonite (silicato de cálcio), um feldspato plumbico e uma fase não identificada rica em zinco. Análises à matriz vítrea no seu conjunto mostraram que a razão $\text{PbO}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ é ~5, em média, indicando que a matriz é de facto muito mais rica em chumbo do que as próprias partículas de $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Resultados semelhantes foram igualmente obtidos por Mass e cols. [31] em análises a vários vidros amarelos opacos de Malkata e Licht.

Ainda segundo Shortland [30], o facto de muitas das partículas de $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ evidenciarem sinais de dissolução parcial e de distribuição em grupos sugere que o produto empregado para opacificar os vidros teria sido o próprio $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Por seu turno, a elevada proporção de chumbo nestes vidros em relação ao antimónio sugere que, juntamente com o $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, teriam sido usados outros compostos de chumbo, provavelmente óxidos, ou até o próprio chumbo. Sugere, além disso, atendendo ao facto de tanto as partículas de $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ como o chumbo se distribuírem no interior dos vidros de modo não-homogéneo, que a adição dos referidos produtos se faria a um vidro básico previamente fabricado.

Uma questão que tem vindo a despertar especial interesse aos investigadores nestes últimos anos é a de saber quais seriam as matérias-primas de antimónio e chumbo usadas pelos antigos vidreiros para fabricar os vidros amarelos opacos. Em resposta a esta questão duas hipóteses foram já propostas: 1) a de que seriam certos litargírios – produtos derivados do processo de copelação usado na metalurgia da prata para separar este metal do chumbo mediante aquecimento na copela – designadamente litargírios antimoniais; e 2) a de que seriam minerais de antimónio/chumbo.

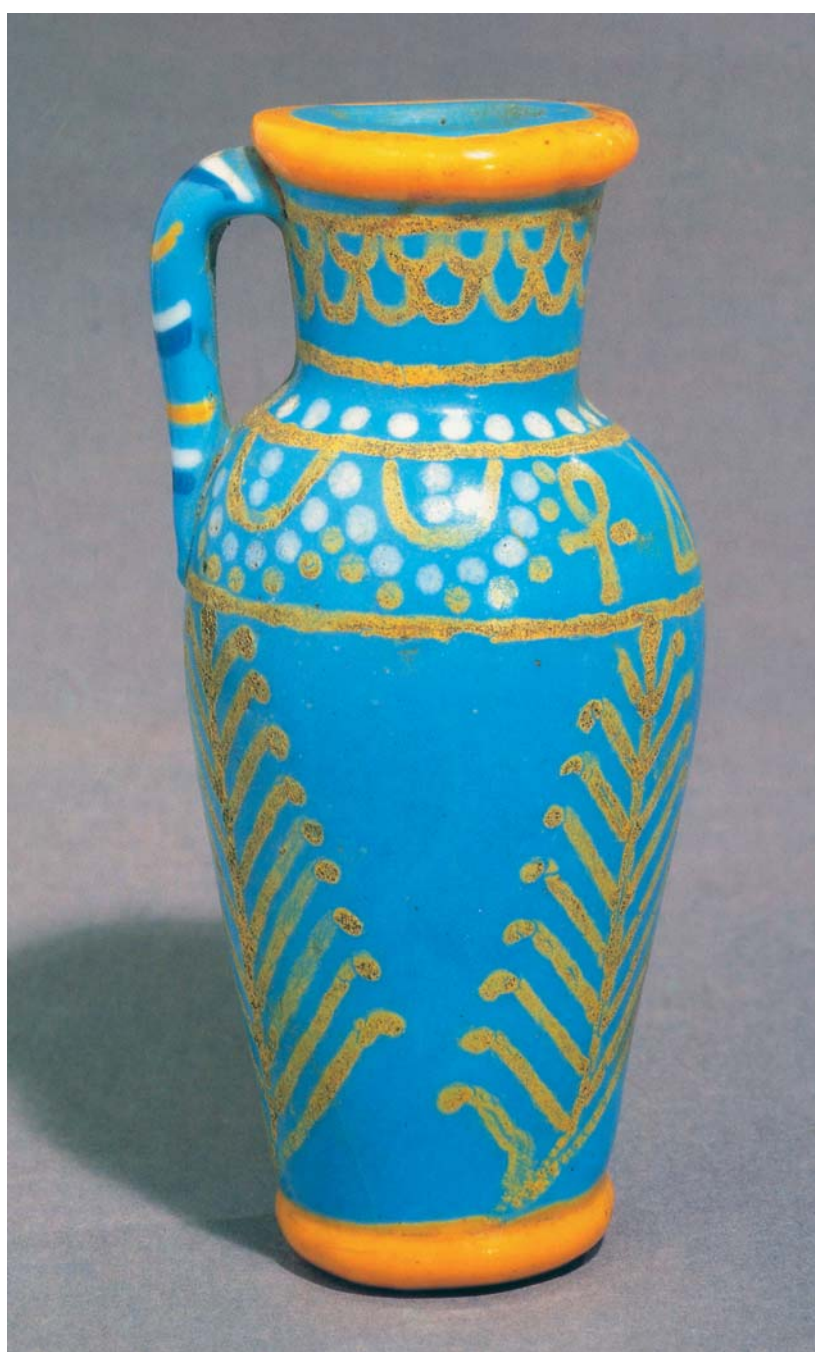
A primeira hipótese, apresentada por Mass e cols. [31], baseou-se sobretudo

