

História breve dos pigmentos:

4 – das Artes da Idade Média (1.^a parte)

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL

Descrevem-se os pigmentos usados na pintura europeia da Idade Média, focando a atenção sobretudo naqueles que foram descobertos durante esse período. Devido a limitações de espaço, o trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira, que agora se publica, referem-se as princi-

pais obras medievais escritas sobre os materiais empregados pelos artistas e os respectivos métodos de preparação, e discutem-se os pigmentos vermelhos. Na segunda, que se publicará no próximo número do Boletim, examinam-se os pigmentos de outras cores.

Introdução

A Idade Média corresponde tradicionalmente ao período decorrido entre a queda do Império Romano do Ocidente em 476 e o Renascimento, que no tocante às Belas-Artes alvoreceu em Florença e nos Países Baixos por volta de 1420. Foi um período de quase mil anos, durante o qual no mundo cristão a Igreja, que crescera rapidamente depois de 313, data em que Constantino concedeu liberdade de culto aos Cristãos, concentrou em si toda a autoridade em questões de natureza espiritual, moral e intelectual.

Assim, durante este período, os objectivos principais no domínio da arte cristã consistiram na criação de espaços arquitectónicos destinados ao culto religioso, no embelezamento das superfícies murais contidas nesses espaços – sobretudo com pinturas e mosaicos – e no ensino e difusão das ideias e valores do cristianismo para o que contribuiu significativamente a produção de manuscritos iluminados.

Por outro lado, no mundo muçulmano, que começou a formar-se na Arábia após a morte de Maomé em 632 e se expandiu com extraordinária rapidez através do Próximo Oriente, Norte de África e Península Ibérica, o Islão, embora não tenha utilizado a arte como meio de difusão das suas ideias em

virtude da interdição de Maomé contra a idolatria, exerceu também uma influência muito considerável no seu desenvolvimento sobretudo na área da arquitectura.

Pode dizer-se, portanto, que a arte da Idade Média se caracteriza essencialmente pela constância de temas próprios daquelas religiões, aliada a uma grande variedade de estilos causada pela amplidão do tempo e dos territórios abrangidos. Dependendo do estilo, é costume dividi-la em diversas classes nomeadamente, paleocristã, bizantina, muçulmana, da Europa bárbara, carolíngia, ottoniana, românica e gótica [1].

Convém salientar que a partir do séc. VI os principais centros da actividade religiosa e intelectual na Europa cristã foram os mosteiros, alguns dos quais desempenharam um papel muito importante dos pontos de vista económico e cultural como, por exemplo, a exploração de grandes propriedades agrícolas, o ensino, a cópia e criação de manuscritos, e a feitura de obras de arte entre as quais pinturas e iluminuras. As escolas monásticas foram depois substituídas pouco a pouco por escolas episcopais, também chamadas catedrais por serem escolas urbanas adstritas às sés. Além disso, no séc. XII, devido ao crescimento rápido do número de estudantes e à propagação do espírito corporativo que se instalara

por todo o lado, começaram a surgir as universidades, primeiro em Bolonha, Paris e Oxford, e nos séculos seguintes noutras cidades da Europa. Contudo, as Belas-Artes ficaram delas arredadas – apenas uma *ars mechanica* (medicina) foi incluída nos seus programas de ensino – o que não surpreende atendendo ao desprezo que nessa época se tinha pelo trabalho manual relativamente ao intelectual. Deste modo, a escassez de obras escritas na Idade Média acerca das artes resultou em grande medida desse facto.

É de salientar ainda que, durante este período, sobretudo entre os séculos IX e XV, se estabeleceu na Europa o feudalismo – regime político-social caracterizado pela multiplicação dos laços de dependência pessoal (vassalagem) como condição para a posse de terras – o qual levou ao enfraquecimento do poder central, ao fortalecimento do poder da nobreza senhorial e ao aumento da pobreza. A estrutura da sociedade passou então a caracterizar-se por um excessivo contraste entre o número restrito de riquíssimos senhores e a enorme massa de gente paupérrima. Alguns desses senhores, à semelhança dos seus soberanos e da Igreja, foram patrocinadores das artes contribuindo também de modo significativo para o seu desenvolvimento.

Fontes escritas

Embora a quantidade de obras escritas na Idade Média sobre os materiais e respectivos métodos de preparação usados pelos artistas na pintura e iluminura dessa época seja escassa (c. 400), ela é muito superior à verificada em épocas anteriores. Tais obras foram recentemente catalogadas por Clarke [2], que examinou ainda a história e o conteúdo das principais.

A mais antiga parece ser o manuscrito *Compositiones variae*, também conhecido por *Compositiones ad tingenda musiva* ou manuscrito de *Lucca*, o qual teria sido redigido a partir de textos gregos por volta de 600, provavelmente em Alexandria, e traduzido para latim durante a segunda metade do séc. VIII na Itália. Foi estudado por vários investigadores, considerando-se que o melhor estudo até agora publicado é o de Johnson [3]. Contém 157 receitas de uma grande variedade de práticas artesanais, entre as quais algumas relativas à pintura incluindo a preparação de pigmentos.

Quase contemporâneo, mas redigido em França ou na Alemanha, é o manuscrito *Mappae Clavicula* de que há três exemplares: o mais antigo, datando do séc. IX, foi achado em Klosterneuburg e está incompleto; os outros dois estão completos, sendo um (de *Sélestat*) do séc. X, e o outro (de *Phillips*) do séc. XII, mais extenso que o anterior. Note-se que o exemplar de *Sélestat* inclui todas as receitas contidas no manuscrito de *Lucca* e ainda algumas receitas novas; inclui também o bem conhecido livro *De Architectura* de Vitruvius. Por seu turno, o exemplar de *Phillips* possui cerca do dobro da informação contida no de *Sélestat*. O *Mappae Clavicula* foi traduzido para inglês e comentado por Smith e Hawthorne [4], tomando por base os dois exemplares completos. Conforme os tradutores fizeram notar, o facto de ele incluir tudo o que está no manuscrito de *Lucca* e não vice-versa sugere que seja um manuscrito posterior ao de *Lucca*.

Mais ou menos da mesma época conhece-se um outro manuscrito – *De clarea* – de autor desconhecido, citado

geralmente como *Anonymus Bernensis*, o qual foi traduzido para inglês por Thompson [5] com alguns comentários. De acordo com este investigador, seria um extracto inacabado de um trabalho perdido da segunda metade do séc. XI que, embora incompleto, “constitui, devido ao seu meticuloso tratamento de pormenores da prática do iluminador, um dos mais preciosos registos da tecnologia da arte medieval”.

Do séc. XII, quiçá da primeira metade, conhece-se ainda o manuscrito *De diversis artibus*, da autoria do monge beneditino Theophilus, que muitos julgam ser o metalurgista alemão Rogério de Halmarshausen, o qual é formado por três livros sendo o primeiro dedicado à pintura e iluminura. Neste livro o autor descreve várias técnicas de manufatura de diversos materiais, entre os quais alguns pigmentos. Do manuscrito completo, que ganhou grande celebridade, foram já feitas várias traduções sendo uma das mais divulgadas a tradução inglesa de Hawthorne e Smith [6].

