

# HISTÓRIA BREVE DOS PIGMENTOS: 5 – DA PINTURA DO RENASCIMENTO

João M. Peixoto Cabral\*

Instituto Superior Técnico  
peixotocabral@sapo.pt

Apresentam-se os pigmentos usados na pintura europeia dos séculos XV e XVI e referem-se as suas propriedades, focando a atenção sobretudo naqueles que foram descobertos durante esse período assim como nos que, sendo já conhecidos, começaram a ser produzidos recorrendo a novas matérias-primas. Devido a limitações de espaço, o artigo foi dividido em duas partes. Na primeira, que agora se publica, expõem-se os pigmentos vermelhos. Na segunda, que será publicado no próximo número do QUÍMICA, descrevem-se os pigmentos de outras cores.

## 1. INTRODUÇÃO

Convém lembrar que o movimento cultural de renovação artística desenvolvido a partir de Florença durante as primeiras décadas do século XV no sentido da recuperação dos ideais da Antiguidade Clássica, a que Georgio Vasari [1] chamou *Rinascita*, despontou em princípios do século XIV graças à intervenção de poetas como Dante Alighieri e Francesco Petrarca, precursores do Humanismo, e de pintores como Giotto di Bondone, criador do estilo naturalista e excepcional inovador, seja quanto à maneira de representar as figuras e compor as cenas seja quanto à técnica.

Giotto, em vez de adoptar o estilo medieval, segundo o qual as personagens eram reproduzidas de modo esquemático geralmente de frente e distribuídas de acordo com a sua importância relativa, optou por criar obras mais realistas, com as figuras distribuídas naturalmente mesmo quando se tratava da figura de Cristo, como se pode ver, por exemplo, no fresco *A Traição de Cristo* (Figura 1) – um dos lindíssimos murais da Capela dos Scrovegni (ou da Arena) em Pádua - onde Ele é representado meio oculto pela capa amarela de Judas ao lado doutras personagens, uma das quais se encontra de costas, contrariando também o que era hábito fazer-se. No que diz respeito à técnica, a sua principal inovação consistiu na retoma e aperfeiçoamento da prática de modelação das formas mediante contrastes tonais entre luz e sombra, conhecida vulgarmente pelo nome de *chiaroscuro*, a qual teria sido iniciada no século V a. C. pelo pintor ateniense Apollodoros e várias vezes perdida e recuperada ao longo do tempo. É de assinalar, contudo, que durante o período do Renascimento se verificaram na pintura outras inovações técnicas, as mais importantes das quais foram a perspectiva linear e o desenvolvimento da pintura a óleo.

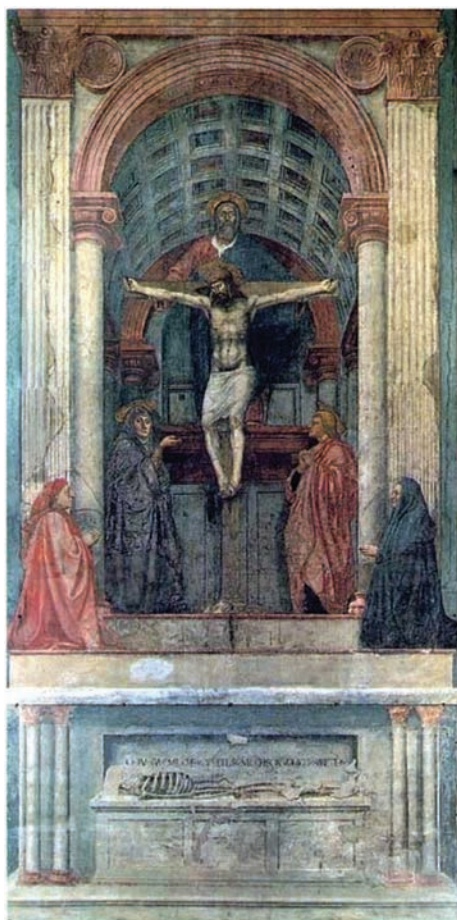
A perspectiva linear – construção geométrica que cria a ilusão de profundidade numa superfície bidimensional – foi descoberta pelo arquitecto florentino Filippo Brunelleschi,



Figura 1 – GIOTTO, *A Traição de Cristo*. Fresco. 1,82 x 1,82 m. Capela da Arena, Pádua

projectista e construtor da famosa cúpula da catedral de Florença. Segundo Antonio Manetti [2], seu biógrafo, Brunelleschi teria pintado por volta de 1415 dois quadros com perspectivas traçadas recorrendo à sua nova técnica: um, representando o *battistero di San Giovanni*, visto da porta ocidental da catedral, e um outro, representando a *Piazza della Signoria* vista do horto do *orsanmichele* (mosteiro de São Miguel, hoje desaparecido), que infelizmente se perderam. Não se conhece nenhum documento deixado por Brunelleschi sobre os processos desta sua inovação. Todavia, decerto os terá revelado a Masaccio e a Donatello, autores das primeiras obras conhecidas onde foram aplicados, designadamente o fresco *A Santíssima Trindade* (Figura 2) numa parede da basílica de *Santa Maria Novella*, em Florença, e o baixo-relevo *O Banquete de Herodes* (Figura 3) na pia baptismal do *battistero* de Siena. Os princípios matemáticos em que se baseiam só foram porém divulgados em 1434 por Leon Battista Alberti – grande humanista e igualmente arquitecto – no seu tratado *De Pictura* [3], escrito em latim em 1435, dedicado ao Príncipe de Mântua, e no ano seguinte numa edição mais curta em italiano (*Della Pittura*), dedicado ao seu amigo Brunelleschi. Em 1540, a versão latina foi impressa em Basileia, sendo esta a que teve maior difusão.