no facto de Pernicka e cols. [32] terem observado numa amostra de litargírio, proveniente de Habuba Kabira (Síria), a presença de $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ na proporção de ~1,5% em peso, que numa certa área da amostra chegava a ultrapassar 5%. Baseou-se ainda na verificação de Mass e cols., segundo a qual nos vidros amarelos opacos de Malkata parece haver uma correlação positiva entre os teores

de chumbo e os de zinco (razão PbO/ZnO ~20), verificação esta que os levou a sugerir que o chumbo nesses vidros seria originário de um jazigo de minério de chumbo/zinco o qual, como vulgarmente acontece, deveria ser rico em antimónio e prata.

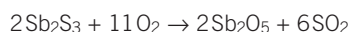
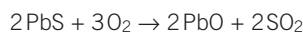
Shortland [30] objectou, porém, que tal hipótese não se afigura plausível pelos seguintes motivos: 1) porque, apesar de

Figura 11 Jarro, proveniente provavelmente do túmulo de Tutmés III, faraó da XVIII dinastia, datado de c. 1425 a.C. Altura 8,7 cm [48]. O corpo é em vidro azul-turquesa com decorações em azul-escuro, amarelo e branco.



haver $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ nalguns litargírios, se verifica que a razão Zn/Pb nos vidros amarelos opacos ($\sim 0,05$) é muitíssimo maior do que no chumbo metálico egípcio ($\sim 50 \times 10^{-6}$), ao contrário do que seria de esperar tendo em conta a volatilização da maior parte do zinco durante o processo de *smelting* que antecede a copelação; 2) porque, se a hipótese fosse razoável, seria de supor que a composição isotópica do chumbo nos vidros amarelos opacos deveria ser a mesma que na prata e no chumbo do Egipto, o que não se verifica [33, 34]. Por outro lado, Rehren [35] opôs-se também àquela hipótese usando de argumentos semelhantes.

A segunda hipótese, apresentada por Shortland [30], baseou-se no facto de que o $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ só muito raramente ocorre na natureza. Este investigador considerou, por isso, que tal composto seria produzido artificialmente a partir de uma mistura de minérios de chumbo e de antimónio. Quanto ao minério de chumbo, o facto de nos vidros amarelos opacos de Malkata se verificar a existência de uma correlação positiva entre os teores deste elemento e os teores de zinco leva a crer, como se disse, que a sua fonte de abastecimento teria sido uma jazida de minerais de chumbo e zinco – possivelmente galena (PbS) e esfalerite (ZnS) – como, por exemplo, a jazida de Gebel Zeit na costa egípcia do Mar Vermelho. Relativamente ao minério de antimónio, a circunstância de a antimonite (Sb_2S_3) ser o principal mineral deste elemento, sugere que a sua fonte de abastecimento teria sido uma jazida deste mineral. Assim, e atendendo a que a razão $\text{PbO/Sb}_2\text{O}_5$ determinada na matriz dos vidros amarelos opacos é grande (~ 5), Shortland propôs que o processo de produção do $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ consistiria na ustulação de uma mistura de galena e antimonite, contendo um excesso do primeiro mineral, de acordo com as seguintes reacções:



Assim, o $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ obtido viria acompanhado de uma quantidade significativa de PbO e seria o produto conjunto

que se adicionaria aos vidros básicos incolores para fabricar os vidros amarelos opacos. Mediante aquecimento, o PbO acabaria por se dissolver totalmente no vidro mas o $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ só em parte, o que obrigaria a que se tivesse de agitar a massa vítrea. A mistura não deveria fazer-se, porém, convenientemente e daí o vidro ficar com zonas de diversas composições – umas de elevada concentração em chumbo mas baixa densidade de partículas de $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e outras relativamente pobres em chumbo mas mais densas nessas partículas.

É interessante notar que nos vidros amarelos opacos se detecta arsénio em concentrações vestigiais semelhantes às observadas nos vidros brancos opacos ($\text{As/Sb} = 0,006$).

7. Vidros verdes opacos

Nos vidros verdes opacos a opacidade é, como nos amarelos, originada por partículas de $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. A cor é devida à acção simultânea destas partículas e do cobre.

Análises efectuadas por Shortland [30] a alguns destes vidros provenientes de Malkata e Amarna, recorrendo às espectrometrias de XRF e de ICP-MS, mostraram que as suas concentrações em chumbo e antimónio são cerca de um terço das observadas nos vidros amarelos igualmente provenientes desses centros vidreiros. Mostraram, além disso, que a sua concentração em cobre é quase igual à encontrada nos vidros azuis translúcidos com a mesma origem.

Estes resultados permitiram identificar o processo usado na sua produção, o qual, em princípio, poderia consistir no seguinte: 1) adicionar cobre a um vidro amarelo opaco; 2) adicionar $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a um vidro azul translúcido; ou 3) misturar um vidro amarelo opaco com um vidro azul translúcido. Efectivamente, os resultados relativos ao chumbo e antimónio levaram a excluir a primeira alternativa, pois, de acordo com ela, as concentrações destes dois elementos teriam que ser análogas ou apenas ligeiramente inferiores às determinadas nos vidros amarelos opacos, ao contrário do que foi verificado. Por outro lado, o resultado re-

ferente ao cobre levou a excluir a terceira alternativa, visto que, neste caso, a concentração desse elemento teria que ser menor do que a determinada nos vidros azuis translúcidos, contrariamente também ao que foi verificado. Por seu turno, os três resultados são conciliáveis com a segunda alternativa. Assim, Shortland foi levado a concluir que o processo usado no fabrico dos vidros verdes opacos consistiria em adicionar $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a vidros azuis translúcidos. E, tal como tinha feito no caso dos vidros amarelos opacos, admitiu que o $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ seria produzido pela ustulação de uma mistura de galena e antimonite, de acordo com as reacções referidas na secção 6.

Em relação ao fabrico dos vidros verdes opacos levantou-se também a questão de saber onde é que os antigos vidreiros iriam buscar tais minerais. No que respeita ao mineral de chumbo, a análise dos elementos vestigiais por ICP-MS, não só nestes vidros como ainda nos amarelos opacos de Malkata e Amarna, mostrou que o chumbo está correlacionado com o zinco ($\text{Pb/Zn} = 20:1$), o bário ($\text{Pb/Ba} \approx 350$) e a prata ($\text{Pb/Ag} \approx 6000$), indicando que a fonte deveria ser uma jazida de minério de Pb-Zn [30]. Por outro lado, a análise isotópica do chumbo naqueles vidros revelou que, em quase todos eles, o chumbo parece provir do mesmo sítio, o qual, como se disse atrás, seria provavelmente Gebel Zeit, na costa do Mar Vermelho [33,34]. Faz-se notar, no entanto, que as análises isotópicas do chumbo em vidros amarelos opacos egípcios mais antigos (do reinado de Tutmés III – 1504-1450 a.C.), bem como no próprio metal e em objectos de prata do Egipto, conduziram a resultados diferentes indicando que, nestes casos, as fontes seriam outras, algumas das quais porventura mesopotâmicas [36-38].