Relacionado com a iluminura, conhece-se um manuscrito português – *Livro de como se fazem as cores* – redigido em caracteres hebraicos pelo rabi Abraão b. Judah ibn Hayyim, o qual contém receitas para preparar pigmentos. Segundo De Rossi teria sido terminado em Loulé em 1262, mas de acordo com outros autores seria mais tardio. Este texto foi publicado por Blondheim, em 1928, juntamente com uma tradução inglesa [7]. Dois anos depois, o mesmo autor publicou-o em caracteres vulgares, versão esta que Moreira de Sá [8] achou por bem reproduzir com pequenas alterações em 1960.

Possivelmente posterior (séc. XIII-XIV) é o manuscrito *De coloribus faciendis*, do monge Petrus de S. Audemar, o qual se tornou conhecido por meio de uma cópia incluída nos manuscritos de Jehan le Begue, datados de 1431, que foram vertidos para inglês por Merrifield [9a] em 1849. Contém uma série de receitas de práticas artesanais, quase todas relacionadas com a iluminura e relativas a diversos materiais entre os quais pigmentos. Julga-se, no entanto, que tais receitas não são originais mas sim copiadas de manuscritos antecede-

ntes como o *Mappae Clavicula* e o *De diversis artibus*.

Do séc. XIV é o manuscrito *Liber de coloribus illuminatorum siue pictorum*, proveniente talvez de França, que inclui também um grande número de receitas para preparar pigmentos bem como várias indicações sobre incompatibilidades entre alguns deles. Muitas dessas receitas são, contudo, semelhantes às contidas noutros documentos. Foi traduzido para inglês por Thompson [10].

Do séc. XIV é também um manuscrito muito importante – *De arte illuminandi* – de autor anónimo, que trata apenas de iluminura. Foi descoberto na Biblioteca de Nápoles, em 1872, e publicado pela primeira vez por Salazar em 1877, que o fez acompanhar de uma dupla tradução para italiano e francês. A este trabalho seguiram-se alguns estudos críticos efectuados por Lecoy de La Marche e, já nos primeiros anos do séc. XX, outros estudos realizados por Guareschi, historiador da Química, que o publicou de novo com uma tradução italiana feita por Zucchi e várias notas técnicas por si elaboradas. Uma segunda tradução francesa foi editada por Dimier, em 1927, e a primeira tradução inglesa só surgiu em 1933 sendo seus autores Thompson e Hamilton [11a]. Por outro lado, Brunello [11b] editou-o de novo em 1975, juntamente com a tradução italiana de Zucchi mas retocada, edição esta que contém ainda um interessante estudo sobre a técnica da miniatura medieval e um dicionário das cores que eram usadas.

É interessante notar que nos manuscritos de Jehan le Begue, atrás referidos, se encontram também cópias de dois manuscritos – *De coloribus diversis modis tractatur* e *De diversis coloribus* – de Jehan Alcherius ou Alcerius, ambos do final do séc. XIV, os quais estão relacionados sobretudo com a iluminura [9b].

Do final do séc. XIV é ainda o célebre e importantíssimo manuscrito *Il Libro dell'Arte*, do pintor toscano Cennino Cennini, redigido em italiano, que constitui um verdadeiro tratado sobre a arte de pintar, bem ilustrativo da prática da pintura italiana do séc. XIV. Dele conhe-

cem-se três cópias, a mais antiga das quais, datada de 31 de Julho de 1437, está depositada na Biblioteca Laurenziana em Florença. O manuscrito foi editado pela primeira vez por Giuseppe Tambroni, em 1821, mas fragmentário e com erros. A primeira edição completa e corrigida só veio a ser publicada em 1859, pelos irmãos Milanesi. Meio século depois foi revista por Renzo Simi, que a reeditou em 1913. Em 1982 Brunello [12a] publicou uma nova edição, baseada na de Simi, a que acrescentou numerosos comentários e anotações. A edição italiana mais recente data de 2003 e deve-se a Fabio Frezzato [12b]. Efectuaram-se já várias versões para outras línguas, sendo a mais divulgada a tradução inglesa da autoria de Thompson [12c]. É interessante notar que *Il Libro dell'Arte* inclui a opinião de Cennini sobre quais os pigmentos mais adequados para certos fins e a melhor maneira de os aplicar. Não contém, todavia, nenhuma informação sobre os processos de fabrico de pigmentos artificiais.

Do séc. XIV-XV conhece-se ainda um manuscrito alemão – o chamado manuscrito de Estrasburgo – dedicado apenas à iluminura, cujo original foi destruído mas do qual se publicou em 1966 uma transcrição acompanhada de uma tradução em inglês efectuada por Borra-daile e Borradaile [13]. Contém um conjunto de instruções sobre a preparação de pigmentos.

Há que referir, por fim, um importante manuscrito anónimo do segundo quartel do séc. XV, intitulado *Segreti per Colori*, o qual, por estar depositado no Convento de S. Salvador em Bolonha, se conhece também pelo nome de Manuscrito Bolonhês. É formado por oito livros, escritos umas vezes em latim italianizado, outras vezes em italiano com uma mistura de palavras latinas, dos quais os seis primeiros contêm numerosas receitas para preparar e manufacturar pigmentos de várias cores. Foi publicado por Merri-field [9c], em 1849, juntamente com uma tradução inglesa, e por Guerrini-Ricci, em 1887, com um título diferente – *Il libro dei colori: segreti del secolo XV* – e uma tradução italiana [14].

Estudos recentes

Deve-se a Thompson [15] a realização, em 1936, de uma síntese das informações contidas em muito dos referidos manuscritos, todas elas alusivas à pintura europeia, as quais procurou interpretar recorrendo também a resultados de exames científicos de certas obras que haviam sido feitos antes da referida data. De então para cá, muitos outros exames têm sido efectuados a pinturas medievais, dos quais alguns resultados poderão ser encontrados em revistas da especialidade e catálogos de exposições como, por exemplo, aquela que a *National Gallery* de Londres fez em 1989/90 sobre a pintura italiana anterior a 1400 [16].

Uma conclusão imediata que se pode extrair da leitura do livro de Thompson e do catálogo da citada exposição na National Gallery é a de que os pigmentos usados pelos artistas europeus da Idade Média foram, em grande parte, os mesmos que os empregados por artistas da Antiguidade Clássica, de que nos ocupámos num anterior número deste boletim [17]. Verificou-se, contudo, particularmente em relação a alguns dos pigmentos naturais, uma melhoria substancial nas respectivas técnicas de preparação, melhoria essa que se torna evidente so-

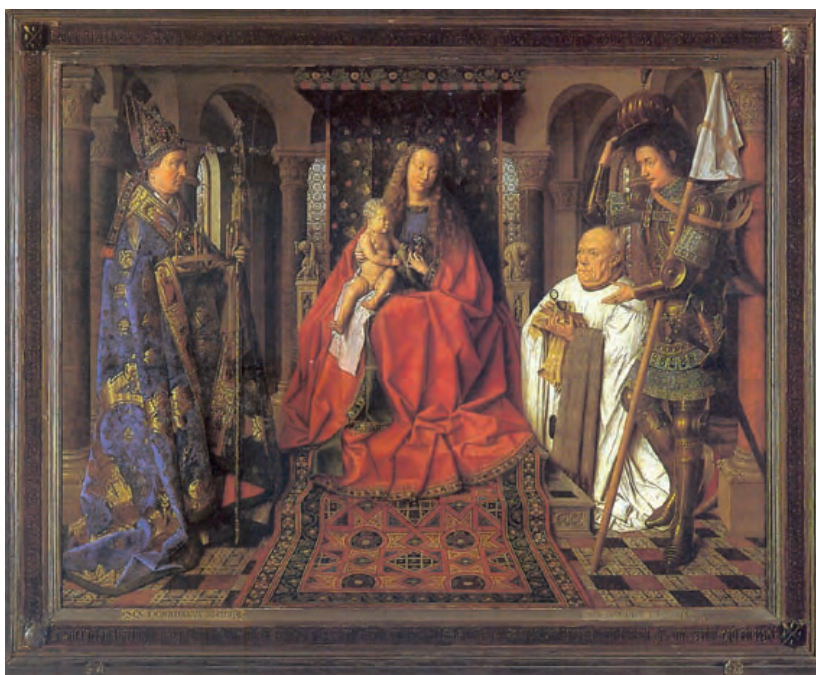
bretudo no azul ultramarino produzido a partir do lápis-lazúli, o qual aparece na pintura da Baixa Idade Média e do Renascimento nomeadamente na pintura dos *primitivos flamengos* (fig. 1) com um resplendor admirável.