\* Professor Catedrático Convidado Jubilado



**Figura 2** – MASACCIO, *Santíssima Trindade com a Virgem, S. João e dois Doadores*. Fresco destacado da parede. 6,67 x 3,17 m. Santa Maria Novella, Florença



**Figura 3** – DONATELLO, *Banquete de Herodes*. Pân-de-bronze dourado. 60 x 60 cm. Baptistério, Pia Baptismal, Siena

A descoberta da pintura a óleo começou por ser atribuída ao pintor flamengo Jan van Eyck, por Vasari. Tal atribuição subsistiu até ao último quartel do século XVIII, altura em que o iluminista alemão G. E. Lessing divulgou uma passagem do manuscrito *De diversis artibus* de Theophilus [4], do século XII, que achara por volta de 1770 na biblioteca do Duque de Brunswick em Wolfenbüttel, onde se fala na moagem de pigmentos com óleo de linhaça e no uso da respectiva tinta na pintura sobre madeira, mostrando que

a pintura a óleo já estaria a ser empregada muito antes de van Eyck. Não obstante, procurou-se justificar o referido uso considerando que se trataria duma técnica rudimentar, destinada apenas a trabalhos decorativos grosseiros, e não duma «verdadeira» pintura a óleo. Desde então, o estudo da origem da pintura a óleo tem constituído uma das linhas essenciais de investigação na área dos materiais em história da arte, quer recorrendo a métodos de análise físico-química, quer procurando novas fontes escritas e tentando fazer a sua correcta interpretação. No que respeita à análise de materiais, destaca-se o excelente trabalho realizado no Departamento de Conservação da *National Gallery* de Londres e relatado no volume 18 do *National Gallery Technical Bulletin*, de 1997. Relativamente à pesquisa de fontes escritas, sobressai o recente trabalho de Mark Clarke [5] sobre o manuscrito anónimo medieval *Liber diversarum arcium*, também conhecido pelo nome de manuscrito de Montpellier, cuja existência era conhecida há muito tempo mas que pouco interesse havia despertado.

Este manuscrito é um verdadeiro tratado prático de pintura, com mais de quinhentas instruções técnicas, compreendendo quatro livros: o primeiro, dedicado aos princípios fundamentais da arte de representação pictórica (desenho, preparação de pigmentos e ligantes, mistura de pigmentos, modelação e douradura); o segundo, à pintura a óleo sobre madeira (preparação de painéis, óleos e vernizes, análise do comportamento de alguns pigmentos em óleo, imitação de *sgraffito*<sup>1</sup>, etc.); o terceiro – o mais pequeno – à pintura mural; e o quarto, à pintura sobre vidro e cerâmica, bem como a outras técnicas decorativas auxiliares, designadamente, a douradura, o prateamento e a coloração de metais, o tingimento de peles e a preparação de gemas artificiais. De acordo com Clarke, teria começado a ser escrito possivelmente à volta de 1300 não só com receitas já conhecidas mas também com novas receitas, muitas delas provenientes do Norte da Europa (Alemanha, Flandres, França e Sul de Inglaterra) às quais, no decurso do século XIV, foram sendo adicionadas outras (sobretudo da Itália). Por volta de 1400-1430, o manuscrito (hoje perdido) foi copiado provavelmente em Veneza, cópia essa – a única conhecida – que em 1431 pertencia a um médico veneziano; no século XVIII estava na posse do cardeal Albani em Roma, e no fim desse século foi levado para França após a ocupação de Roma pelo exército francês. Quem pela primeira vez chamou a atenção para ele foi Guglielmo Libri Carucci dalla Sommaja, um conde e matemático italiano que ficou conhecido, sobretudo, por ter sido o maior ladrão de manuscritos de todos os tempos.

O *Liber diversarum arcium* representa o estado da arte da pintura na Europa por volta de 1400, sendo um importante testemunho do que se fazia na época precedente à de van Eyck. Mostra-nos, sem sombra de dúvida, que nessa época a pintura a óleo já era usada em vários países desde a Escandinávia até à Península Ibérica, com um grau de sofisticação maior que o descrito por Theophilus, e que, tal como outras técnicas de pintura, era ditada por práticas há

<sup>1</sup> Pintura ou desenho ornamental a fresco, imitando baixos-relevos.



muito estabelecidas como a da modelação das formas que constitui uma grande parte do manuscrito.

