

# História breve dos pigmentos:

## 4 – Das Artes da Idade Média (2.<sup>a</sup> parte)

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL

Em continuação da primeira parte deste artigo, publicada no número anterior do QUÍMICA, onde se referiram as principais obras medievais escritas sobre os materiais empregados pelos artistas e os respectivos métodos de

preparação, e se discutiram os pigmentos vermelhos, faz-se a descrição dos pigmentos amarelos, verdes, azuis, brancos e negros, focando a atenção sobretudo nos novos pigmentos.

### 3 Pigmentos amarelos

Na arte medieval, o ouro foi sem dúvida o material amarelo mais usado. Componente essencial das decorações de altares e dos mosaicos parietais de igrejas, dos painéis e dos códices, deu a tais obras de arte e lugares de culto um esplendor extraordinário. Aplicava-se em folha ou em pó.

As folhas eram geralmente produzidas por martelagem de moedas de ouro até se chegar a uma espessura muito pequena, que se media pelo número de folhas feitas por moeda. Segundo Cennini [1], com um ducado veneziano faziam-se por via de regra 145 folhas. Como cada ducado pesava 54 grãos, i.e.,  $54 \times 0,0491 \text{ g} \approx 2,65 \text{ g}$ , isso significa que, se não houvesse desperdícios, cada folha pesaria c. 18,3mg. Cennini não nos disse, porém, qual era o tamanho das folhas, o que nos impede de calcular a sua espessura em unidades de  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Contudo, nalguns casos, designadamente naqueles em que se usavam folhas inteiras, é possível fazer uma estimativa aproximada de tal espessura começando por medir uma certa área de douradura e contar o número de folhas nessa área. Foi o que fez Thompson [2] no caso do fresco “Nossa Senhora e o Menino com S. Francisco e S. João” de Pietro Lorenzetti (fig. 1), que está no transepto da igreja inferior da Basílica de S. Francisco, em Assis,

obtendo para cada folha uma área de c.  $8,5 \text{ cm}^2$ . Assim, como se sabe quais foram as condições estabelecidas no contrato de Pietro Lorenzetti quanto ao tipo de ouro a empregar na feitura do seu políptico em Arezzo (ouro de 100 folhas por florim<sup>1</sup>, ou seja, folhas com o peso de  $2,65 \text{ g}/100 \approx 26,5 \text{ mg}$ ), cada folha deveria ter a espessura de c.  $3,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$  no caso de o pintor ter usado em Assis folhas idênticas às utilizadas em Arezzo. Esta espessura é bastante maior do que a das folhas de ouro que se vendem actualmente.

O pó era produzido por diversos processos dos quais se destacam dois, mencionados no *Mappae Clavicula* [3], a saber: 1) misturava-se ouro com mercúrio a fim de se preparar uma amálgama com dureza suficiente para se poder moer e, uma vez moída, aquecia-se o pó cuidadosamente de modo a expulsar o mercúrio; 2) faziam-se folhas de ouro por martelagem, juntava-se a estas mel ou sal, moía-se a mistura e, por fim, eliminava-se a substância adicionada lavando a massa resultante com água. Parece que este segundo processo teria



**Figura 1** Pietro Lorenzetti, Nossa Senhora e o Menino com S. Francisco e S. João. Igreja inferior da Basílica de São Francisco, Assis.

vindo pouco a pouco a substituir o primeiro, em virtude de ser mais fácil de executar.

No que toca aos pigmentos propriamente ditos, já conhecidos antes, parece que os mais comuns em painéis e pinturas murais eram os ocres amarelos de que haveria uma grande variedade. Na iluminura, eram o auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) e um produto chamado *giallulinum* – conhecido também por *giallolino*, *gialdolino*, *zallonino* e *giallorino* – o qual, de acordo com Thompson, deveria ser o massicote ( $\text{PbO}$ ).

Note-se, todavia, que nem todos os investigadores eram dessa opinião. Na verdade, segundo Merrifield [4a], teriam existido três espécies de *giallulinum*: uma natural, conhecida por *giallolino di Napoli* (amarelo de Nápoles), que ocorria na vizinhança de vulcões, e duas artificiais, uma chamada *giallolino di Fiandre* ou *giallolino di fornace*, que era composta por óxido de chumbo e corresponderia ao já conhecido massicote, e outra denominada *giallo di vetro* cuja preparação vem descrita no Manuscrito Bolonhês [4b] e que Kühn [5] identificou como sendo o amarelo-de-chumbo-estanho (ver alínea 3.2). Merrifield referiu ainda que o nome *amarelo de Nápoles* era também usado para designar o antimoniato de chumbo, de que nos ocupámos num anterior artigo deste boletim a propósito dos vidros amarelos do II milénio a. C. [6].

No respeitante aos novos pigmentos é de notar que, para além do já mencionado amarelo-de-chumbo-estanho, outros pigmentos amarelos foram preparados e usados pelos artistas medievais designadamente o ouro *musivo*, a ázrica, o açafraão e o amarelo-de-bagas-de-espinheiro, alguns dos quais tinham por objectivo imitar o ouro ou o auripigmento. Vejamos em que consistem.

### 3.1 Ouro musivo

Este pigmento, conhecido também por *aurum musivum*, *oro musivo*, *aurum musicum*, *oro de musico*, *aurum pictorium*, *purpureus color*, *purpurina* e *porporina*, é o bisulfureto de estanho –  $\text{SnS}_2$  – de estrutura lamelada e esplendor metálico, quase áureo.

O nome *aurum musivum* (*oro musivo*, em italiano) teria provavelmente derivado do facto de ter sido usado como sucedâneo do ouro para dourar téssalas de vidro para mosaicos. Não obstante, usou-se também na iluminura sendo por isso largamente referido em manuscritos sobre esta técnica, como o *Livro de como se fazem as cores* [7] e o *De Arte Illuminandi* [8], no primeiro dos quais é chamado *oro de musico*. Não se percebe, todavia, por que motivo lhe deram este nome nem os de *purpureus color*, *purpurina* e *porporina*, pois até agora não se descobriu nenhuma relação entre ele e a música ou entre ele e a verdadeira púrpura, seja quanto à cor seja quanto à sua natureza.

Nalguns manuscritos medievais encontram-se receitas para a sua preparação, das quais, segundo Brunello [8], a mais pormenorizada e precisa parece ser a incluída no *De Arte Illuminandi*. Pode dizer-se no entanto que elas, exceptuando certos pormenores, consistiam essencialmente no seguinte: primeiro, fundia-se uma certa quantidade de estanho e juntava-se mercúrio; em seguida, à amálgama resultante adicionava-se enxofre e um sal de amónio, moía-se a mistura e levava-se esta ao lume durante algum tempo até se obter um produto negro, possivelmente uma mistura de sulfuretos de estanho e de mercúrio com algum mercúrio no estado livre; por fim, moía-se esse produto e aquecia-se de novo, sendo estas duas operações repetidas várias vezes.