No que toca ao mineral de antimónio, a questão é ainda mais complicada. Contudo, conhecem-se já indícios, designadamente o facto de nos vidros brancos e amarelos opacos a proporção de arsénio e antimónio ser semelhante ($\text{As/Sb} = 0,008$ nos brancos e $0,006$ nos amarelos) e a circunstância de estes dois vidros aparecerem simultaneamente em

elementos decorativos de alguns vasos, que sugerem que as produções do $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e do $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ estariam intimamente ligadas, ou seja, que a fonte de antimônio teria sido a mesma em ambos os casos. Por outro lado, conhecem-se algumas minas de antimônio no Cáucaso sobre as quais se sabe terem sido exploradas desde pelo menos o séc. XVII a.C. Embora nunca se tenham efectuado análises ao minério dessas minas, Shortland [30] analisou já vinte objectos caucasianos em antimônio puro cujos resultados mostram que ele contém vestígios de arsénio numa proporção muito próxima da encontrada nos vidros brancos e amarelos opacos. Estes resultados levaram, portanto, esse investigador a sugerir que o antimônio de que são feitos tais objectos e o antimônio presente na matéria-prima usada na produção dos dois antimoniatos teriam a mesma proveniência e que esta seria uma jazida do Cáucaso.

8. Vidros vermelhos opacos

De acordo com alguns autores [39-42], nos vidros vermelhos opacos mais antigos tanto a cor como a opacidade são originadas por cristais de óxido cuproso (Cu_2O) que se encontram às vezes acompanhados por cristais de cobre. Importa notar, todavia, que se conhecem vários tipos de vidros vermelhos de cobre, dos quais só um – o chamado vidro rubi de cobre – continua a ser produzido regularmente [43]. Neste caso, a cor é devida a partículas de cobre metálico coloidais.

Tanto quanto se sabe do ponto de vista arqueológico, os vidros vermelhos opacos surgiram no Egipto em meados do II milénio a.C. e continuaram a ser fabricados até quase ao fim desse milénio para fazer sobretudo contas, peças de embutir e sucedâneos da cornalina destinados à manufactura de jóias. Após um longo período de estagnação, que durou mais de três séculos, e acompanhando o ressurgimento da indústria do vidro no I milénio a.C., começou a produzir-se um segundo tipo de vidro vermelho, de melhor qualidade, o qual difere do primeiro sobretudo por ter uma concentração de chumbo muitíssimo maior e um tom de vermelho-lacre bri-

lhante. Parece, contudo, que a produção do vidro do primeiro tipo não teria cessado completamente [40].

Análises efectuadas por Bimson e Freestone [39] e Freestone [41], na microsonda, a alguns vidros vermelhos opacos do II milénio a.C., não só egípcios mas também mesopotâmicos, mostraram que são típicos dessa época, ou seja, que são vidros sódico-cálcicos com teores relativamente elevados de MgO e K_2O (ver secção 2) e uma concentração insignificante de chumbo. O seu teor de cobre é bastante variável – 3-12% Cu_2O – apresentando frequentemente antimônio e/ou ferro em quantidades que, nos de Amarna, podem atingir valores de 0,9-1,5% Sb_2O_3 e 0,4-0,6% FeO e nos de Alalakh – cidade próxima da região mesopotâmica – valores mais elevados à roda de 2,5% Sb_2O_3 e 2,8% FeO .

Por outro lado, análises semelhantes realizadas pelos mesmos investigadores a alguns vidros vermelhos opacos do I milénio a.C. mostraram que são de um tipo essencialmente diferente, com uma concentração de cobre rondando 10% Cu_2O , uma concentração de chumbo à volta de 25% PbO e uma concentração de antimônio de c. 4% Sb_2O_3 .