Assim, ao contrário do que afirmou Vasari, van Eyck não foi o inventor da pintura a óleo. Foi, no entanto, um dos primeiros a descobrir as suas grandes virtudes, entre as quais a propriedade de modificar com proveito as cores numa têmpera sobrepondo-lhes velaturas a óleo, transparentes, doutras cores. Com efeito, procedendo criteriosamente deste modo, van Eyck conseguiu introduzir nas suas pinturas cores vivas maravilhosas que apenas com a têmpera a ovo nunca teria sido possível obter. Há que notar, porém, que a pintura a óleo trouxe também alguns inconvenientes, devidos sobretudo ao facto de o índice de refração dos óleos secantes ser diferente do da têmpera a ovo, o que leva a que os pigmentos não apresentem forçosamente a mesma cor com esses dois tipos de ligantes. O azul-ultramarino, por exemplo, mostra-se mais escuro no óleo do que na têmpera, sendo por esse motivo que os pintores do Renascimento o misturavam com branco-de-chumbo para lhe restituir a cor característica dos mantos azuis das Virgens que figuram nas pinturas medievais. Por outro lado, o vermelhão, que foi o mais precioso pigmento da Idade Média, é menos brilhante no óleo do que na têmpera a ovo, o que contribuiu para provocar a sua desvalorização.

O desenvolvimento da pintura a óleo, promovido por van Eyck e os seus colegas flamengos, depressa chegou ao conhecimento dos artistas de países vizinhos, espalhando-se depois para Sul onde, na Itália, um dos primeiros a adoptá-la parece ter sido Antonello da Messina. Pouco a pouco a pintura a óleo foi ganhando adeptos, de tal modo que, no início do século XVI, já estava a ser mais praticada pelos artistas italianos do que a pintura a têmpera [6].

É curioso notar que esta inovação técnica está de certo modo ligada às mudanças económicas ocorridas na Europa em finais do século XIV, resultantes da passagem de uma economia baseada na agricultura para uma economia baseada na manufactura e no comércio, típica dos centros urbanos, as quais foram acompanhadas por alterações sociais apreciáveis com repercussões importantes na cultura e consequentemente nas artes visuais. Elas levaram ao aparecimento duma burguesia endinheirada de grandes mercadores e de banqueiros, muitíssimo empenhados em ostentar o seu elevado *status* financeiro, o que contribuiu de forma significativa não só para um aumento da procura de obras de arte como ainda para uma mudança de gostos.

## 2. PIGMENTOS USADOS

Apesar dos enormes progressos que se verificaram nos séculos XV e XVI no que diz respeito às técnicas de pintura, pouco se progrediu durante esse período quanto ao uso de novos pigmentos. Com efeito, além dos herdados de épocas anteriores [7-11], os artistas do Renascimento dispuseram de poucos mais, a saber: 1) *pigmentos vermelhos* - lacas de carmim e de brasil, produzidas a partir de novas matérias-primas; 2) *pigmentos amarelos* - goma-guta; 3) *pigmentos verdes* - resinato de cobre, malaquite artificial e sulfatos

básicos de cobre; 4) *pigmentos azuis* - azul-de-esmalte e cinzas; 5) *pigmentos cinzento-escuros* - bismuto.

### 2.1 PIGMENTOS VERMELHOS

Os pigmentos vermelhos mais usados foram os já conhecidos antes, sobretudo o vermelhão (sulfureto de mercúrio) e as lacas vermelhas, as quais, como dissemos num artigo precedente [10], se produziam adsorvendo um corante vermelho natural num substrato insolúvel e inerte, que era em geral o óxido de alumínio hidratado mas podendo ser também uma terra calcária, cré, farinha ou qualquer outro material branco. Os corantes utilizados eram extraídos quer de insectos fêmea pertencentes à superfamília dos *Coccoidea*, quer de raízes de plantas da família das *Rubiaceae*, quer ainda de madeiras de árvores da subfamília das *Caesalpiniaceae*, cujos constituintes cromogéneos são antraquinonas nos dois primeiros casos e, no último, ho-moisoflavonóides [12-14].

Os pintores renascentistas dispuseram, pois, de uma grande variedade de lacas vermelhas, a saber: i) a laca indiana, a laca de quermes e a laca de carmim, que eram preparadas empregando corantes extraídos de insectos fêmea das espécies *Kerria lacca* Kerr, *Kermes vermilio* Planchon, e *Porphyrophora polonica* L. ou *Porphyrophora hamelii* Brandt, presentes em certas plantas oriundas da Índia, da bacia do Mediterrâneo, e da Polónia e Arménia, respectivamente; ii) a laca de garança, que era produzida utilizando um corante extraído da raiz da garança-dos-tintureiros, planta herbácea da espécie *Rubia tinctorum* L., originária do Médio-Oriente e do leste da bacia do Mediterrâneo; e iii) a laca de brasil, que era preparada fazendo uso de um corante extraído da madeira de um arbusto da espécie *Caesalpinia sappan* L., existente no Sudeste Asiático [15, 16].