Tal não significa que não se tivessem usado novos pigmentos artificiais, dos quais o mais importante é talvez o vermelho – sucedâneo do cinábrio – cuja descoberta foi considerada por Thompson como a que maior e mais duradouro efeito teve na prática da pintura.

Outros pigmentos novos merecedores de destaque foram também as lacas, constituídas em regra por uma substância colorante fixada num material inorgânico que é geralmente o hidróxido de alumínio. Obtinham-se quase sempre juntando álumen a um extracto de uma dada substância orgânica colorida, de origem vegetal ou animal, o qual precipita o referido hidróxido arrastando consigo a dita substância.

Não deve esquecer-se, no entanto, que durante o período correspondente à Idade Média outros artistas, noutras partes do mundo, produziram pintura, tendo alguns deles recorrido a pigmentos que não chegaram ao conhecimento dos seus contemporâneos europeus.

Figura 1 Jean Van Eyck (1390-1441), A Virgem e o cónego Geoges Van der Paele, 1,22 m x 1,58 m. Museu Groeninge, Bruges. Pintado em 1434-1436.



No presente artigo trataremos dos pigmentos usados na pintura europeia medieval, ou seja, entre os séculos V e XV, focando a atenção principalmente nos novos pigmentos. Ocupar-nos-emos ainda do azul-maia, inventado pelos Maias durante o mesmo período, dadas as suas características especiais sobretudo a sua fraca susceptibilidade de alteração, a qual permitiu que ainda hoje possamos vê-lo com a sua tonalidade própria em murais do séc. VIII, como as célebres e magníficas pinturas de Bonampak, apesar das péssimas condições ambientais da região onde se encontram.

Pigmentos vermelhos

Alguns dos pigmentos vermelhos naturais usados na pintura europeia medieval, designadamente o *minium* e a *sinopia*, eram já conhecidos dos artistas da Antiguidade Clássica. Com efeito, o primeiro é o cinábrio (α -HgS) e o segundo é um ocre rico em hematite (α -Fe₂O₃). Note-se que Plínio, nos seus escritos, embora se referisse a várias espécies de ocre vermelhos diferindo consoante a origem e qualidade, só a uma delas – a oriunda de Sinope – chamou *sinopis* [17]. Todavia, na Idade Média, a palavra *sinopia* generalizou-se, passando a designar qualquer variedade de ocre vermelho mesmo quando não provinha de Sinope. Muitos destes ocre foram usados na pintura mural e alguns dos mais brilhantes também na pintura de cavalete e na iluminura, sendo nesta com menor frequência a partir do séc. XIV [15].

Já conhecido antes era igualmente o pigmento artificial vermelho-de-chumbo (Pb₃O₄) ao qual, na Antiguidade Clássica, davam os nomes de *sandaraca* artificial, *secundarium minium* e *cerussa usta*, e ainda hoje muita gente chama incorrectamente mínio. Na Idade Média, este pigmento foi usado sobretudo na iluminura – sozinho ou juntamente com o vermelhão – conhecendo-se também exemplos da sua aplicação em policromias escultóricas e painéis dos séculos XII, XIII e XV e, mais raramente, em pinturas murais. Tinha a vantagem de ser barato, fácil de produzir [17] e possuir uma cor bonita e viva – flamejante se-

gundo Plínio –, qualidades estas que levaram a que fosse empregado em substituição do cinábrio antes do aparecimento do vermelhão.

O vermelhão não foi porém, como se disse, o único pigmento vermelho a ser descoberto na Idade Média: outros o foram também nomeadamente certas lacas produzidas a partir de extractos de substâncias colorantes de origem animal ou vegetal, como a laca indiana, a laca de quermes, a laca de brasil, a laca de garança, o sangue-de-dragão, o *folium* e a laca de hera.

Vermelhão

O vermelhão é um sulfureto de mercúrio produzido sinteticamente – α -HgS – que, como o correspondente sulfureto natural (o mineral cinábrio), cristaliza no sistema hexagonal, não se verificando nenhuma diferença estrutural entre eles na análise por difracção de raios-X. Convém lembrar, no entanto, que nas condições normais de pressão e temperatura o sulfureto de mercúrio pode existir sob duas formas principais distintas: a forma vermelha (α -HgS), chamada ci-

nábrio, que sublima a 580°C e, como se disse, cristaliza no sistema hexagonal; e a forma negra – α' -HgS – denominada metacinábrio, que é estável acima de 345°C e cristaliza no sistema cúbico. Conhece-se ainda uma outra forma vermelha de sulfureto de mercúrio – β -HgS – a qual não existe na natureza e é instável transformando-se em α -HgS.

Segundo Gettens e cols. [18], o primeiro processo de sintetizar o vermelhão – processo seco – teria sido inventado pelos chineses e trazido para o Ocidente provavelmente pelos árabes. No manuscrito de *Lucca* já vem uma receita para o preparar, e no *Mappae Clavicula* vêm duas sendo a mais pormenorizada a que está descrita no capítulo 221-C da edição inglesa de 1974. Por outro lado, no *De diversis artibus* e no *Livro de como se fazem as cores* encontra-se também uma. O processo consistia resumidamente em aquecer uma mistura de mercúrio e enxofre numa retorta e, em seguida, sublimar o sulfureto de mercúrio produzido (forma negra) a fim de obter a forma vermelha.

Figura 2 Giotto (1266/7-1337), O Pentecoste. National Gallery, Londres. Os vermelhos do mosaico da arquitectura e da veste de um dos discípulos, foram pintados com vermelhão.



Note-se que, segundo Kopp, em 1687 descobriu-se na Alemanha que a transformação da forma negra na vermelha podia ser realizada aquecendo o sulfureto negro numa solução de sulfureto de amônio ou de potássio. Esta descoberta levou a que, no séc. XVIII, fosse desenvolvido um segundo processo de sintetizar o vermelhão – processo húmido – mais simples e menos dispendioso, o qual é ainda hoje com alguns aperfeiçoamentos o processo usado no Ocidente [18].

Importa notar, além disso, que embora seja possível por vezes distinguir o vermelhão do cinábrio natural quando ele é produzido pelo processo húmido – as partículas de vermelhão vistas ao microscópio electrónico de varrimento apresentam-se geralmente pequenas e uniformes, com tendência para formar agregados, enquanto as de cinábrio se mostram maiores e com um aspecto fracturado – tal não é possível quando o vermelhão é obtido pelo processo seco.

Na fig. 2, que reproduz um pequeno painel atribuído a Giotto, apresenta-se um exemplo de aplicação do vermelhão.