É de crer que o emprego do ouro *musivo* levantasse por vezes dificuldades pois, conforme Brunello fez notar, Cennini [1] no capítulo CLIX d' *Il Libro dell'Arte* achou por bem chamar a atenção para o risco que se corria ao aplicá-lo: *lo ti voglio mostrare un colore simile all'oro, il quale è buono in carta di questi miniatori, e ancora in tavola se n'adoperebbe; ma guar'ti come dal fuoco d'adoperarlo*.<sup>2</sup> Tal risco tornava-se particularmente grande quando o pigmento era aplicado em áreas junto a folhas de ouro, dado que poderia conter um pouco de mercúrio livre e, se isso acontecesse, arruinar o efeito da douradura.

### 3.2 Amarelo-de-chumbo-estanho

Este pigmento, a que alguns chamaram *giallolino* ou *giallorino* e outros *giallo di vetro*, é um óxido de chumbo e estanho contendo por vezes silício. Foi descoberto por Jacobi [9] em 1940, em pinturas alemãs dos sécs. XV e XVI e flamengas e holandesas dos sécs. XVI e XVII, e mais tarde detectado também em pinturas italianas e boémias do séc. XIV. Contudo, todas as tentativas até agora realizadas no sentido de verificar a sua presença em obras posteriores a 1750 revelaram-se infrutíferas.

Em 1968, Kühn [5] descobriu duas variedades a que deu os nomes de tipo-I e tipo-II. A variedade de tipo-I, que foi a mais frequente, possui uma composição representável pela fórmula química  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ . A outra é um composto com silício, mal definido, correspondendo talvez a  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$  ( $x \approx 1/4$ ) [10]. Distinguem-se facilmente mediante análise por difracção de raios X [11a].

Segundo Jacobi, o amarelo-de-chumbo-estanho de tipo-I obtém-se aquecendo num cadinho uma mistura de cerca de três partes de  $\text{PbO}$  ou  $\text{PbO}_2$  e uma parte de  $\text{SnO}_2$  até temperaturas de 650-800°C. A 650-700 °C começam a ver-se tons de amarelo mais vivos, e entre 720°C e 800 °C o tom passa a ser análogo ao do amarelo das pinturas. Esta variedade pode obter-se também seguindo a receita 273 do manuscrito *Secreti per colori* mas não na sua totalidade, ou seja, excluindo um dos ingredientes (a areia). De acordo com Kühn [11a], o produto obtido seria o *giallolino fino* mencionado por Merrifield.

Por outro lado, o amarelo-de-chumbo-estanho de tipo-II pode preparar-se seguindo a mesma receita por inteiro, i.e., fundindo e calcinando uma mistura de chumbo e estanho (como na receita 272 do mesmo manuscrito), juntando depois à mistura *minium* ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) e areia e, por fim, calcinando o produto num forno. Procedendo deste modo, produz-se um vidro amarelo de chumbo que começa a fundir a 500°C. À temperatura de 900-950°C forma-se uma massa vítrea de cor amarela viva, a qual, uma vez arrefecida e pulverizada, apresenta o tom de limão característico da

variedade de tipo-I obtida a 720-800 °C. Por isso, e por que o perfil de difracção de raios X dessa massa se parece com o do óxido de chumbo e estanho identificado por Rooksby [12] na análise de certos opacificantes em vidros antigos, Kühn concluiu que a variedade de tipo-II deve ser o *giallo di vetro*, mencionado igualmente por Merrifield. A produção da variedade de tipo-II estaria pois ligada à indústria vidreira, ilação esta que é apoiada pelo facto de ela ter sido detectada quer em painéis florentinos e boémios do séc. XIV – época em que na cidade de Florença e na Boémia havia centros vidreiros importantes – quer em quadros de pintores venezianos do séc. XVI (Tintoretto e Veroneso), não obstante já ter caído em desuso noutros lugares

com muito menor tradição vidreira que a de Veneza.

É interessante notar que, embora o óxido de chumbo e estanho tivesse sido usado na Antiguidade Clássica como opacificante de vidros e vidrados cerâmicos, os mais antigos exemplos conhecidos até hoje de pinturas onde se verificou a existência de amarelo-de-chumbo-estanho foram painéis de Giotto pintados no primeiro quartel do séc. XIV [11a] designadamente a *Última Ceia*, o *Pentecoste* e a *Natividade com a Epifania*, sendo a variedade presente a de tipo-II. Mas os exemplos mais representativos são talvez os painéis atribuídos a Jacopo e Nardo de Cione como, por exemplo, a *Crucificação* (figuras 2 e 3).

De acordo com Martin e Duval [13], que examinaram cerca de uma centena de amostras de amarelo-de-chumbo-estanho colhidas de várias dezenas de pinturas italianas dos séculos XIV e XV, seriadas previamente por historiadores da arte com base em análises estilísticas, a variedade de tipo-II teria continuado a usar-se até à década de 1440 mas, a partir desta data, passou a ser substituída pela de tipo-I, salvo raras excepções como a já referida relativamente aos pintores venezianos do séc. XVI (fig. 4).

Interessa ainda notar que, na primeira metade do séc. XVI, o amarelo-de-chumbo-estanho começou por sua vez a ser substituído por outro pigmento – o ama-



**Figura 2** Jacopo di Cione e sua oficina, A Crucificação, 1,54 m × 1,385 m (incluindo a moldura). National Gallery, Londres.



relo de Nápoles – que é um antimoniato de chumbo [14, 15].

### 3.3 Árzica

Parece que na Idade Média o nome de árzica teria sido dado a duas substâncias distintas: segundo Jehan le Begue [4b], seria uma terra amarela, talvez um ocre; de acordo com Brunello [8], tratar-se-ia de uma laca amarela que se obtinha a partir de um extracto do lírio-dos-tintureiros – *Reseda luteola* L. – juntando-lhe alumínio, para precipitar o hidróxido de alumínio, e eventualmente um pó branco como o branco de chumbo ou pó de mármore. No Manuscrito Bolo-nhês [4b] consta uma receita para a sua preparação. Por outro lado, Cennini [1] refere-se também a esta laca chamando a atenção para o facto de que era muito boa para miniatura.

A principal substância colorante no lírio-dos-tintureiros, e praticamente a única presente, é um derivado da flavona – a luteolina (fig. 5) – que foi estudada e isolada por Chevreul no princípio do séc. XIX.