Repare-se que, durante todo o século XV, os corantes usados na preparação das referidas lacas eram extraídos de matérias-primas provenientes quer da Ásia quer da Europa. Após a descoberta das Américas, começaram a utilizar-se também corantes extraídos de novas matérias-primas exploradas por Espanhóis e Portugueses no continente americano, com os quais se fizeram novas lacas, nomeadamente: i) uma laca de carmim, empregando um corante extraído de uma espécie de insectos até então desconhecida dos europeus, que viviam sobre cactos existentes no México; e ii) algumas lacas semelhantes à de brasil, utilizando corantes extraídos de madeiras vermelhas de certas árvores que abundavam nalgumas regiões da América Central e da América do Sul. Vejamos em que consistem estas novas lacas.

#### 2.1.1 LACA DE CARMIM

Muito antes de os Espanhóis terem concluído a conquista do Império Asteca em 1521, já os povos mesoamericanos produziam um corante vermelho a partir de insectos fêmea a que chamavam cochinita ou cochonilha, parasitas da figueira-da-índia - um cacto da espécie *Opuntia ficus-indica*

L. -, insectos esses que foram classificados em 1835 por O. Costa com o nome de *Dactylopius coccus*.

O documento asteca mais antigo onde se faz referência à cochinha – *Matrícula de Tributos*, de 1511-1512 – é um registo dos tributos cobrados pelos estados da Tripla Aliança<sup>2</sup> aos estados dominados do Sul. Uma cópia deste documento foi incluída no *Codex Mendoza*, assim intitulado por ter sido Don Antonio de Mendoza – o primeiro vice-rei de Nova Espanha – quem o fez redigir em 1540. Nele se diz que os estados dominados deviam fornecer aos estados dominantes 4,4 toneladas de cochinha por ano [17].

Após a conquista, os Espanhóis procuraram desenvolver a produção de cochinha, a qual se repartia em duas variedades – cochinha doméstica e cochinha silvestre – diferenciáveis pelo tamanho e revestimento do insecto: a doméstica tem um corpo maior (comprimento de 4-6 mm, quando completamente desenvolvida) e o seu revestimento é pulverulento; a silvestre tem um revestimento felpudo, fazendo lembrar algodão. Depois de colhidas, as cochinhas eram mortas e secas, por exposição prolongada ao sol ou por aquecimento em estufas ou em fornos, dando origem a dois tipos de produto – grana fina e grana silvestre –, sendo a fina destinada geralmente à exportação. É interessante notar que, embora a produção de grana estivesse longe de atingir o elevado nível de produção da prata, a grana foi a seguir à prata a mercadoria mais valiosa exportada pelo vice-reino de Nova Espanha para a Europa. As primeiras remessas teriam chegado a Sevilha em 1523 e, passado pouco tempo, as quantidades exportadas atingiam valores à roda de 115 toneladas por ano. Em 1542, estava a ser usada em Florença e, em 1543, em Veneza. Há relatos de que, em 1550, estaria a ser procurada em Antuérpia e que, nos anos de 1560, se encontrava disponível em Londres. Ainda no século XVI, começou a ser re-exportada para a Pérsia e outros países da Ásia, através de Veneza, e, por outro lado, começou também a ser enviada directamente da costa ocidental do México para o Extremo-Oriente, primeiro para as Filipinas e depois para a China. Em finais do mesmo século, o consumo de grana mexicana já havia ultrapassado o de quermes [16,17].

Na Europa, a produção do corante extraído da grana mexicana foi iniciada no segundo quartel do século XVI e, naturalmente, o mesmo aconteceu com a laca preparada a partir dele, sendo o processo de preparação idêntico ao usado para o quermes, para as cochinhas da Polónia e da Arménia, e para a garança. É de crer, no entanto, tendo em atenção o estudo efectuado por Kirby *et al.* [16, 18] sobre as receitas de laca referidas em manuscritos de diversas épocas, que durante os séculos XV e XVI tal processo comesse pela extracção do corante de trapos tingidos, mediante um tratamento com álcali, e não directamente a partir da respectiva matéria-prima como se fazia antes.

Entre finais do século XVI e princípios do século XVII Antonio Neri<sup>3</sup> divulgou, no seu tratado sobre a arte do vidro [19], um processo mais simples de preparação da laca, segundo o qual se começava por extrair o corante directamente da grana, usando uma solução de álumen em álcool, em seguida a fase líquida era separada da sólida e, por fim, a laca era precipitada juntando ao extracto uma solução aquosa de álumen.

Pela mesma altura, foi descoberto um segundo processo de preparação, consistindo essencialmente em precipitar a matéria cromogénica existente na cochinha sob a forma de um complexo ou sal metálico, o qual tinha a vantagem de dar uma laca praticamente isenta de óxido de alumínio. É de notar que este processo funciona apenas com insectos da espécie *Dactylopius coccus* e não com os das outras espécies atrás referidas, em virtude de a quantidade de matéria cromogénica que contêm (19-20 %, em peso) ser cerca de dez vezes maior que a existente no quermes e maior ainda que a presente nas cochinhas da Polónia e da Arménia. Segundo Kirby *et al.* [18], tal descoberta parece ter sido feita por acaso nos anos de 1580, em consequência de um erro praticado por um monge franciscano ao preparar um fármaco a partir do corante extraído da cochinha.