Este pigmento, do mesmo modo que o mineral cinábrio, absorve luz de comprimento de onda entre 400 e 570 nm, resultando daí o seu enegrecimento que é em parte reversível na obscuridade. De acordo com Plesters [19], tal alteração de cor ocorre sobretudo em têmperas (pinturas onde se usa como aglutinante uma emulsão cuja fase dispersante é o ovo). Parece, contudo, que o mesmo fenómeno também já foi observado em óleos.

Laca indiana

Como Thompson [15] fez notar, conhece-se muito pouca informação sobre o significado original da palavra *lacca*. Admite-se, no entanto, que esta palavra teria começado a ser usada pelos povos latinos para designar o material a que os ingleses chamam *lac* – uma substância resinosa vermelho-escura deixada em certas espécies de árvores e arbustos do Oriente por insectos da espécie *Kerria lacca* (Kerr, 1782) –, material esse que é empregado para produzir a *shellac* ou goma-laca. Só mais tarde é que te-

ríamos passado a usar a mesma palavra para designar os pigmentos que, como se disse atrás, eram produzidos mediante a fixação química de certas substâncias colorantes num material inorgânico, ao contrário dos povos de língua inglesa que para estes adoptaram a palavra *lake*.

Segundo Brunello [11b], porém, nos tratados medievais a palavra *laca* estaria relacionada sobretudo com o quermes e ainda com outros produtos, em particular derivados de extractos de plantas como por exemplo a hera.

A fêmea adulta dos insectos *Kerria lacca* tem o corpo cheio de um líquido viscoso vermelho-escuro e revestido totalmente de resina. É ovípara, com ovos de um vermelho vivo, libertando após a morte larvas da mesma cor que se espalham pelos galhos da árvore hospedeira e aí se fixam até ao fim da sua evolução. Nasce duas gerações de machos por ano, com características bastante diferentes, mas tanto uns como os outros, à semelhança das fêmeas, vão-se cobrindo de resina no decorrer do seu

desenvolvimento. Vivem em colónias, mais ou menos densas, formando uma incrustação contínua de resina ao longo dos galhos [20].

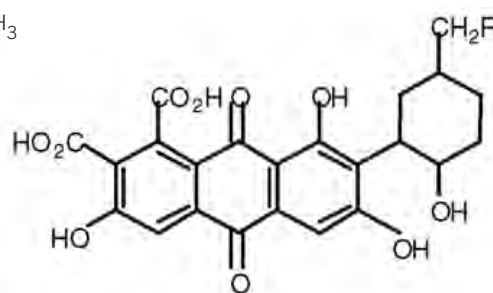
Quando esta resina é moída e depois aquecida em água com um pouco de soda, a matéria colorante dissolve-se podendo ser extraída posteriormente por evaporação do solvente. Ao produto obtido chamam os ingleses *lac dye*.

A laca indiana, que em inglês se denomina *lac lake* ou *Indian lake* e em francês *laque-laque*, é o pigmento que se prepara a partir desse corante dissolvendo-o num solvente apropriado e juntando à solução álumen a fim de precipitar o hidróxido de alumínio e arrastar com ele as substâncias colorantes.

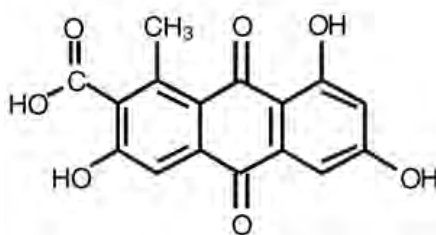
Os primeiros estudos para determinar a natureza química de tal corante foram efectuados por investigadores alemães em 1887 e 1913. Mas só na década de 1960 é que alguns químicos ingleses e indianos conseguiram provar que ele é constituído pelo menos por seis derivados da antraquinona aos quais deram o nome de ácidos lacáicos A-F (fig. 3).

Figura 3 Estruturas dos ácidos lacáicos A-F.

- ácido lacáico A $R=CH_2NHCOCH_3$
 B $R=CH_2OH$
 C $R=CH(NH_2)COOH$
 E $R=CH_2NH_2$
 F $R=CH_2OCOCH_3$



ácidos lacáicos A, B, C, E e F



ácido lacáico D

Duas décadas depois, Vouters e Verhecken [21] verificaram que o ácido lacáico D se identifica com o ácido flavo-quermésico. Verificaram ainda [22], ao analisar diversos extractos por HPLC, a presença de pequenas quantidades de um novo constituinte – ácido quermésico – que, como veremos adiante, é o principal componente da matéria colorante extraída do quermes.

É interessante notar que Cennini, no cap. XLIV do seu *Libro dell'Arte* [12], fez referência a uma cor vermelha artificial, que designou por *lacca*, para a qual tinha várias receitas. Mas aconselhou o leitor a comprá-la feita tendo o cuidado em seleccionar, de entre os vários tipos existentes, a de boa qualidade – *Ma tolli lacca la qual si lavora di gomma, ed è asciutta, magra, granellosa che quasi par terra, e tien color sanguíneo*.¹ Estas características sugerem que essa laca seria a laca indiana. Cennini referiu ainda, no que respeita à sua aplicação, que *è buona in tavola. Ed anche s'adopera in muro com tempera, ma l'aria è sua nimica*.²

De acordo com Thompson [15], esta laca não deveria empregar-se na iluminação por ter uma cor demasiado escura e baça.

Laca de quermes

Segundo Brunello [11b], a laca de quermes é um pigmento que se preparava a partir do corante extraído da *grana* – um conjunto de pequenos corpos arredondados de insectos fêmea *Kermes vermilio* (Planchon, 1864), secos ao sol, que vivem apenas em carvalhos da espécie *Quercus coccifera* – fazendo uso do método habitual, i.e., juntando alúmen ao extracto e separando depois o precipitado de hidróxido de alumínio onde ficam retidas as substâncias colorantes. Por sua vez, a extracção do corante efectuava-se tratando a *grana* com urina putrificada que, devido à sua alcalinidade, conferia ao líquido uma cor vermelho-purpúreo.

Existem provas arqueológicas de que tal corante já seria conhecido por alguns povos pré-históricos e certos habitantes ribeirinhos mediterrâneos, tanto ocidentais como orientais. Sabe-se ainda, através de alguns autores como Teofrasto,

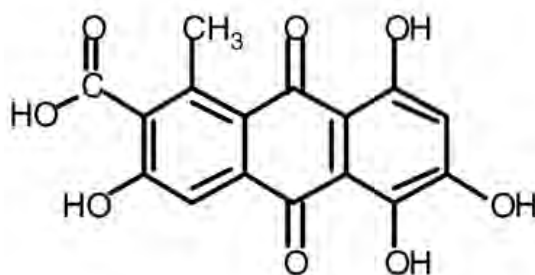


Figura 4 Estrutura do ácido quermésico.

Pausânias, Dioscóride e Plínio, que na Antiguidade Clássica era um produto a que se atribuía grande importância – os gregos chamaram-lhe *kókkos baphikos* e os latinos *coccum*, *granum* e, na época tardo-romana, *vermiculum* – o qual se aplicava no tingimento de lã e seda da mais alta qualidade, de que eram feitos tecidos cujo uso acabou por se tornar um sinal de poder e de riqueza. Isto foi comprovado por exemplo em Palmira, ao efectuar-se a análise de corantes em têxteis achados nas torres sepulcrais que as elites dessa opulenta cidade do deserto sírio mandaram construir. Foi, porém, na Idade Média que o corante extraído do *Kermes* atingiu o seu apogeu. As oficinas de púrpura tinham já desaparecido do Ocidente e, por isso, a cor vermelha mais prestigiante – aquela com a qual se tingiam as vestimentas mais preciosas dos reis – passou a ser a do quermes adquirindo o nome especial de escarlata. A sua importância cresceu de tal modo que aos tecidos de lã da mais alta qualidade, i.e., merecedores de serem tingidos dessa cor, se deu o nome de escarlates, o que explica o uso da expressão “escarlates brancos” aparentemente paradoxal [20].