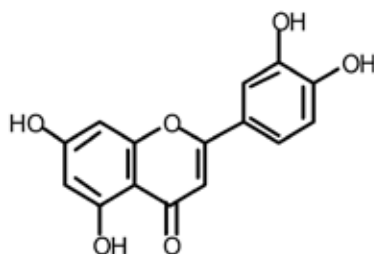
Note-se que esta planta herbácea era já utilizada em tempos pré-históricos, como se provou com o achado de sementes suas em escavações de cidades lacustres da época neolítica na Suíça. Além disso, embora não existam por enquanto indícios da sua utilização durante a antiguidade, admite-se que teria sido largamente cultivada e empregada nas épocas helenística e romana. Sabe-se, todavia, de modo seguro, através de registos na *Mishnah* – a primeira codificação da Lei Oral judaica – realizada entre 200 e 220 d.C., que tanto ela como a garança se cultivavam então na Palestina para uso em tinturaria. Provou-se ainda, mediante a análise de um grande número de têxteis coptas dos séculos III-X d.C., que ela foi a principal matéria-prima a que os tintureiros egípcios desse tempo recorreram para produzir tinta amarela. A sua importância na tinturaria europeia da Idade Média é atestada pelas numerosas receitas existentes nos tratados medievais e corroborada pelos abundantes vestígios arqueológicos que têm sido achados.



**Figura 3** Pormenor da Crucificação (fig. 2), ilustrativo do uso de amarelo-de-chumbo-estanho do tipo-II.



**Figura 4** Épocas em que se fez uso de amarelo-de-chumbo-estanho dos tipos I e II.



**Figura 5** Estrutura da luteolina.

É curioso notar que o lírio-dos-tintureiros está associado à história da discriminação de comunidades religiosas na Eu-

ropa. Com efeito, segundo Cardon [16], ele foi desde o séc. XIII até à Revolução Francesa uma das matérias-primas usadas nos Estados Pontifícios do sul da França para produzir uma tinta amarela com que se tingiam os chapéus pontiagudos que os judeus eram obrigados a usar (fig. 6) a fim de serem facilmente distinguidos do resto da população.

### 3.4 Açafrão

O açafrão, cuja cor amarela nos habituámos a ver na célebre *paella* espanhola onde é utilizado como especiaria, tem servido desde há muito como colorante na indústria têxtil sendo usado também em pintura, sobretudo na iluminura.

É extraído dos estigmas da flor do açafrão – uma planta da espécie *Crocus sativus* L. – que, na época romana, se chamava *crocus* ou *crocum*. O nome latino ter-se-ia mantido na maior parte dos países da Europa até ao fim do séc. XIII, acabando pouco a pouco por ser substituído por outros – *azafran* em Espanha, *safran* em França, *zafferano* na Itália, *saffron* em Inglaterra e *safran* na Alemanha – todos eles derivados da palavra *za'faran* usada pelos árabes para designar a referida planta. Tais estigmas contêm uma tinta amarela solúvel na água, com um poder colorante muito forte, de tal modo que basta uma parte de açafrão por 100 000 de água para a tornar amarelada. A sua cor deve-se sobretudo à crocina (fig. 7), um carotenóide derivado da crocetina, a qual se encontra acompanhada de pequenas quantidades de outros carotenóides no estado livre.

Note-se que, embora exista alguma informação sobre a produção e comércio internacionais de açafrão no mundo antigo mediterrâneo, através de fontes escritas gregas e latinas, muito pouco se sabe acerca do seu emprego como colorante, seja na indústria têxtil seja na pintura. O Papiro de Leida e o Papiro de Estocolmo [17], por exemplo, que são as mais antigas fontes documentais para a história da Química com 99 e 155 receitas químicas respectivamente, nada dizem sobre a sua aplicação em tinturaria e, no respeitante à pintura, só o primeiro se refere a ele em três recei-



**Figura 6** Partida de xadrez entre um judeu e um muçulmano, *Livro dos Jogos de Afonso o Sábio*, 1282. Biblioteca do Escorial.

tas para pintar letras de ouro sem ouro, numa das quais, curiosamente, é misturado com fel de tartaruga-do-rio que serviria de aglutinante.

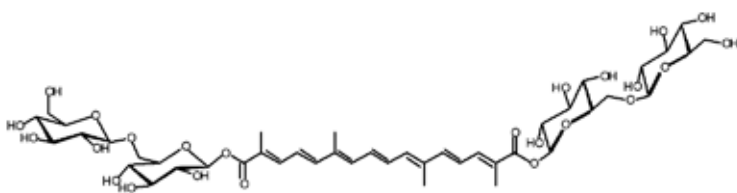
Por outro lado, no *De coloribus faciendis* do monge Petrus de S. Audemaro [4c] há também uma receita (a n.º 202) mas, segundo ela, o açafão é usado para produzir *auripetrum* – um material constituído por estanho revestido de açafão a imitar ouro. Consiste em aglutinar primeiro o açafão com cola ou verniz transparente e depois em aplicar a mistura sobre a superfície de uma folha de estanho bem polida.

É de salientar que, segundo Cardon [16], a partir do séc. IX a Espanha se tornou um dos maiores produtores e exportadores de açafão. Daí que os geógrafos árabes se tivessem referido a esse país por *bilad al-za'faran*, ou seja, “o país do açafão”. De acordo ainda com a mesma autora, o açafão era aí utilizado para tingir e simultaneamente perfumar as finas camisas de linho usadas como roupa interior, sobretudo pelas mulheres.

### 3.5 Laca amarela de bagas de espinheiro

Segundo Thompson [2], no decurso do séc. XIV começou-se a produzir uma laca amarela a partir de bagas verdes de espinheiro purgativo – *Rhamnus catharticus* L. – a qual se tornou muito popular no séc. XV sob o nome de *giallo santo*. Tais bagas, assim como as de outras subespécies de espinheiro – *Rhamnus alaternus* L., *Rhamnus infectorius* L., *Rhamnus saxatilis* Jacq. e *Rhamnus tinctorius* (Waldst. et Kit.) Nyman –, passaram mais tarde a ser conhecidas pelo nome comercial de *graines d'Avignon*.

As substâncias colorantes no espinheiro são, como no lírio-dos-tintureiros, derivados da flavona, sobretudo ramnetina, quercetina, quempferol e em menor quantidade ramnazina e ramnocitrina, mas não luteolina. Existem ainda pequenas quantidades de alguns derivados antraquinónicos principalmente emodina.



**Figura 7** Estrutura da crocina.

A laca amarela de bagas de espinheiro era produzida começando por efectuar a decocção das bagas, ainda verdes, em água e, em seguida, juntando ao extracto obtido alúmen e greda a fim de precipitar o hidróxido de alumínio e arrastar com ele as substâncias colorantes.