A principal substância cromogénica existente nos insectos da espécie *Dactylopius coccus* é o ácido carmínico (Figura 4) – a mesma dos insectos *Porphyrophora polonica* e *Porphyrophora hamelii* – o qual foi isolado pela primeira vez em 1818 pelos químicos franceses Pierre Joseph Pelletier e Joseph Caventou, que um ano antes tinham isolado a clorofila e em 1820 isolaram a quinina. Constitui 93-97 % da matéria colorante, sendo a parte restante, de acordo com análises efectuadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), composta por ácido quermésico (0,1 % em média), ácido flavo-quermésico (0,4 %) e quatro substâncias de estrutura desconhecida, representadas pelos símbolos dcII (2,3 %), dcIII (0,1-2,4 %), dcIV (1,4 %) e dcVII (0,4 %), das quais a componente dcII é amarela [21,22].

Note-se que, mediante o método de análise por HPLC, se consegue separar perfeitamente o ácido carmínico do ácido quermésico e dos ácidos lacaicos – principais substâncias cromogénicas existentes nos insectos das espécies *Kermes*

<sup>2</sup> A Tripla Aliança foi a última confederação de estados indígenas, situados no vale do México durante o período pós clássico mesoamericano, sendo formada pelos estados México-Tenochtitlan, Texcoco e Tlacopan.

<sup>3</sup> Antonio Neri (1576–1614) foi um padre italiano que se dedicou à alquimia e se notabilizou por ter publicado em 1612 um tratado sobre a arte do vidro - *L'arte vetraria distinta in libri sette* - o qual foi traduzido e publicado em várias línguas, designadamente: 1) inglês, em 1662, por Christopher Merret - médico inglês, sócio da *Royal Society*, que lhe adicionou diversas notas, quer da sua lavra, quer doutros autores; Merret dedicou-o a Robert Boyle, que lhe sugerira a tradução; 2) latim, traduzido da edição inglesa, em 1668; 3) alemão, em 1679, por Johann Kunckel - alquimista alemão que em 1678 conseguira preparar o fósforo independentemente de Hennig Brand, que o descobriu em 1669 e mantivera o processo em segredo [20]; 4) francês (traduzido da edição alemã), em 1752, por M. D\*\*\* (i. e., Paul-Henri Thiry, barão d'Holbach), obra esta que está dividida em duas partes, a primeira, compreendendo os sete livros de Antonio Neri, as notas de Merret sobre Neri e as observações de Kunckel sobre estes dois autores, e a segunda parte, da autoria de Kunckel, consistindo numa recolha de diversas operações relativas à arte do vidro.

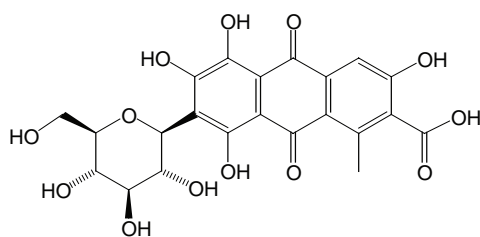


Figura 4 – Ácido carmínico

vermilio e *Kerria lacca*, respetivamente - o que permite diferenciar facilmente os corantes extraídos destes últimos insectos dos extraídos de insectos da espécie *Dactylopius coccus* e, por conseguinte, as lacas produzidas a partir deles. Mais difícil, porém, é estabelecer a diferença entre os corantes produzidos a partir da espécie *D. coccus* e os produzidos a partir das espécies *Porphyrophora polonica* e *Porphyrophora hamelii* e, por consequência, entre as respectivas lacas, sendo necessário para tal medir as percentagens das substâncias menores presentes nestes corantes (ácido quermésico, ácido flavo-quermésico e dcII), as quais parecem variar de espécie para espécie, sobretudo a da substância dcII, cujo valor se tem revelado mais alto em corantes de cochilhas da América do que em corantes de cochilhas da Arménia e da Polónia. Note-se, ainda, que a associação da espectrometria de massa à cromatografia líquida HPLC parece tornar a análise mais eficaz [23]. Além disso, a aplicação de métodos de análise multivariada à análise dos dados parece melhorar a eficácia da discriminação [24].

Vem a propósito referir que a análise por HPLC de corantes naturais em têxteis históricos, associada aos métodos complementares de análise atrás mencionados, na medida em que permite identificar as espécies de insectos (americanos ou doutras origens) utilizados na sua produção, poderá desempenhar um papel muito importante na determinação da proveniência e datação dos referidos têxteis [25, 26].

### 2.1.2 LACA DE BRASIL

Antes de Pedro Álvares Cabral ter descoberto o Brasil, terra a que deu o nome de Vera Cruz, já os indígenas extraíam um corante vermelho da madeira duma árvore, designada por ibira-pitanga ou orabutã, característica da Mata Atlântica, que se estendia por uma vastíssima área ao longo da linha do litoral desde o Rio Grande do Sul até ao Rio Grande do Norte, com o qual pintavam os seus corpos. Como essa madeira era semelhante à madeira de brasil (*Caesalpinia sappan*), importada da Ásia, os Portugueses chamaram-lhe pau-brasil.