Freestone [41] fez também exames à estrutura dos referidos vidros, no SEM (um tipo de microscopia electrónica), nos quais observou que nos vidros do II milénio a.C. os cristais de Cu_2O são em geral pequenos ($< 10\mu\text{m}$) evidenciando apenas vestígios de estruturas dendríticas, ao passo que nos vidros do I milénio a.C., ricos em chumbo, os cristais são maiores apresentando-se sob a forma de dendrites extensamente ramificadas. Observou, por outro lado, sobretudo num dos vidros de Alalakh do II milénio a.C., a presença de grãos de cobre com diâmetros que chegavam a atingir $10\mu\text{m}$, o que, segundo ele, explica que em vez do vermelho característico do Cu_2O esse vidro exiba uma cor acastanhada. Verificou ainda que nos vidros do II milénio a.C. se vêem produtos de desvitrificação, ao contrário do que acontece nos vidros do I milénio a.C. ricos em chumbo. Averiguou, além disso, que os vidros de alto teor em chumbo são os que apresentam um vermelho mais intenso e brilhante. Con-

cluiu, pois, que o PbO tem o efeito de aumentar o tamanho dos cristais de Cu_2O e reduzir a tendência do vidro para se desvitrificar, melhorando consequentemente a qualidade da cor e a estabilidade do vidro. Fez notar, no entanto, que a qualidade da cor depende também do teor de Cu_2O no vidro, em virtude de o tamanho dos cristais ser igualmente função do referido teor – quanto maior este for, tanto maiores serão os cristais e mais intenso o vermelho.

Segundo Freestone [41], a concentração de antimônio na maior parte dos vidros vermelhos opacos é suficientemente alta para se poder concluir com segurança que tal elemento era adicionado intencionalmente. O mesmo parece ter acontecido com o ferro, pelo menos nos casos em que a sua concentração é muito elevada como, por exemplo, no caso dos vidros de Alalakh do II milénio a.C. onde observou um valor de c. 3% FeO . Presumiu, por isso, que os antigos vidreiros, guiados pela experiência, já estivessem plenamente conscientes de que a presença destes dois elementos favorece a nucleação e o crescimento dos cristais de Cu_2O e de cobre metálico.

Admite-se que o fabrico dos vidros vermelhos opacos fosse aquele que maiores dificuldades teriam levantado no passado, em virtude da enorme sensibilidade da reacção de precipitação dos cristais de Cu_2O e do processo do seu crescimento seja à composição química do vidro, seja às condições de temperatura e de oxidação-redução em que deve ser mantido. Isso obrigava-os necessariamente a um controlo muito apurado das quantidades de ingredientes usados e da atmosfera do forno, sobretudo desta, a fim de evitar a transformação da cor vermelha em verde, a qual se verifica sempre que o vidro é exposto ao ar ainda quente, em virtude da rápida dissolução dos cristais de Cu_2O na massa vítrea e subsequente oxidação do cobre ao estado +2.

Freestone [41] teceu algumas considerações sobre três processos teoricamente possíveis de levar a efeito tal fabrico, acabando por concluir que o mais razoável seria o processo de adicionar a um vidro básico cobre no estado de oxi-

dação +1, porventura Cu_2O , e de controlar as operações posteriores de fusão e tratamento térmico do vidro de modo a manter o cobre nesse estado. Não rejeitou, porém, o processo da adição de *siparru arhu* – “bronze rápido”⁶ – o qual, de acordo com os textos sumérios e acádicos referidos na secção 2, teria sido o adoptado pelos vidreiros mesopotâmicos [9,10].

Conforme se referiu atrás, foram achados em Quantir – lugar onde estava situada a antiga cidade de Pi-Ramsés – vários cadinhos cilíndricos para fabricar vidro vermelho opaco, alguns dos quais continham ainda restos de vidro no interior e na parte de fora, desde o bordo até à base [44]. Quase todo esse vidro se encontra hoje alterado, apresentando o aspecto de uma substância verde clara, por vezes esbranquiçada, em estado de desagregação. Acontece, porém, que o maior pedaço de vidro que se conseguiu recolher, com as dimensões de $c. 6 \times 3 \times 2 \text{ cm}^3$, apesar de ter forma irregular, era suficientemente espesso para que o núcleo se mantivesse intacto com a cor vermelha original. Acharam-se, além disso, outros fragmentos de vidro vermelho opaco em bom estado de conservação, dois dos quais puderam ser analisados por espectrometria de FRX e examinados ao microscópio. Os resultados de tais análises mostraram que, do ponto de vista da sua composição, eles eram idênticos aos vidros vermelhos opacos que haviam sido examinados por Freestone [41]. Por outro lado, os exames ao microscópio permitiram concluir que o colorante é igualmente o Cu_2O e que ele se encontra disperso no vidro sob a forma de pequenos cristais.