Repare-se que o espinheiro está também associado à história da discriminação de comunidades religiosas, de que falámos atrás. Há que sublinhar, todavia, que esta discriminação começou por ser imposta em países muçulmanos pelo califa Mutawakkil, no ano de 849, para discernir judeus e cristãos nas comunidades islâmicas, os primeiros dos quais foram obrigados a usar turbantes amarelos e os segundos turbantes azuis, e que só em 1215, no 12.º Concílio de Latrão, foi imposta em países cristãos para diferenciar sarracenos e judeus, que passaram então a usar sinais distintivos amarelos cuja natureza variou consoante os países e as épocas [16].

É de notar que as bagas de espinheiro, quando maduras, foram utilizadas também para produzir uma tinta verde de que nos ocuparemos adiante.

### 4 Pigmentos verdes

Como nos casos precedentes, muitos dos pigmentos verdes – naturais e artificiais – usados pelos artistas da Idade Média eram já conhecidos antes.

No que diz respeito aos pigmentos naturais, um dos mais populares foi a malaquite, que por vezes era misturada com azurite para produzir um pigmento verde azulado – o *verde azurro* de que nos falou Cennini [1]. Muito vulgares também foram as terras verdes, que são rochas ricas em minerais argilosos de natureza variada (celadonite, glauconite, clorite, etc.).

No que toca aos pigmentos artificiais, o mais utilizado, sobretudo pelos iluministas, foi sem dúvida o verdigris, que é uma mistura de acetatos de cobre, azuis e verdes, em particular  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$  e  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [11b]. Apesar de

já ser conhecido na antiguidade e, por isso, já termos falado dele num artigo anterior [18], a preferência que os artistas medievais lhe deram e o facto de a sua composição química se apresentar muito variada justificam que acrescentemos aqui alguns pormenores.

Quanto aos novos pigmentos pode dizer-se que quase todos são de origem vegetal, havendo ainda alguns que são misturas de pigmentos naturais com pigmentos artificiais. Os de maior destaque foram o verde-de-espinheiro e o verde-de-íris.

#### 4.1 Verdigris

Segundo Plínio conheciam-se diversas variedades de verdigris, cujas características dependiam do modo como tinha sido fabricado: seja expondo num vaso fechado placas de cobre aos vapores libertados por vinagre aquecido até se formar uma crosta verde nas placas, seja colocando folhas de cobre dentro de bagaço em fermentação, seja ainda moendo limalha de cobre ou óxido de cobre com vinagre.

Conforme Thompson fez notar [2], “não sabemos que efeitos outros metais associados ao cobre teriam provocado. Se o cobre contivesse chumbo, poderia produzir-se algum branco-de-chumbo juntamente com o verdigris. Se em vez de cobre se usasse bronze ou latão, o que deveria acontecer amiúde, o produto obtido seria certamente um pouco diferente. Se o verdigris fosse feito usando bagaço, é muitíssimo provável que ele seria formado não só por acetatos mas também por tartaratos de cobre. Se fosse feito com vinagre de maçã, como acontecia frequentemente em Inglaterra, outros sais orgânicos como malatos poderiam estar presentes”. Assim, “somos compelidos a reconhecer que na época medieval várias espécies um pouco diferentes umas das outras se fizeram passar por verdigris. Nalgumas receitas encontram-se alusões a que, por vezes, era insolúvel na água e noutras a que se dissolia prontamente. Há manuscritos em que penetrou no pergaminho manchando-o; há outros em que corroe o pergaminho de tal modo que as partes pintadas desapareceram

criando lacunas na respectiva página; há outros ainda em que se comportou inteiramente bem, permanecendo no lugar e conservando a sua cor verde-azulado transparente”.

Vem a propósito referir os pigmentos *viride salsum* e *viride rotomagense*, mencionados no *De diversis artibus* [19] e no *Mappae Clavicula* [3] respectivamente, o primeiro dos quais se preparava expondo folhas de cobre revestidas com mel e sal aos vapores de vinagre aquecido e o segundo expondo folhas de cobre revestidas com sabão aos mesmos vapores. O *viride salsum* seria, pois, uma mistura de verdigris e cloretos de cobre e o *viride rotomagense* provavelmente uma mistura de verdigris, glicerina e alguns sais de cobre de ácidos gordos, em particular daqueles a partir dos quais o sabão teria sido feito. Parece que estes dois pigmentos foram bastante populares na Idade Média.

Sabia-se ainda, como relatou Cennini [1], que o verdigris “è bello all'occhio, ma non dura”. Na verdade, reage com certos pigmentos, em particular com alguns que contêm enxofre como o auri-pigmento e o azul-ultramarino, podendo em meio húmido (emulsão com ovo ou cola) conduzir à formação de  $\text{Cu}_2\text{S}$  negro. Thompson [2] também falou da sua instabilidade, dando relevo sobretudo à aparente tendência para enegrecer com a idade – “os acidentes do tempo não afectam nenhum outro pigmento de modo tão geral e tão desastrosamente como o verdigris, e o estudante apreciador de pinturas medievais deve estar pronto em qualquer momento para, ao olhar para elas, substituir a cor mais acastanhada pelo verde mais glacial ou parecido com erva. A *National Gallery* está cheia de bons exemplos para praticar este tipo de exercício” – . No entanto, como Ball [20] fez notar, o verdigris não merece tal reputação. De facto, testes relativamente recentes efectuados quer submetendo à acção da luz espécimes deste pigmento preparados em óleo e têmpera, quer examinando pinturas contendo misturas de verdigris com outros pigmentos, mostraram que não se verificam alterações significativas de cor excepto nos casos já referidos de misturas de verdigris com auri-pigmento

e azul-ultramarino em meio aquoso. Deste modo, é muito provável que nas pinturas medievais onde se observam tais alterações o enegrecimento não seja devido a defeitos do verdigris mas sim a outras causas.

O verdigris teria sido um dos pigmentos verdes preferidos nos primeiros tempos da pintura a óleo na Itália, mas a sua maior aplicação foi na iluminura sendo usado às vezes misturado com outros colorantes como, por exemplo, o açafraão e o extracto verde de bagas maduras de espinheiro. Os seus mais importantes substitutos foram o verde-de-espinheiro e o verde-de-íris, de que trataremos a seguir.

#### 4.2 Verde-de-espinheiro

Enquanto a partir das bagas de espinheiro purgativo *Rhamnus catharticus* L., ainda por amadurecer, se produzia uma laca amarela (ver a alínea 3.5), do sumo das mesmas bagas colhidas bem maduras fazia-se um pigmento verde que era suficientemente espesso para se usar sem aglutinante.

Segundo Thompson [2], “o sumo de bagas de espinheiro foi empregado bastante cedo, sem nenhuma preparação, para temperar e enriquecer o verdigris; [...] mas a sua cor era bastante efémera”. Todavia, considerou-se mais tarde que a adição de um pouco de goma melhorava a sua qualidade e, de facto, ainda hoje é usado deste modo como aguarela.