Nos primeiros anos do século XVI, o pau-brasil foi a principal fonte de riqueza da Terra de Vera Cruz, oficialmente crismada Terra de Santa Cruz. Em 1506-07, a colheita atingia c. 20 mil quintais<sup>4</sup> ao ano, ou seja, c. 1175 t/ano, que se

vendiam com bons lucros por toda a Europa. Assim, aquela região identificou-se com a «terra do pau-brasil», nome que depressa se substituiu à terminologia oficial impondo o seu peso em adopção permanente [27]. Pelos finais da década de 1520, os Franceses começaram a percorrer as costas brasileiras, capturando quantos navios podiam. E em 1555 tentaram mesmo formar uma colónia – a França Antártica – estabelecendo-se na região da actual cidade do Rio de Janeiro, mas em 1560 acabaram por ser expulsos pelos Portugueses. Entretanto, foram explorando o pau-brasil e traficando continuamente com a Europa, tráfico esse que mantiveram durante bastante tempo. Entre 1630 e 1654, foi a vez dos Holandeses, que tinham ocupado o Nordeste brasileiro, se entregarem àquela exploração. O desbaste de pau-brasil, realizado durante mais de três séculos por Portugueses, Franceses, Holandeses, Brasileiros, e contrabandistas de origem espanhola e inglesa, atingiu tais proporções que, não fosse a descoberta dos corantes sintéticos na primeira metade do século XVIII, teria levado muito provavelmente à sua extinção. O pau-brasil é hoje em dia preservado, tendo sido declarado como árvore símbolo nacional. Foi classificada pelo naturalista francês Jean Baptiste Lamarck com o nome de *Caesalpinia echinata*.

Por seu turno, os Espanhóis procuraram desenvolver a exploração de uma outra árvore semelhante à de brasil, que abundava nas Caraíbas e na Península do Iucatão, actualmente dividida pelo México, Belize e Guatemala, à qual chamaram *palo de campeche*. No início da segunda metade do século XVI, o pau-de-campeche começou a ser exportado para Espanha em quantidades que, de acordo com dados oficiais, totalizaram entre 1569 e 1577 cerca de 300 mil quintais<sup>5</sup>, ou seja, cerca de 13800 t, o que dá uma média anual de 1725 t. Quase cem anos depois, começou igualmente a ser exportado do Belize pelos Ingleses, que em meados do século XVII aí se tinham estabelecido com o objectivo de poderem mais facilmente atacar os barcos espanhóis nas suas rotas para a Europa. Devido ao excessivo desbaste a que foi sujeito durante cerca de três séculos pelos Espanhóis e piratas ingleses, franceses e holandeses, o campeche é hoje considerado também uma árvore em perigo de extinção. Foi classificada por Lineus com o nome de *Haematoxylum campechianum*.

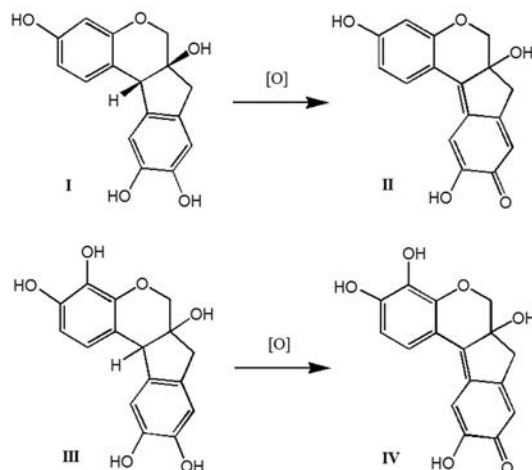
Note-se que, além do pau-brasil e do campeche, outras árvores de madeira vermelha foram exploradas no Novo Mundo, nomeadamente, do género *Caesalpinia* (p. ex., as espécies *C. brasiliensis* L. e *C. violacea* (Miller) Standley) e do género *Haematoxylum* (p. ex., a espécie *H. brasiletto* Karsten), as quais eram designadas no comércio, um tanto indiscriminadamente, por brasil, pau-brasil, pau-de-pernambuco, brasileto, pau-de-campeche, pau-de-tinta, madeira de Santa-Marta, pau-de-lima, etc., resultando daí que, para cada espécie, se encontram na literatura vários nomes.

A principal substância cromogénica existente nas espécies do género *Caesalpinia* e na espécie *H. brasiletto* é a brasi-

<sup>4</sup> Um quintal português, estabelecido pelo rei D. Manuel I em 1495, é equivalente a 58,7465 kg.

<sup>5</sup> Um quintal espanhol é equivalente a 46,0396 kg.

lina, enquanto na espécie *H. campechianum* é a hematoxilina. Estas duas substâncias foram isoladas por Chevreul, em 1808 e 1810, e as suas estruturas determinadas por Perkin e Robinson, em 1908 (Figura 5, I e III). Quando expostas ao ar e à luz oxidam-se, dando origem à brasilina e à hemateína, respectivamente, de tom vermelho carregado (Figura 5, II e IV). As referidas espécies contêm também outras substâncias, a maioria das quais incolores, sendo algumas susceptíveis de dar produtos amarelos [12].