Mais interessantes foram as conclusões a que Rehren [44] chegou sobre o processo de aquecimento dos cadinhos na fabricação do vidro vermelho opaco. Não consistiria certamente em aquecê-los pela parte superior, que era o processo praticado na fundição do bronze, por esse procedimento não possibilitar o controlo apurado das condições de oxidação-redução do respectivo ambiente. Não seria também o processo de os aquecer sobre um leito de carvão, pois em nenhum cadinho o referido investigador conseguiu detectar sinais de con-

tactos directos com tal tipo de leito. O que ele detectou, de facto, na maior parte de tais cadinhos foram marcas de aquecimento localizado distribuídas à volta das suas zonas inferiores. Rehren sugeriu, por isso, que o aquecimento seria feito provavelmente numa espécie de forno de revérbero provido de alguns tubos de insuflação de ar destinada a intensificar o calor na parte inferior de cada cadinho.

Notas

¹ Parece que a técnica do vidrado já era conhecida no Egipto pelo menos na época das culturas de Badari (entre 4 500 e 4 000 a.C.), como ficou provado com o achado de uma grande quantidade de contas de pedrasabão vidradas, nas proximidades desse lugar [45]. O quartzo foi também utilizado para o mesmo efeito. Em ambos os casos os vidrados eram essencialmente constituídos por vidros do tipo sodo-cálcicos ou potasso-cálcicos, aos quais se dá em geral o nome de vidrados alcalinos.

² A faiança, cujo termo foi originalmente usado durante a Idade Média para designar a *porzellena di Faenza* e a partir do final do séc. XVI adoptado pelos franceses para designar toda a cerâmica fina vidrada, é, do ponto de vista arqueológico, um material vítreo criado provavelmente no Egipto durante a Época Pré-Dinástica (antes de 3000 a.C.), o qual era produzido revestindo um núcleo de quartzo em pó com um vidrado alcalino. Para obter pormenores consultar a referência [46].

³ Admite-se que a “técnica do núcleo” consistiria provavelmente em fazer primeiro um núcleo com a forma pretendida para o vaso, à volta da extremidade duma vareta metálica, empregando uma mistura de areia, argila, lama e estrume ou palha. O núcleo, uma vez consolidado, era revestido com vidro, desconhecendo-se qual era exactamente o processo que se utilizava. Segundo alguns investigadores, o núcleo modelado seria introduzido num banho de vidro fundido rodando-o durante um instante e, depois de retirado do banho, rolado sobre uma mesa. Segundo outros, aplicar-se-iam ao núcleo varetas de vidro amolecido, dispostas em espiral, de modo a cobrir toda a sua superfície e o conjunto seria posteriormente aquecido. O vaso, ainda ligado ao núcleo, era depois decorado justapondo-lhe em certas zonas vidro de diversas cores, estirado por aquecimento, e rolando o conjunto de novo sobre a mesa. Em seguida, era outra vez aquecido e, com uma pinça, fazia-se o bordo e o gargalo. Por fim, des-

prendia-se a vareta metálica, dando-lhe possivelmente uma pancada forte, e desagregava-se o núcleo com auxílio de um gancho. Os vasos assim manufacturados eram, por isso, pequenos e as suas paredes ficavam em geral com uma espessura relativamente grande.

⁴ H, inicial da palavra inglesa *High*, e MG, com o mesmo significado de Mg – símbolo químico do magnésio.

⁵ L, inicial da palavra inglesa *Low*, e MG, com o mesmo significado de Mg – símbolo químico do magnésio.

⁶ O “bronze rápido” – tradução literal de *siparru arhu* – deveria ser de facto, segundo Brill [10], um bronze em cuja composição entrariam o cobre, o estanho e o chumbo, os dois últimos dos quais, sobretudo o chumbo, contribuem de modo favorável para o desenvolvimento da cor vermelha em vidros derivada da formação de pequenos cristais de Cu_2O .