Com o mesmo sumo fazia-se também uma espécie de laca verde. Neste caso, o sumo era extraído à pressão, misturava-se depois com um pouco de alúmen e, por fim, eliminava-se o líquido sobrejacente mediante evaporação. O produto assim obtido era viscoso, de cor geralmente verde-azeitona e transparente.

#### 4.3 Verde-de-íris

De acordo com Thompson [2], o verde-de-íris preparava-se a partir do sumo extraído de flores de íris – provavelmente da espécie *Iris Germanica* L., já referida por Teofrasto, Dioscóride e Plínio – sumo esse que era por vezes misturado com





**Figura 8** Duccio, A Virgem e o Menino com Santos. National Gallery, Londres.

alúmen e adensado, como no caso precedente. Mais frequentemente, porém, preparava-se de modo semelhante ao *folium* usando pedaços de pano (trapi-nhos), que eram primeiro mergulhados numa solução de alúmen e secos e, a seguir, mergulhados no extracto de flores de íris e de novo secos, sendo estas duas últimas operações repetidas várias vezes de modo a depositar nos trapi-nhos uma quantidade suficiente de pigmento.

Note-se que as flores de íris são azuis e que o sumo extraído delas é púrpura. Apesar disso, o produto resultante da sua combinação com o alúmen apresenta uma cor verde muito bela, o que justifica que tivesse sido um dos pigmentos verdes preferidos nos séculos XIV e XV.

O verde-de-íris foi sobretudo usado na iluminura, admitindo-se que nesta prática antecederse o verde-de-espinheiro.

## 5 Pigmentos azuis

Também no que toca ao azul, muitos dos pigmentos utilizados pelos artistas medievais designadamente a azurite, o azul-ultramarino e o índigo, foram herdados dos seus antecessores [18].

O mais belo e caro era o azul-ultramarino, produzido a partir do lápis-lazúli, cujo emprego na pintura conferia por um lado pureza e virtude à figura pintada, sendo por esta razão o pigmento eleito para o manto da Virgem nos dois últimos séculos da Idade Média (fig. 8) e no Renascimento, e por outro lado denunciava riqueza naqueles que a mandavam fazer. De acordo com Ball [20], tais atributos dever-se-iam a inovações técnicas introduzidas no processo de produção durante o período medieval, as quais levaram a uma melhoria da cor e a um aumento significativo do preço.

Assim, apesar de o azul-ultramarino ter já sido objecto de apreciação num artigo

anterior [18], parece-nos útil que sobre ele acrescentemos aqui algumas notas. E útil nos parece também que façamos o mesmo quanto ao índigo mas por motivo diferente, que tem a ver com o aumento substancial verificado na Europa durante a Idade Média da cultura da planta *Isatis tinctoria*, vulgarmente conhecida por pastel, a qual, à semelhança da espécie *Indigofera tinctoria*, é utilizada como matéria-prima na produção deste pigmento.

### 5.1 Azul-ultramarino

Convém recordar que o lápis-lazúli é uma pedra semi-preciosa constituída por uma mistura de vários minerais, sobretudo lazurite (um feldspatóide calcosódico, de cor azul-forte) acompanhada às vezes por sodalite (um feldspatóide sódico, também de cor azul) e haüy-nite (um feldspatóide alumino-cálcico, próximo da sodalite) e normalmente

por calcite e pirite. Estes dois últimos minerais apresentam-se como pequenas manchas brancas e douradas num fundo azul, as quais conferem à pedra um aspecto característico que alguns autores clássicos descreveram como semelhante a um céu estrelado.

Assim, o pigmento azul que durante bastante tempo foi produzido a partir do lápis-lazúli por moagem simples não teria um tom excepcionalmente bonito, salvo talvez quando fosse composto por lazurite muito pura. Compreende-se, pois, que as inovações técnicas introduzidas no processo de produção do azul-ultramarino estivessem associadas à separação da lazurite das impurezas acompanhantes.

Cennini [1] descreveu minuciosamente o processo adoptado a partir do séc. XIII, o qual, uma vez escolhida a melhor pedra (a mais rica em azul) e feita a verificação de que não se tratava de azurite, se dividia em duas partes. A primeira consistia resumidamente em: 1) moer a pedra a seco e passá-la pela peneira, repetindo as duas operações as vezes necessárias até a lazurite apresentar um elevado grau de fragmentação (quanto mais fino o grão, tanto mais bela a cor); 2) misturar a lazurite em pó com resina de pinheiro, goma de lentisco e cera nova, e aquecer a mistura até à fusão destes produtos; 3) coar a mistura fundida por um pano de linho para uma bacia vidrada; 4) retirar desta um pedaço do material depositado e, com as mãos bem untadas com óleo de linhaça, amassá-lo convenientemente até adquirir uma consistência plástica; e 5) guardá-lo durante três dias, pelo menos, no decurso dos quais devia ser amassado de vez em quando. A segunda parte consistia, por sua vez, em: 1) deitar uma porção de lixívia bem quente na bacia contendo o material plástico produzido antes, e com duas varetas, uma em cada mão, virar e amassar esse material até a lixívia ficar saturada de azul; 2) passar esta lixívia para uma tigela vidrada e repetir a primeira operação; 3) passar a segunda porção de lixívia saturada de azul para uma nova tigela e repetir a primeira operação; 4) repetir as duas primeiras operações as vezes necessárias até o material plástico dei-

xar de colorir a lixívia; 5) decantar todos os dias a lixívia contida nas várias tigelas usadas até o azul-ultramarino aí depositado ficar seco; e 6) transferir as fracções de azul-ultramarino contidas nas tigelas para bolsas em couro ou bexigas. De acordo com Cennini, partindo de lápis-lazúli de boa qualidade, o azul-ultramarino resultante das duas primeiras extracções – o mais puro e belo – valia oito ducados por onça. Pelo contrário, o resultante das duas últimas extracções – o mais contaminado com impurezas incolores – valia muito menos, devendo por isso ter-se o cuidado em não o misturar com o das primeiras.

Segundo Ball [20], o processo descrito por Cennini não é inteiramente inteligível, parecendo-lhe extraordinário que pudesse resultar bem. Ball admite que ele dependeria das propriedades superficiais dos grãos de minerais presentes, dos quais os grãos de lazurite seriam molhados mais facilmente e, portanto, seriam os primeiros a abandonar o material plástico e a ficar suspensos na solução de lixívia.