**Figura 5** – Transformação da brasilina e da hematoxilina em brasilina e hemateína

Durante a Idade Média, a laca de brasil era preparada usando o corante extraído da madeira da espécie *Caesalpinia sappan*, importada da Índia [15]. Depois da primeira década do século XVI, com o advento das madeiras vermelhas americanas, passou também a ser preparada a partir do corante extraído destas novas madeiras, sobretudo do pau-brasil. E, uma vez que o preço deste era significativamente menor que o da *C. sappan*, cedo o pau-brasil se tornou a matéria-prima por excelência. Esta laca pode ser produzida com diversos tons, desde vermelho alaranjado a púrpura, dependendo da receita e da ordem de adição dos reagentes. A laca cor-de-rosa era vulgarmente conhecida pelo nome de *rosa* ou *rosecta*. Ela é sensível à luz, tendo sido por isso usada principalmente em trabalhos de iluminura.

Convém notar que, tal como no caso dos corantes produzidos a partir de insectos, a identificação das espécies de madeira utilizadas na produção de corantes encontrados em têxteis históricos poderá contribuir para a sua datação e determinação da proveniência. O primeiro passo nesse sentido foi dado por Nowik [28], que procurou caracterizar quimicamente os corantes extraídos de madeiras de diversas espécies, designadamente, *C. sappan*, *C. echinata*, *C. brasiliensis*, *C. violacea*, *C. bonduc*, *C. crista*, *H. brasiletto* e *H. campechianum*, usando o método de análise por HPLC. As conclusões a que chegou foram resumidamente as seguintes: i) a espécie de madeira com maior percentagem de brasilina é a *C. sappan*, seguindo-se por ordem decrescente a *H. brasiletto* (c. 2/3), a *C. echinata* (c. 1/3), a *C. brasiliensis* (c. 1/3) e a *C. violacea* (c. 1/4); ii) a espécie *C. crista* não contém brasilina e a *C. bonduc* possui apenas vestígios, contrariando a ideia de que elas teriam sido usa-

das na produção de corantes; iii) as espécies *C. brasiliensis* e *C. violacea*, cujos nomes eram considerados sinónimos (como designando uma mesma espécie botânica), parecem ter afinal composições diferentes; iv) nas condições experimentais adoptadas, é possível distinguir um corante extraído da madeira de *C. sappan* dos extraídos de outras espécies, ou seja, distinguir um corante extraído do brasil asiático de um outro extraído do brasil americano. No entanto, para que a datação de têxteis históricos tingidos com corantes extraídos de madeiras vermelhas e a determinação da sua proveniência possam ser solucionadas, mais estudos terão ainda de ser feitos, nomeadamente, o estudo da influência do processo de tingimento na composição do corante nas fibras e o estudo da sua degradação.

## AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Maria João Melo a leitura crítica do original e as suas sugestões para tornar mais claros alguns pormenores.

## REFERÊNCIAS

- [1] G. Vasari, *Vitte de' più eccellenti pittori, scultori e architettori italiani, da Cimabue insino a' tempi nostri*: publicado pela primeira vez em 1550 e ampliado em 1568.
- [2] A. T. Manetti, *The Life of Brunelleschi*, Penn State University Press, 1970.
- [3] L. B. Alberti, *Della Pittura e Della Statua*, Società Tipografica de' Classici Italiani, Milano, 1804.
- [4] 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).
- [5] M. Clarke, *Mediaeval Painters' Materials and Techniques: (the Montpellier Liber Diversarum Arcium)*, Archetype Publications Ltd, 2011.
- [6] E. Effmann, *Reviews in Conservation* 7 (2006) 17.
- [7] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* 62 (1996) 11.
- [8] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* 66 (1997) 17.
- [9] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* 82 (2001) 57.
- [10] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* 103 (2006) 33.
- [11] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* 104 (2007) 39.
- [12] (a) D. Cardon, *Le Monde des Teintures Naturelles*, Éditions Belin, Paris, 2003. (b) D. Cardon, *Natural Dyes. Sources, Tradition, Technology and Science*, Archetype Publications, London, 2007.
- [13] J. Seixas de Melo, M. J. Melo, A. Claro, *Química (Boletim da SPQ)* 101 (2006) 44.
- [14] M. J. Melo, em T. Bechtold & R. Mussak (Editores), *Handbook of Natural Colorants*, John Wiley & Sons, 2009, pp 3-20.
- [15] P. Roger, I. Villela-Petit, S. Vandroy, *Studies in Conservation* 48 (2003) 155.