Convém notar que o nome quermes só passou a ser adoptado nos países do sul do Mediterrâneo e da Península Ibérica após a conquista destes países pelos árabes. Ele deriva do termo persa *kirmiz*, usado para designar a cochini-lha da Arménia a qual, sendo também um insecto vermelho parasita de certos carvalhos do Maghreb e do Al-Andalus, não é classificada pelos entomologistas

no género *Kermes* mas sim *Porphyrophora*.

A principal substância colorante que compõe o quermes é o ácido quermésico (fig. 4) – um composto vermelho-alaranjado do grupo das antraquinonas – o qual foi isolado pela primeira vez por Heise no fim do séc. XIX, mas cuja estrutura só foi esclarecida por Dimroth e cols. à roda de 1910-1916 e definitivamente elucidada por Overeem e van der Kerk em 1964.

Um segundo componente, presente em pequena quantidade (3g por 5kg de insectos), é o ácido flavo-quermésico que, como se disse na alínea anterior, se identifica com o ácido lacáico D. Vouters e Verhecken [21] verificaram ainda que o quermes contém mais oito substâncias colorantes vermelhas e amarelas, mas não conseguiram identificá-las.

Laca de felpa de tecidos ou de trapos

Referida por Cenninni no cap. XLIV d’*Il Libro dell’Arte* [12], esta laca obtinha-se a partir de resíduos resultantes do corte de tecidos ou de trapos de lã que haviam sido tingidos com quermes, começando por fervê-los num pote com lixívia de cinzas de plantas ou urina humana, filtrando depois a solução e, por fim, juntando alúmen ao filtrado para precipitar o hidróxido de alumínio e com ele as substâncias colorantes.

Cenninni considerava-a muito bela. Não deixou, no entanto, de alertar o leitor para alguns dos seus defeitos. *Di questa ti guarda, però ch'ella ritiene sempre in sé grassezza, per cagion dell'allume,*

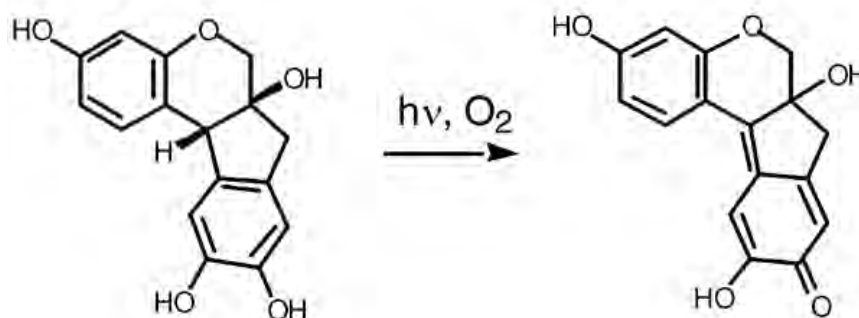


Figura 5 Estruturas da brasilina e da brasileína.

*e non dura niente né com tempere né sanza tempere, e di súbito perde suo colore.*³

Laca de brasil

A laca de brasil é um pigmento que na Idade Média se obtinha a partir do corante extraído da madeira de brasil – um arbusto da espécie *Caesalpinia sappan* L. oriundo sobretudo da Ásia meridional e do Sudeste. Conheciam-se várias receitas para a confeccionar, as quais consistiam essencialmente no seguinte [23, 24]: primeiro, da madeira reduzida a pó extraía-se o corante com lixívia de cinzas ou urina fermentada, quer por maceração a frio, quer por aquecimento da mistura até à ebulição; em segundo lugar, precipitava-se o corante com alúmen. De acordo com Thompson [15], a cor do extracto variava em função do produto utilizado na extracção: vermelho-purpúreo no caso da lixívia e vermelho-alaranjado no caso do alúmen. As receitas divergiam, todavia, em certos pormenores consoante o tom e uso desejados: quando se queria um vermelho transparente para velatura, diluía-se o precipitado em clara de ovo; se o objectivo era a preparação de lacas cor-de-rosa opacas, ditas *rosa* ou *rosecta*, juntava-se ao precipitado branco-de-chumbo ou calcário branco (cré, pó de mármore ou pó de casca de ovo) e secava-se a mistura. No manuscrito *De arte illuminandi* [11], por exemplo, encontram-se nas rubricas XI e XII duas receitas para preparar cores róseas, usadas geralmente na pintura sobre papel: a primeira para fazer *rosecta* densa, destinada a revestir

Figura 6 Pormenores de iluminuras atribuídas aos Mestres de (a) Bedford, (b) Orose e (c) Boucicaut, onde (a) o manto de Cristo à direita, (b) o vestido do prisioneiro dos diabos e (c) os muros da cidade foram pintados com lacas rosa de brasil [24].



páginas de códices e pintar folhagem e corpos de letras; e a segunda para fazê-la líquida, reservada aos sombreados.

Parece que o corante extraído do brasil, apesar de apresentar tons muito bonitos, manteve durante muito tempo má reputação, pelo menos no que diz respeito ao tingimento de tecidos, em virtude da fugacidade das suas cores. Esta fragilidade à luz foi aliás confirmada recentemente em ensaios laboratoriais [25].

O referido corante contém diversas substâncias tintoriais, a principal das quais é a brasilina que foi isolada por Chevreul em 1808. No entanto, a sua estrutura só veio a ser determinada em 1908, por Perkin e Robinson, e a sua estereoquímica apenas recentemente. Note-se que esta substância é quase incolor mas, por oxidação, transforma-se em brasileína (fig. 5) de cor vermelha intensa.

Segundo Thompson [15], o consumo de madeira de brasil destinada ao tingimento de tecidos e à pintura, durante a Idade Média, teria sido enorme. No que se refere à pintura, porém, tal afirmação deve ser encarada com prudência atendendo a que, conforme notou Philip Ball [26], a laca de brasil não tinha sido até 2001 – data da publicação do seu livro sobre “a arte e a invenção da cor” – identificada com rigor em nenhuma pintura medieval. Note-se, contudo, que isso foi conseguido recentemente em iluminuras de manuscritos dos dois primeiros decénios do séc. XV (fig. 6) por meio da análise espectrofotométrica [24, 27].

É interessante notar ainda que o consumo de madeira de brasil parece ter caído rapidamente a partir do início do séc. XVI, pouco depois da descoberta do Brasil, em consequência de aí se terem encontrado outras plantas de madeira vermelha como o pernambuco ou pau-do-Brasil (*Caesalpinia echinata* Lamark) e o brasileto (*Haematoxylum brasiletto* Karsten), a primeira das quais passou a substituir o brasil [20].

Laca de garança

Esta laca é produzida a partir da garança-dos-tintureiros, conhecida também pelos nomes de granza e ruiva – uma planta herbácea da espécie *Rubia tinctorum* L. – cuja raiz, chamada nos países mediterrâneos *alizari* (do árabe *al-usara*), contém um grande número

tratados medievais a lacas de garança fazendo parte de misturas de pigmentos, não se conhecem indícios seguros de que esta planta tenha sido usada na época medieval para produzir uma laca própria. Julga-se que a laca de garança, sem aditivos, só teria começado a ser produzida em quantidades significativas a partir do séc. XVII.