Referências bibliográficas

- 1 R. de Carvalho, *A Ciência Hermética*, Relógio d'Água Editores, 1996 (1.ª edição na Biblioteca Cosmos, 1947).
- 2 J. M. P. Cabral, *Química* **66** (1997) 17.
- 3 J. M. P. Cabral, *Química* **82** (2001) 57.
- 4 D. Ullrich, *PACT* **17** (1987) 323.
- 5 S. Pagès-Camagna, S. Colinart, *Archaeometry* **45** (2003) 637.
- 6 M. Winter, Chemistry: WebElements™ Periodic Table (professional edition), <http://www.webelements.com>, 2004.
- 7 E. V. Sayre, R. W. Smith, *Science* **133** (1961) 1824.
- 8 E. V. Sayre, R. W. Smith, *Archaeological Chemistry. A Symposium*, Philadelphia, University of Pennsylvania Press, 1967, 279.
- 9 A. L. Oppenheim, em A. L. Oppenheim, R. H. Brill, D. Barag, A. Von Saldern (Editores), *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia*, The Corning Museum of Glass Press, Corning, 1970, 1.
- 10 R. H. Brill, em A. L. Oppenheim, R. H. Brill, D. Barag, A. Von Saldern (Editores), *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia*, The Corning Museum of Glass Press, Corning, 1970, 103.
- 11 H. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **105** (1815) 97.
- 12 A. J. Buckman, *Archaeological J.* **8** (1851) 351.
- 13 M. Farnsworth, P. D. Ritchie, *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* **6/3** (1938) 155.
- 14 C. A. Keller, *J. Glass Studies* **25** (1983) 19.
- 15 Th. Rehren, *J. Glass Studies* **42** (2000) 13.

- 16 A. J. Shortland, M. S. Tite, *Archaeometry* **42** (2000) 141.
- 17 M. S. Tite, A. J. Shortland, *Archaeometry* **45** (2003) 285.
- 18 E. V. Sayre, R. W. Smith, *Recent Advances in the Science and Technology of Materials*, vol. 3 (ed. A. Bishay), Plenum Press, New York, 1974, 47.
- 19 W. Geilmann, *Glastechn. Ber.* **28** (1955) 146.
- 20 G. Bass, *American J. Archaeology* **90** (1986) 269.
- 21 P. T. Nicholson, J. Henderson, em P. T. Nicholson, I. Shaw (Editores), *Ancient Egyptian Materials and Technology*, Cambridge University Press, 2000, 195.
- 22 J. E. Dayton, *Revue d'Archeometrie* **3** (Supplément 1981) 57.
- 23 A. Kaczmarczyk, R. E. M. Hedges, *Ancient Egyptian Faience*, Aris & Phillips Ltd., Warminster, 1983.
- 24 E. V. Sayre, em F. R. Matson, G. E. Rindone (Editores), *Advances in Glass Technology*, Pt. 2, 1963, 263.
- 25 E. V. Sayre, *Some Ancient Glass Specimens with Compositions of Particular Archaeological Significance*, BNL 879 (T-354), Brookhaven National Laboratory, 1964.
- 26 A. Kaczmarczyk, em J. S. Olin, M. J. Blackman (Editores), *Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium*, Smithsonian Institution Press, Washington, D.C., 1986, 369.
- 27 E. M. Stern, B. Schlick-Nolte, *Early Glass of the Ancient World 1600 BC-AD 50*, Verlag Gerd Hatje, Ostfildern, 1994.
- 28 W. Noll, em M. J. Hughes (Editor), *Scientific Studies in Ancient Ceramics*, Occasional Papers of the British Museum (London) **19** (1981) 143.
- 29 Th. Rehren, *Archaeometry* **43** (2001) 483.
- 30 A. J. Shortland, *Archaeometry* **44** (2002) 517.
- 31 J. L. Mass, M. T. Wypysky, R. E. Stone, *Archaeometry* **44** (2002) 67.
- 32 E. Pernicka, Th. Rehren, S. Schmitt-Streckler, em Th. Rehren, A. Hauptmann, J. Muhly (Editores), *Metallurgica Antiqua, Der Anschnitt*, Bochum, Germany, 8, 1998, 123.
- 33 A. J. Shortland, P. T. Nicholson, C. M. Jackson, *Archaeometry* **42** (2000) 153.
- 34 A. J. Shortland, *Archaeometry* **45** (2003) 190.
- 35 Th. Rehren, *Archaeometry* **45** (2003) 185.
- 36 R. H. Brill, I. L. Barnes, B. Adams, em A. Bishay (Editor), *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, New York: Plenum Publishing Corporation, vol. 3, 1974, 9.
- 37 Z. A. Stos-Gale, N. H. Gale, *Revue d'Archeometrie* **5** (1981) 285.
- 38 C. Lilyquist, R. H. Brill, *Studies in Early Egyptian Glass*, The Metropolitan Museum of Art, New York, 1993.
- 39 M. Bimson, I. C. Freestone, em *Catalogue of Western Asiatic Glass in the British Museum*, British Museum Publications, London, 1985.
- 40 M. Bimson, em M. Bimson, I. C. Freestone, (Editores), *Early Vitreous Materials*, British Museum Occasional Paper n.º 56, London, 1987, 165.
- 41 I. C. Freestone, em M. Bimson, I. C. Freestone (Editores), *Early Vitreous Materials*, British Museum Occasional Paper n.º 56, London, 1987, 173.
- 42 R. H. Brill, N. D. Cahill, *J. Glass Studies* **30** (1988) 16.
- 43 W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield, First published 1951, Reprinted 1999.
- 44 Th. Rehren, *Archaeometry* **39** (1997) 355.
- 45 A. Lucas, *Ancient Egyptian Materials and Industries*, 4th edition, revised and enlarged by J. R. Harris, Histories & Mysteries of Man Ltd., London, England, 1989.
- 46 E. J. Peltenburg, em M. Bimson, I. C. Freestone, (Editores), *Early Vitreous Materials*, British Museum Occasional Paper n.º 56, London, 1987, 5.
- 47 M. Saleh, H. Sourouzzian, *Catalogue Officiel du Musée Égyptien du Caire*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz, 1987.
- 48 V. Tatton-Brown, C. Andrews, em H. Tait, (Editor), *Five Thousand Years of Glass*, The British Museum Press, London, 1991.