É interessante notar que o aparecimento da pintura a óleo veio pôr em causa a proeminência do azul-ultramarino, em virtude de este pigmento quando misturado com óleo se mostrar menos sublime. Para resolver tal dificuldade, os artistas viram-se obrigados a juntar-lhe branco-de-chumbo, que é de certo modo uma forma de o corromper, contribuindo consequentemente para a erosão do sentimento de reverência que se



**Figura 9** Ticiano, A Virgem e o Menino com São João Baptista e Santa Catarina de Alexandria. National Gallery, Londres

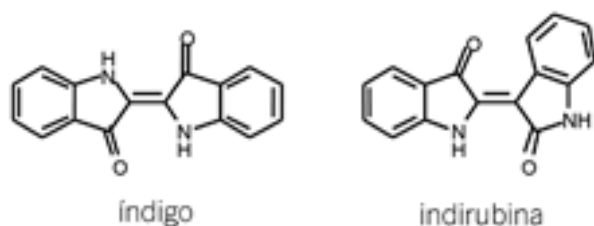
estabelecera na Idade Média em relação a alguns materiais como agentes de valorização religiosa. Assim, no Renascimento os pintores começaram a não se sentir inibidos por esse sentimento, como pode verificar-se, por exemplo, no quadro de Ticiano representado na fig. 9, onde o vestido da Virgem foi pintado com azul-ultramarino misturado com branco-de-chumbo, em diferentes proporções, o que lhe permitiu obter diferentes gradações de azul e realçar admiravelmente a beleza do vestido [20].

## 5.2 Índigo

O índigo usou-se na Idade Média como corante na indústria têxtil e em menor proporção como pigmento em pintura, quer na pintura de cavalete, quer na pintura mural, quer ainda na iluminura [21]. Na referência 21 indicam-se algumas obras medievais onde foi detectado.

É possível que ele tivesse começado a ser produzido a partir da planta *Indigofera tinctoria*, originária da Índia. Há que notar, todavia, que do género *Indigofera* se conhecem muito mais espécies (200 a 800 consoante os autores) e que, além disso, existem outros géneros de plantas (*Isatis*, *Polygonum*, *Wrightia*, *Strobilanthes*), cada um deles reunindo várias espécies donde pode também extrair-se. Na Europa, a mais frequente é a espécie *Isatis tinctoria* L., vulgarmente conhecida pelo nome de pastel ou pastel-dos-tintureiros (*woad* em inglês, *pastel* ou *guède* em francês, *guado* em





**Figura 10** Estruturas do índigo e da indirubina.



**Figura 11 a** Vista da parede oeste da câmara 1. Bonampak, México.



**Figura 11 b** Pormenor do desfile de músicos e dançarinos representados na parede oeste da câmara 1. Bonampak, México.

italiano e *glasto* em espanhol), a qual foi largamente cultivada neste Continente, sobretudo desde a Idade Média até ao final do séc. XVII, constituindo a principal fonte de matéria-prima de fabrico do índigo e dando azo por isso a que, durante este período, alguns proprietários rurais europeus tivessem acumulado grandes fortunas, das quais ainda se vêem vestígios em certas cidades como por exemplo Toulouse e Albi no Sudoeste da França [16].

As folhas desta planta contêm certas substâncias incolores – a indicana (indoxilo- $\beta$ -D-glucosido) e a isatana B (indoxilo-5-cetogluconato) – que, mediante maceração em água, se decompõem por hidrólise enzimática em indoxilo, incolor, e glucose. Por sua vez, mediante agitação forte da água, as moléculas de indoxilo em presença do oxigénio do ar agrupam-se duas a duas dando origem ao índigo cuja estrutura se mostra na fig.10. É de notar que o indoxilo, por oxidação, também pode formar indirubina – um isómero do índigo, mais violáceo – cuja estrutura está representada na mesma figura.

Note-se que as únicas substâncias identificadas pelos métodos actuais de análise química no produto final obtido, quer a partir da *Indigofera tinctoria* quer a partir da *Isatis tinctoria*, têm sido o índigo e a indirubina, razão por que ainda hoje se torna impossível, em obras de arte tingidas ou pintadas com índigo, sobretudo se as amostras colhidas forem muito pequenas como normalmente acontece, identificar a espécie de planta a partir da qual o corante ou o pigmento considerados teriam sido produzidos.

Cennini, no seu *Libro dell'Arte*, refere-se várias vezes ao índigo associando-lhe geralmente o adjectivo *maccabeo* que, segundo Brunello [1], é uma deturpação de *boccadeo* ou *bagadeo* que significa “de Bagdad”. Esta cidade era o centro onde iam parar as caravanas provenientes do Oriente, e donde o índigo era por sua vez expedido para Itália, sobretudo para Veneza, sob a forma de cubos prensados ou em pasta. Pelas suas descrições, é-se levado a crer que fosse usado quase sempre misturado com outro pigmento, como o branco-de-chumbo, o branco-de-cal, o auripig-

mento, a hematite e certos pigmentos negros não especificados.

De acordo com Thompson [2], na Idade Média fabricava-se não só o índigo mas também alguns derivados que fazem lembrar lacas. Na verdade, num manuscrito do séc. XII conservado em Cambridge, há uma receita segundo a qual se juntava espuma colhida dos caldeirões onde se fazia o tingimento de tecidos com índigo a uma porção de pó de mármore branco que havia estado em contacto com excremento animal durante um dia e uma noite. A mistura era depois seca e, em seguida, juntava-se mais espuma e repetiam-se as operações as vezes necessárias até se obter um azul com o tom desejado. Um outro exemplo é o de uma receita semelhante, existente num manuscrito igualmente conservado em Cambridge mas do séc. XV, onde se diz que se poderá substituir o mármore por casca de ovo. Por outro lado, conhecem-se receitas onde se recomenda que, em vez desses carbonatos, se utilize gesso ou branco-de-chumbo.

Conquanto saia do âmbito deste artigo, confinado por definição à pintura europeia, faz-se notar que nos murais e cerâmicas maias do período clássico (250-1200 d.C.) se tem detectado um pigmento azul apresentando uma larga gama de tonalidades, desde azul-turquesa até azul-esverdeado-escuro, conhecido por azul-maia, o qual é constituído igualmente por índigo mas associado à paligorsquite [22-24]. Este pigmento tem a propriedade extraordinária de se conservar inalterado em lugares que, embora protegidos, estiveram sujeitos durante mais de um milénio a condições de temperatura e humidade muitíssimo desfavoráveis, como as que existem na selva da região mexicana de Chiapas. É o que se verifica, por exemplo, nos célebres murais de Bonampak do séc. VIII, dos quais se mostra um pormenor na fig. 11.

Não se conhece nenhuma informação escrita sobre o processo de produção do azul-maia. Admite-se, todavia, atendendo aos resultados de experiências realizadas por Van Olphen [23], que ele seria preparado começando por triturar uma mistura de índigo e paligorsquite,

e a seguir submetendo a mistura a um aquecimento moderado.