No entanto foi usada, como se disse, juntamente com outras substâncias colorantes para preparar pigmentos complexos – *pandius* – como, por exemplo, o *pandius* produzido a partir da receita nº 188 do *Mappae Clavicula* [4], segundo a qual se misturavam uma onça de cinábrio, uma onça de púrpura, uma onça de decocto de garança e outro tanto de forragem. Ou ainda o *sinopsis*, mencio-

Segundo Thompson [15], o sangue-de-dragão teria sido muito usado na Alta Idade Média para colorir metais, seja para imitar ouro seja para alterar a sua cor, procedimento este que leva a crer que nessa época o ouro preferido tivesse sido o de tom avermelhado. Foi usado também na iluminura, sendo referido por Cennini no capítulo XLIII do seu *Libro dell'Arte* [12]. No entanto, este autor dava-lhe pouco merecimento: “*Lasciallo pur star, e non te ne curar troppo, ché non è di condizioni da farti molto onore*”.⁴ Assim, não é de estranhar que nos séculos XIV e XV tenha caído em desuso, embora não fosse completamente posto de parte.

Ainda segundo Thompson, o sangue-de-dragão assemelhava-se no tocante

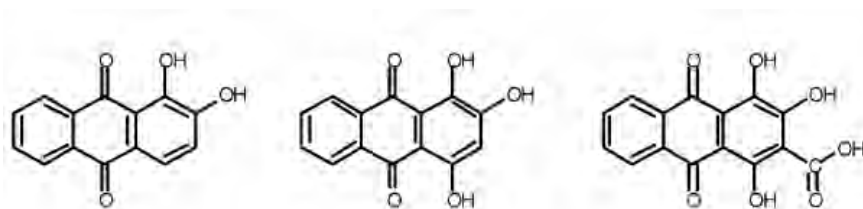


Figura 7 Estruturas da alizarina, pseudopurpura e purpura.

de substâncias colorantes as principais das quais são a alizarina e a pseudopurpura (fig. 7). Na garança vendida actualmente no comércio encontra-se ainda uma proporção relativamente grande de purpura, mas parece que isso se deve ao facto de ela se formar durante o processo de manufactura em resultado da descarboxilação da pseudopurpura. Informações pormenorizadas sobre a natureza das várias substâncias colorantes que acompanham a alizarina e a pseudopurpura nas raízes da garança poderão ser encontradas no artigo de revisão da autoria de Schweppe e Winter [28].

Importa notar que, embora a garança tenha vindo a ser utilizada na indústria de tinturaria desde pelo menos a época de Amarna (séc. XIV a.C.) e o seu consumo tenha aumentado muitíssimo na Idade Média, sobretudo a partir do séc. X, e existam referências em

nado na lista de sinónimos incluída nos manuscritos de Jehan le Begue [9a, p. 35], que seria um pigmento constituído por diversos produtos entre os quais a garança.

Sangue-de-dragão

O sangue-de-dragão é uma substância resinosa de cor vermelho-vivo, que pode extrair-se de diversas plantas como, por exemplo, a *Dracaena cinnabari* e a *Dracaena draco*, da família das liliáceas, ou a *Daemonorops propinquus* e a *Croton*, da família das euforbiáceas. Na Antiguidade Clássica tinha o nome de *cinnabaris indicus*, revelando a sua proveniência da Índia. Todavia, ainda nessa época passou a chamar-se *sanguis draconis* em virtude de se ter divulgado a ideia de que era uma mistura de sangue de dragão e sangue de elefante que haviam sido derramados numa luta travada entre esses dois animais.

à transparência um pouco às lacas, e a sua cor vermelho-castanho-alaranjado-vivo fazia dele um suplemento tentador aos tons purpúreos característicos das lacas vermelhas medievais geralmente usadas.

Os primeiros estudos sobre a natureza química das substâncias que dão cor vermelha ao sangue-de-dragão foram efectuados por Brockman, Robertson e respectivos colaboradores nas décadas de 1930-50, os quais isolaram e identificaram duas das principais – dracorodina e dracorubina – concluindo que a segunda era um sal de flavílio que devia pertencer à família das antocianinas. Estudos posteriores, realizados por Cardillo e cols. [29], permitiram identificar mais duas – nordracorodina e nordracorubina – as quais se distinguem das anteriores por não terem na posição 6 o grupo metilo. Nas décadas de 1980-2000 mais substâncias foram identificadas, mas nenhuma delas pôde ser responsabi-

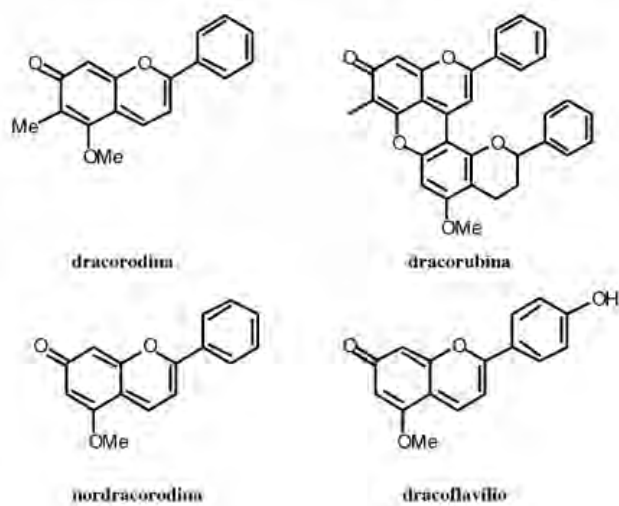


Figura 8 Estruturas da dracorodina, nordracorodina, dracorubina e dracoflavílio.

lizada por tal cor. Muito recentemente Melo e cols. [30], partindo de amostras de sangue-de-dragão extraído de uma árvore da espécie *Dracaena draco*, descobriram uma nova substância – dracoflavílio – concluindo que ela é a mais importante causadora do vermelho (fig. 8).

De acordo com estes últimos investigadores, tanto a dracoflavílio como as outras substâncias cujas estruturas estão representadas na fig. 8 são as bases quinoidais (**A**) dos respectivos catiões flavílio (**AH⁺**), com um comportamento químico semelhante ao dos chamados

sais de flavílio sintéticos. Em soluções muito ácidas, todas essas substâncias se encontram predominantemente na forma catiônica **AH⁺** conferindo ao sangue-de-dragão uma cor amarela. Em soluções moderadamente ácidas, formam-se as respectivas bases quinoidais **A** mediante reacções de transferência de prótons e o sangue-de-dragão adquire a sua cor vermelha característica (fig. 9).

É de notar que as referidas reacções são acompanhadas por outras, designadamente reacções de hidratação com formação do hemiacetal **B**, incolor, reacções de tautomerização dando origem à Z-chalcona **C_c**, amarelo-pálida, e reacções de isomerização *cis-trans* com formação da E-chalcona **C_t**, igualmente amarelo-pálida. Estes compostos não exercem, porém, grande influência na cor das soluções.