Atualidades Científicas

Estatística proporciona mais provas dos benefícios da dieta mediterrânea

Um estudo publicado na edição de Abril de 2005 do *British Medical Journal* (BMJ) suporta estatisticamente os efeitos saudáveis da dieta mediterrânea, rica em peixe, azeite, fruta, legumes e cereais, complementados com uma ingestão modesta de vinho tinto. O estudo envolveu aproximadamente 75000 pes-

soas com idade superior a 60 anos, em nove países Europeus. Concluiu-se que nos indivíduos que seguem a dieta mediterrânea, o “risco de mortandade” é sete por cento inferior. O que, na prática, significa que um indivíduo de 60 anos que segue esta dieta tem, em média, mais um ano de vida. Verificou-se que o país em que o “bónus” de longevidade é mais significativo é a Grécia,

seguida da Espanha, Itália e França. No extremo oposto encontram-se a Holanda, Suécia, Alemanha e Dinamarca. A dieta nos países nórdicos é caracterizada por um elevado consumo de batatas, carnes gordas e cerveja. (*Fonte*: British Medical Journal (doi:10.1136/bmj.38415.644155.8F), 8 de Abril 2005)

José Santos

Where Chemistry Meets Life Science

14 national
chemical
societies of
EUChemSoc



are co-owners of
ChemBioChem



Austria



Belgium



Czech Republic



France



Germany



Greece



Hungary



Italy



Netherlands



Poland



Portugal



Spain



Sweden



Latest Impact
Factor:
3.992

an attractive mixture of:

- Short communications
- Full papers
- Reviews & Minireviews
- Highlights & Concepts
- News & Comments
- Book and Multimedia Reviews

publishes high-quality
Special Issues

- EMBL Symposium: Chemistry Meets Biology
- Kinases in Drug Discovery
- Biomolecular NMR Spectroscopy

Visit *ChemBioChem* online

www.chembiochem.org

Subscribe now!

For further information
and to subscribe please
send an E-mail to:

subinfo@wiley.com
(USA/Canada)

service@wiley-vch.de
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk
(all other areas)