Impressionantemente, o azul-maia consegue resistir não só a ambientes adversos como ainda aos ácidos mineis, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e solventes orgânicos. Tem, por isso, despertado grande curiosidade nalguns meios universitários e até nalguns sectores da indústria química, seja em saber qual o motivo de tão alta estabilidade, seja em sintetizar novos materiais de revestimento que, por um lado, não contenham metais nocivos para o ambiente e, por outro, possam actuar de modo semelhante [25]. No entanto, apesar de todos estarem de acordo que tal estabilidade se deve à ligação entre o índigo e a paligorsquite, a interpretação da sua causa íntima e do facto de este pigmento se apresentar com uma vasta gama de tonalidades permanece ainda aberta a discussão [26-28].

### 5.3 Folium

Como se disse na primeira parte deste artigo, ao discutir os pigmentos vermelhos, o *folium*, também conhecido por *morella*, é um colorante contido no suco que se extraía 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 pedaços de tela repletos de colorante chamavam-se em latim *petia* e em italiano *pezza*, *pezzeta* ou *pezzuole*.

Segundo Theophilus [19], 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 preparar a espécie violeta e, em seguida, expondo os trapinhos com esta espécie a vapores amoniacais provenientes de

urina putrificada. Geralmente esta última não era estável, tendendo a tornar-se violeta.

De acordo com Thompson [2], o *folium* azul foi um dos pigmentos azuis mais usados na Baixa Idade Média, sobretudo na iluminura.

### 5.4 Azuis-de-cobre artificiais

Segundo Brunello [8], na Idade Média conheciam-se várias receitas para preparar pigmentos azuis a partir de sais de cobre, algumas das quais foram descritas em manuscritos medievais como o *Compositiones variae* [29], o *Mappae Clavicula* [3] e o Manuscrito Bolonhês [4b]. A mais simples consistia resumidamente em juntar carbonato de cálcio a uma solução de sulfato de cobre, ou doutro sal de cobre, mas havia outras em que se juntava não só carbonato de cálcio como também amoníaco. Alguns destes pigmentos eram pois carbonatos básicos de cobre, e outros eram carbonatos mais complexos contendo amónio.

Curiosamente, Cennini não se referiu a nenhum deles nos seus escritos.

### 6 Pigmentos brancos

Tanto quanto se sabe, todos os pigmentos brancos usados pelos artistas medievais – naturais e artificiais – eram já conhecidos antes [18].

Na pintura mural, e no que toca aos pigmentos naturais, o mais corrente foi a cal. De acordo com Thompson [2], usavam-se dois tipos de cal conforme o processo de pintar. No processo primitivo, em que as cores eram aplicadas à parede misturadas com cal, empregava-se cal apagada que tinha estado na fossa durante bastante tempo, a qual apresentava uma consistência untuosa e mais compacta do que a cal recém apagada, assemelhando-se ao branco-de-chumbo quanto à densidade. No processo mais recente, desenvolvido pelos pintores florentinos e descrito por Cennini [1], segundo o qual as cores eram aplicadas ao muro simplesmente diluídas com água, empregava-se um derivado da cal, denominado *bianco Sangiovanni* (branco de S. João), que

era preparado expondo ao sol pedaços de cal apagada do tamanho de pequenos pães, purificada por meio de lavagens com água, pedaços esses que, uma vez secos, eram moídos juntamente com água e expostos de novo ao sol. As operações de moagem e exposição ao sol eram então repetidas várias vezes, resultando daí a formação gradual de carbonato de cálcio em consequência da acção do dióxido de carbono atmosférico sobre o hidróxido de cálcio. O produto obtido era bastante denso e brilhante.

Um outro branco natural usado na pintura mural foi a crê, mas segundo Thompson [2] apenas ocasionalmente. A crê foi ainda usada para branquear o auri-pigmento, o que se fazia também empregando pigmentos preparados a partir quer de ossos calcinados (Cennini recomendava os das pernas e asas de galinhas ou capões, tão velhas quanto possível), quer de cascas de ovo calcinadas, quer de conchas de ostras calcinadas. À excepção da crê, estes pigmentos foram igualmente usados para branquear o verdigris.

Merrifield [4, p. ciii] refere ainda mais brancos naturais, designadamente alguns preparados a partir de mármore, terras, travertinos, gesso e alúmen.

Na pintura de cavalete e na iluminura, o pigmento branco normalmente usado foi o branco-de-chumbo –  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  – que se preparava de acordo com várias receitas contidas em diversos manuscritos medievais, as quais, segundo Thompson, parecendo à primeira vista ser muito semelhantes, diferem num ponto: enquanto numas se diz que o chumbo deve ser embrulhado em bagoço e exposto desse modo aos vapores de vinagre aquecido, noutras refere-se que o chumbo deve ser pendurado num pote com vinagre, que o pote deve ser em seguida fechado e que só então deve ser aquecido. Quer dizer, enquanto no primeiro caso o chumbo ficaria sujeito à acção de ácido acético, dióxido de carbono e água, sendo as duas últimas substâncias provenientes da fermentação do bagoço, no segundo o chumbo ficaria apenas sujeito à acção de ácido acético. Thompson [2] admitiu por isso a hipótese de que na Idade Média teriam

sido produzidos dois tipos de branco-de-chumbo: um que corresponderia ao que veio a ser fabricado mais tarde pelo processo holandês [30] e teria uma composição semelhante à referida atrás; e outro que levaria à formação de acetato de chumbo, o qual, após ustulação suave ao ar livre (operação esta especificada apenas nas receitas mencionadas em segundo lugar), se transformaria em carbonato de chumbo.

É interessante notar que os pigmentos brancos nem sempre eram aplicados, o que acontecia por vezes quando o suporte ou a preparação que o revestia eram já brancos. No entanto, segundo Thompson, esta prática não teria sido predominante durante o período medieval.

## 7 Pigmentos negros

De acordo ainda com Thompson [2], o pigmento negro mais importante na Idade Média foi a tinta de escrever, que por vezes se usou também para fazer iluminuras. Desempenhou igualmente um papel fundamental na pintura de cavalete, sendo neste caso empregada para traçar o desenho definidor da composição e das formas que antecedia a pintura. Havia duas espécies de tinta preta de escrever, ambas as quais eram suspensões em água: uma de carbono (negro de fumo, por exemplo) e a outra de um sal orgânico de ferro misturado com outros sais. Convém lembrar que, em resultado da picada de certos insectos, os carvalhos produzem excrescências, denominadas galhas, que contêm ácido gálico e ácido tânico os quais podem extrair-se com água. Na extracção obtém-se uma solução praticamente incolor que, se for misturada com uma solução de sulfato de ferro ou doutro sal de ferro, passa a negra purpúrea sob a acção do oxigénio do ar, tornando-se cada vez mais negra à medida que vai envelhecendo. Em geral, para fixar bem a tinta ao suporte (papel ou pergaminho), juntava-se ainda à solução goma-arábica.