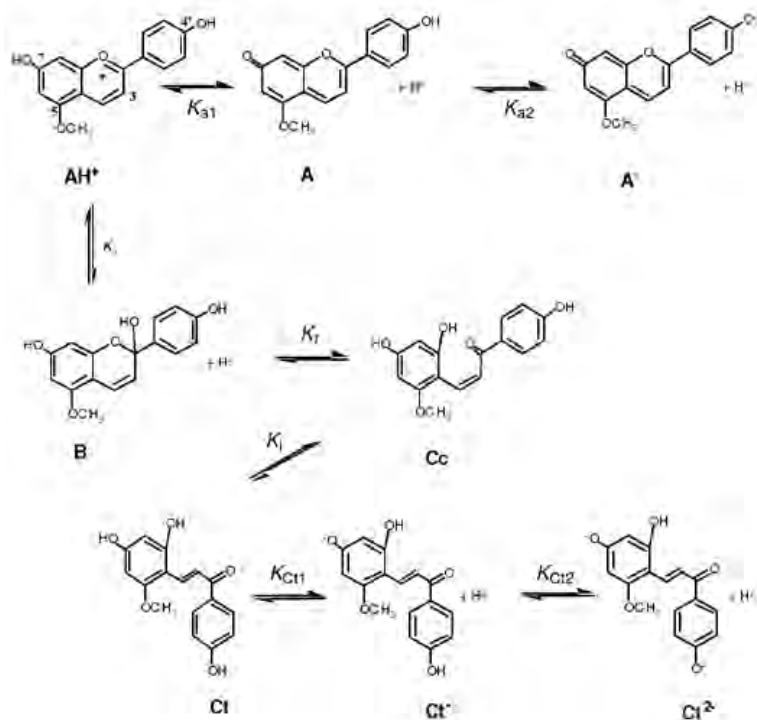
Segundo Edwards e cols. [31], a composição do sangue-de-dragão varia consoante a espécie de planta donde provém. Verificou-se, no entanto, que é possível discriminar convenientemente os extratos procedentes dos géneros *Dracaena*, *Daemonorops* e *Croton* fazendo uso da espectroscopia Raman.

Folium

O *folium*, também conhecido por *morella*, é um colorante contido no suco que se extrai do fruto da planta *Chrozophora tinctoria* A. Juss., ou *Croton tinctorius* L., pertencente à família das *Euphorbiaceae* e originária do Oriente. Na sua preparação usavam-se pedaços de tela de linho (trapinhos), que eram primeiro embebidos no suco extraído e depois secos, sendo as operações de impregnação e secagem repetidas várias vezes até se fixar em cada pedaço uma quantidade substancial de colorante. Estes trapinhos repletos de colorante chamavam-se em latim *petia* e em italiano *pezza*, *pezzeta* ou *pezzuole*.

Segundo Theophilus [6], havia três espécies de *folium*: uma vermelha, outra púrpura e uma terceira azul. A espécie vermelha era a que se obtinha da maneira indicada. A espécie violeta preparava-se embebendo primeiro os trapinhos em água de cal e procedendo depois como se mencionou. A espécie azul era produzida começando por pre-

Figura 9 Reacções químicas do dracoflavílio em solução aquosa



parar a espécie violeta e, em seguida, expondo os trapinhos com esta espécie a vapores amoniacais provenientes de urina putrificada.

Convém notar que a planta *Chrozophora tinctoria* é hoje conhecida pelo nome de tornassol, o que tem criado alguma confusão com certas espécies de líquenes produtores de uma tintura vermelho-violácia, designadas em França pelo nome genérico de *orseille* (que se aplica também às respectivas preparações tintoriais), algumas das quais – como por exemplo a *Roccella tinctoria* DC e outras semelhantes – se usavam e usam ainda para fabricar o tornesol empregado como indicador ácido-base.

De acordo com Cardon [20], a coloração do *folium*, tal como a das tinturas dos referidos líquenes, é devida aos derivados orceicos que o constituem, designadamente aos representados nas figuras 10 e 11.

No entanto, o *folium* pode distinguir-se de tais tinturas mediante análise quí-

mica, dado que contém um colorante alifático que não existe naquelas. Esta circunstância tem permitido identificá-lo nalguns manuscritos em “pergaminho purpúreo” da Alta Idade Média (fig. 12) bem como em manuscritos iluminados datados dos séculos IX-XI.

É interessante notar que, em meio ácido (pH 2,5), os cromóforos do *folium* e do tornesol formam um catião vermelho vivo por adição de um protão e que, em meio alcalino, formam um anião azul-violeta por subtração de um protão (fig. 13).

De acordo com Thompson [18] conhecem-se poucos indícios, quer achados em fontes literárias quer obtidos em análises de obras de arte, de que o *folium* vermelho tivesse desempenhado um papel importante na pintura medieval.

Laca de hera

Na receita nº 184 contida no tratado *De coloribus faciendis* do monge Petrus de

S. Audemar [9a] fala-se de um líquido extraído de ramos de hera o qual, uma vez fervido com urina, adquire a cor de sangue e é designado igualmente por laca. Do mesmo líquido e da mesma laca se fala também na *Tabula de vocabulis sinonimis et equivocis colorum ecc.* que, tal como uma cópia daquele tratado, faz parte dos manuscritos de Jehan le Begue [9a, p. 18].

Curiosamente, porém, apesar de Thompson [15] e Roosen-Runge [32] terem efectuado várias tentativas para preparar uma laca com base em tal receita, nunca foram capazes de obtê-la. É possível, portanto, que a laca referida nos citados manuscritos não fosse produzida a partir da hera mas sim a partir de uma outra planta que não se conseguiu ainda identificar.

Agradecimentos

Agradece-se à Doutora Maria João Melo a amabilidade de ler criticamente o ori-

Figura 10 Estruturas da α -amino-orceína, $R = NH_2$; e α -hidroxiorceína, $R = OH$.

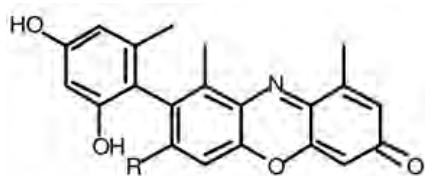


Figura 11 Estruturas da β - e γ -amino-orceínas, $R = NH_2$; β - e γ -hidroxiorceínas, $R = OH$; e β - e γ -amino-orceíminas, $R = NH_2-O-NH_2^+$.

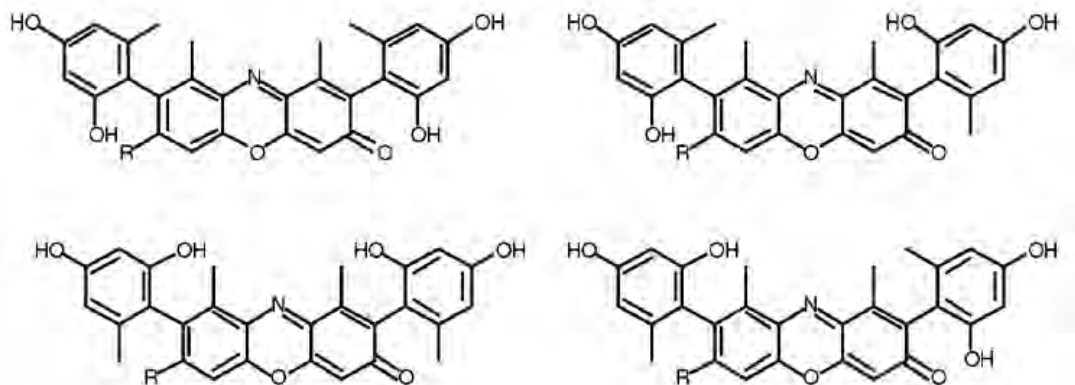




Figura 12 Páginas do manuscrito Evangelho de Sinope, da segunda metade do séc. VI, em pergaminho purpúreo tingido com folium.

ginal e algumas sugestões destinadas à clarificação do texto, em particular no que se refere ao sangue-de-dragão. Agradece-se ainda o auxílio prestado na elaboração das figuras representativas das estruturas das substâncias colorantes.

Notas

- ¹ Mas escolhe a laca que é feita de goma, e é seca, magra, granulosa, que quase parece terra, e tem cor sanguínea.
- ² é boa em painel. E também se usa em muro com têmpera, mas o ar é seu inimigo.
- ³ Tem cuidado com ela, visto que retém sempre consigo gordura por causa do alúmen, e não dura nada, nem com têmpera nem sem têmpera, e depressa perde a sua cor.

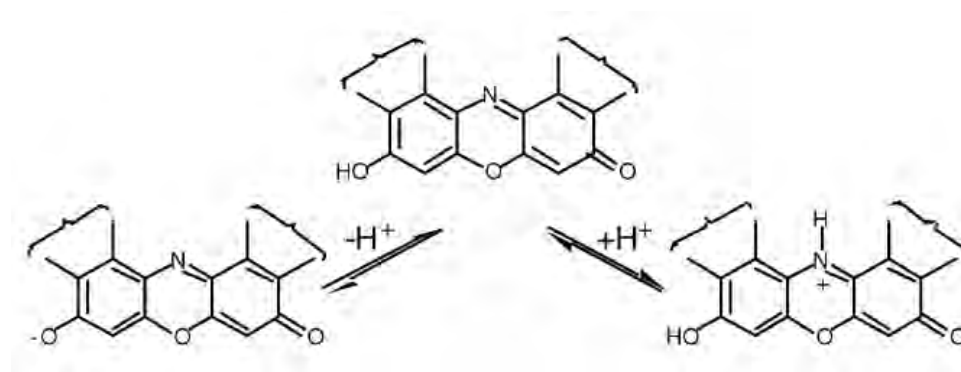
- ⁴ Mas deixa-o estar, e não lhe liguês, pois não é de condição para te honrar muito.

Referências

1. H. W. Janson, *História da Arte*, Fundação Calouste Gulbenkian, 7.ª Ed, Lisboa, 2005.
2. M. Clarke, *The Art of All Colours: Medieval Recipe Books for Painters and Illuminators*, Archetype Publications Ltd., London, 2001.
3. R. P. Johnson, The 'Compositiones variae' from Codex 490, Biblioteca Capitolare, Lucca, Italy, *Illinois Studies in Language and Literature*, XXIII(3) (1939).
4. C. S. Smith, J. G. Hawthorne, *Mappae Clavicula: A little key to the world of Medieval techniques*, *Trans. Amer. Phil. Soc. (n.s.)* **64**, 4 (1974) 3.
5. D. V. Thompson, Jr., The *De Clarea* of the so-called 'Anonymus Bernensis', *Technical Studies in the Field of the Fine Arts I* **1-2** (1932) 8-19 e 70-81.

6. Theophilus, *De diversis artibus* (*On Divers Arts: The foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork*). Translated from the Latin with introduction and notes by J. G. Hawthorne and C. S. Smith, Chicago, 1963 (Dover reprint, New York and London, 1979).
7. D. S. Blondheim, An old Portuguese work on manuscript illumination, *The Jewish Quarterly Review* **19** (1928) 97.
8. A. b. J. ibn Hayyim, Livro de como se fazem as cores, com introdução de A. Moreira de Sá, *Revista da Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa III Série*, **4** (1960) 210.
9. a) M. P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, John Murray, London 1849 (Dover edition, New York and London, 1999) 112-65; b) *Ibid.*, 259-321; c) 325-600.

Figura 13 Reações ácido-base do cromóforo do folium e do tornesol.



10. D. V. Thompson, Jr., *Liber de coloribus illuminatorium siue pictorum* from Sloane Manuscript n.º 1754, *Speculum* I (1926) 280-307 & corrigenda em 448-50.
11. a) D. V. Thompson, Jr., G. H. Hamilton, *An Anonymus Fourteenth-Century Treatise De Arte Illuminandi: The Technique of Manuscript Illumination*, Yale University Press, New Haven, 1933; b) F. Brunello, *De Arte Illuminandi e Altri Trattati Sulla Tecnica della Miniatura Medievale*, Neri Pozza Editore, Vicenza, 1975 (Ristampa della prima edizione, 1992).
12. a) C. Cennini, *Il Libro dell'Arte, commentato e annotato da Franco Brunello con una introduzione di Licio Magagnato*, Neri Pozza Editore, Vicenza, 1982; b) C. Cennini, *Il Libro dell'Arte, a cura de Fabio Frezzato*, Neri Pozza Editore, Vicenza, 2003; c) C. Cennini, *Il Libro dell'Arte (The Craftsman's Handbook)*, translated by D. V. Thompson, Jr., Yale University Press, 1933 (Dover reprint, New York, 1954).
13. V. Borradaile, R. Borradaile, *The Strasbourg Manuscript: A Medieval Painter's Handbook*, Alec Tiranti, London, 1966.
14. Guerrini-Ricci, *Il libro dei colori: segreti del secolo XV*, Bologna, 1887.
15. D. V. Thompson, *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, London, 1936 (Dover reprint, New York and London, 1956).
16. D. Bomford, J. Dunkerton, D. Gordon, A. Roy, *Art in the Making: Italian Painting before 1400*, National Gallery Publications Ltd, London, 1989.
17. J. M. P. Cabral, *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **82** (2001) 57.
18. R. J. Gettens, R. L. Feller, W. T. Chase, em A. R. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, **2** (1993) 159-182.
19. J. Plesters, Comunicação privada, ver ref. 18.
20. D. Cardon, *Le monde des Teintures Naturelles*, Éditions Belin, 2003.
21. J. Wouters, A. Verheeken, *Tetrahedron Letters*, **28** (1987) 1199.
22. J. Wouters, A. Verheeken, *Studies in Conservation*, **34** (1989) 189.
23. I. Villela-Petit, *Technè*, **4** (1996) 68-73.
24. P. Roger, I. Villela-Petit, S. Vandroy, *Studies in Conservation*, **48** (2003) 155-170.
25. D. Saunders, J. Kirby, *National Gallery Technical Bulletin*, **15** (1994) 79-94.
26. P. Ball, *Bright Earth: Art and the Invention of Colour*, Farrar, Straus and Giroux, New York, 2001.
27. B. Guineau, I. Villela-Petit, *Revue de l'Art*, **135** (2002) 23-42.
28. H. Schweppe, J. Winter, em E. W. FitzHugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3, 1997, 109.
29. G. Cardillo, L. Merlini, G. Nasini, *J. Chem. Soc. (C)* (1971) 3967-71.
30. M. J. Melo, M. Sousa, A. J. Parola, J. S. S. de Melo, F. Catarino, J. Marçalo, F. Pina, *Eur. J. Chem.*, no prelo.
31. H. G. M. Edwards, L. F. C. de Oliveira, H. D. V. Prendergast, *The Analyst*, **129** (2004) 134.
32. H. Roosen-Runge, *Farbgebung und Maltechnik frühmittelalterlicher Buchmalerei*, 2 voll., München, 1967.



Equipamentos de Laboratório

VISITE-NOS EM

www.gravimeta.pt

... E DESCUBRA O QUE PODE GANHAR!