É de notar, no entanto, que havia outros pigmentos negros que eram considerados melhores, não só para desenhar mas também para pintar. Foi o caso por

exemplo do negro-de-videira, designado frequentemente em receitas medievais por *nigrum optimum*, o qual era preparado queimando rebentos de videira em vaso fechado. Outro exemplo foi o negro-de-carços-de-pêssego, que se preparava de modo semelhante.

Disponha-se ainda de pigmentos negros que, embora tivessem sido mencionados em receitas medievais, não o foram de maneira suficientemente clara para permitir que fossem identificados com precisão. No prefácio do *De Arte Illuminandi* fala-se, por exemplo, de uma certa *terra nigra*, e no capítulo XXXIV d'II *Libro dell'Arte* faz-se referência a uma *pietra nera* proveniente do Piemonte, da natureza do carbono e macia, que pode aguçar-se e “*disegna secondo che vuoi*”. É provável, contudo, que neste caso se tratasse de grafite, dado que existem ocorrências deste mineral no Piemonte.

Merrifield [4, p. ccxxvi] e Thompson [2] citam ainda outros pigmentos, em particular os seguintes: negro-de-marfim, negro-de-osso, negro-de-salgueiro e negro-de-cascas-de-amêndoas. Não obstante, nenhuma referência foi feita pelos dois autores a certos pigmentos naturais já usados no passado, nomeadamente a pirolusite e a magnetite.

## Agradecimentos

Agradece-se à Doutora Maria João Melo a amabilidade de ler criticamente o original e algumas sugestões destinadas à clarificação do texto. Agradece-se ainda o auxílio prestado na elaboração das figuras representativas de estruturas.

## Notas

<sup>1</sup> O florim era equivalente ao ducado.

<sup>2</sup> Quero mostrar-te uma cor semelhante ao ouro, que é boa em papel destes miniaturistas e pode ainda empregar-se em tábuas; mas guarda-te de usá-la, como do fogo.



## Referências

- [1] C. Cennini, *Il Libro dell'Arte, commentato e annotato da Franco Brunello con una introduzione di Licisco Magagnato*. Neri Pozza Editore, Vicenza, 1982.
- [2] D. V. Thompson, *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, London, 1936 (Dover reprint, New York and London, 1956).
- [3] 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.
- [4] a) M. P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, John Murray, London 1849 (Dover edition, New York and London, 1999), clvi; b) *Ibid.*, 325; c) *Ibid.*, 112.
- [5] H. Kühn, *Stud. Conserv.* **13** (1968) 7.
- [6] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química)*, **97** (2005) 39.
- [7] A. b. J. ibn Hayyim, "O 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*, nº **4** (1960) 210.
- [8] F. Brunello, *De Arte Illuminandi e Altri Trattati Sulla Tecnica della Miniatura Medievale*, Neri Pozza Editore, Vicenza, 1975 (Ristampa della prima edizione, 1992).
- [9] R. Jacobi, *Angew. Chem.* **54** (1941) 28.
- [10] R. J. H. Clark, L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, R. Withnall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2577.
- [11] a) H. Kühn, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 83; b) *Ibid.*, 131.
- [12] H. P. Rooksby, *Phis. Chem. Glasses* **5** (1964) 20.
- [13] E. Martin, A. R. Duval, *Studies in Conservation* **35** (1990) 117.
- [14] I. N. M. Wainwright, J. M. Taylor, R. D. Harley, em R. L. Feller (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.1, 1986, 219.
- [15] J. Dik, E. Hermens, R. Peschar, H. Schenk, *Archaeometry* **47** (2005) 593-607.
- [16] D. Cardon, *Le monde des Teintures Naturelles*, Éditions Belin, 2003.
- [17] Anónimo, *Les Alchimistes Grecs: Papyrus de Leyde; Papyrus de Stockholm; Recettes*, Les Belles Lettres, Paris, 2002.
- [18] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química)*, **82** (2001) 57.
- [19] 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).
- [20] P. Ball, *Bright Earth: Art and the Invention of Colour*, Farrar, Straus and Giroux, New York, 2001.
- [21] H. Schweppe, em E. W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.3, 1997, 81.
- [22] R. J. Gettens, *American Antiquity* **27** (1962) 557-64.
- [23] H. Van Olphen, *Science* **154** (1966) 645-6.
- [24] R. Kleber, L. Masschelein-Kleiner, J. Thissen, *Studies in Conservation* **12** (1967) 41-56.
- [25] L. A. Polette, N. Ugarte, J. M. Yacamán, R. R. Chianelli, *Discovering Archaeology* **2** (2000) 46-53.
- [26] R. Giustetto, F. X. Llabrés I Xamena, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Damin, R. Gobetto, M. R. Chierotti, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 19360-8.
- [27] A. Doménech, M. T. Doménech-Carbó, M. L. V. de Agredos Pascual, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 6027-39.
- [28] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, M. Suarez, *Archaeometry* **48** (2006) 115-30.
- [29] R. P. Johnson, *The Compositiones variae from Codex 490*, Biblioteca Capitolare, Lucca, Italy, *Illinois Studies in Language and Literature*, XXIII, 3 (1939).
- [30] R. J. Gettens, H. Kühn, W. T. Chase, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 67-81.

## Actualidades Científicas

## Sangue, Luz e Água

Duas moléculas que ocorrem naturalmente no sangue foram sintetizadas e manipuladas por cientistas britânicos e japoneses de forma a possibilitarem a decomposição da água em oxigénio e hidrogénio, através do aproveitamento da luz solar. Esta descoberta pode disponibilizar um meio alternativo, ambientalmente adequado, para potenciar uma economia baseada no hidrogénio em que os combustíveis fósseis serão substituídos por fontes renováveis e em que o hidrogénio se constituirá como a fonte primordial.

Eishun Tsuchida e colegas da Universidade de Waseda, Japão, em colaboração com a equipa de Stephen Curry do Imperial College, Londres, sintetizaram um complexo da proteína albumina (abundante no soro sanguíneo) e de porfirina (o núcleo molecular da hemoglobina) modificada, de forma a que o seu centro de ferro fosse substituído por zinco. Esta manipulação possibilitou a obtenção de um complexo molecular que usa a energia solar para a decomposição de moléculas de água em hidrogénio e oxigénio.

O biólogo Stephen Curry explica: "Este trabalho mostrou que é possível manipular moléculas e proteínas que se formam naturalmente no corpo humano através da alteração de um pequeno detalhe na sua estrutura e composição, como o tipo de metal no centro da molécula de porfirina. É muito interessante poder provar a capacidade de estruturas biológicas se comportarem como um meio para controlar e usar a energia solar na separação da água em hidrogénio e oxigénio." (adaptado de *webzine Reactive Reports* **61**, 2006).

Paulo Brito