- [16] J. Kirby, *Fatto d'Archimia – Los Pigmentos Artificiales en las Técnicas Pictóricas*, Ministerio de Educacion, Cultura y Deporte, Espana: Villena Artes Gráficas, 2012, pp. 157-170.
- [17] R. A. Donkin, *Trans. Am. Phil. Soc.* **67** (1977) 1.
- [18] J. Kirby, M. Spring, C. Higgitt, *National Gallery Technical Bulletin* **28** (2007) 69.
- [19] A. Neri, *Art de la verrerie de Neri, Merret et Kunckel*, Durand, Pissot, Paris, 1752, pp. 251-252.
- [20] J. Calado, *Haja luz! Uma história da química através de tudo*, IST Press, Lisboa, 2011, pp. 469-470.
- [21] J. Wouters, A. Verhecken, *Annales de la Société entomologique de France* **25** (1989) 393.
- [22] J. Wouters, A. Verhecken, *Studies in Conservation* **34** (1985) 189.
- [23] E. Rosenberg, *Anal. Bioanal. Chem.* **391** (2008) 33.
- [24] A. Serrano, M. Sousa, J. Hallett, J. A. Lopes, M. C. Oliveira, *Anal. Bioanal. Chem.* **401** (2011) 735.
- [25] E. Phipps, N. Shibayama, Tracing cochineal through the collection of the Metropolitan Museum, *12<sup>th</sup> Biennial Symposium of the Textile Society of America*, Lincoln, Nebraska, 2010.
- [26] J. Hallet, A. Serrano, A. Claro, R. Santos, *Textiles, Trade and Taste: Portugal and the World*, ARCHLAB Access report,
- [27] A. H. de Oliveira Marques, *História de Portugal*, Edições Ágora, Lisboa, 3<sup>a</sup>. Edição, 1973, p. 344.
- [28] W. Nowik, em J. Kirby (Editor), *Dyes in History and Archaeology 16/17*, Archetype Publications, London, 2001, pp. 129-144.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### A QUÍMICA DOS COGUMELOS VENENOSOS

A ingestão de cogumelos tóxicos constitui a causa mais comum de envenenamento acidental na Europa. A maior parte dos cogumelos responsáveis por esses casos pertence a um género que contém cerca de 600 espécies – o género *Amanita* –, algumas das quais se encontram entre as mais tóxicas do mundo. O género *Amanita* deverá ser responsável por aproximadamente 95% do total de casos de intoxicação, dos quais 75% conduzem a um desfecho fatal. Tal resultado é atribuído principalmente a duas espécies: a *Amanita phalloides* e a *Amanita virosa*.

A toxicidade das espécies de cogumelos do género *Amanita* é devida à presença de dois grupos de toxinas conhecidas como amatoxinas e falotoxinas, que correspondem a péptidos multicíclicos. A sua toxicidade é tal que basta a ingestão de apenas um cogumelo para matar um adulto. Após a ingestão de um cogumelo tóxico, em geral, decorrem entre seis a trinta horas até que os primeiros sintomas comecem a surgir. Normalmente, a vítima começa por sentir sintomas típicos de uma intoxicação alimentar tais como dor abdominal forte e diarreia, a que rapidamente se segue um período de recuperação aparente que dura cerca de um ou dois dias. No entanto, após esse período, o paciente tem uma recaída e o seu estado de saúde deteriora-se muito rapidamente, devido à insuficiência renal e hepática, podendo resultar na sua morte.

As falotoxinas menos tóxicas são responsáveis pelos primeiros sintomas gastrointestinais, mas são as amatoxinas as que causam a maior parte dos danos internos. Por exemplo, a  $\alpha$ -amanitina apresenta uma elevada especificidade para a enzima ARN polimerase II, no fígado. A inibição desta enzima impede a formação de ARN mensageiro (ARNm) pelo que a síntese de proteínas é interrompida, resultando na morte das células e em insuficiência hepática. Ao ser filtrada pelos rins, a toxina pode ser reabsorvida e entrar novamente na corrente sanguínea, re-circulando por todo o organismo, causando danos no fígado e nos rins de forma repetida.

Apesar de tudo, devido aos avanços nos tratamentos existentes, tem-se verificado ao longo dos anos uma diminuição significativa da taxa de mortalidade associada à intoxicação por cogumelos venenosos. Os tratamentos padrão envolvem, geralmente, a administração de grandes doses de penicilina e de vitamina C, bem como procedimentos para a manutenção das funções hepática e renal. Assim, o sangue pode ser sujeito a filtração por hemodiálise e, nos casos mais graves, o transplante hepático poderá constituir a única opção para um prognóstico razoável. Outra opção de tratamento consiste no uso de extracto de cardo mariano, uma planta que contém os flavonóides silimarina, silibina e silibinina, os quais inibem os efeitos das amatoxinas. Vários estudos demonstraram que estes flavonóides impedem a absorção das amatoxinas pelas células hepáticas e, como tal, protegem o tecido hepático do dano causado pelas toxinas.


(adaptado do artigo *Deadly mushroom chemistry*, disponível em <http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/03/chemistry-mushroom-fungus>)

**Marcelo Vaz Osório**  
(dcf20959@ff.up.pt)

# ChemistryViews

Presents top quality information from  **ChemPubSoc Europe**

an organization of 14 chemical societies in continental Europe, publishing world leading journals like *Chemistry – A European Journal*

Gateway to WILEY's unique chemistry program including *Angewandte Chemie*, the flagship journal of 

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Free to view magazine

 **ChemViews**  
Magazine of ChemPubSoc Europe 

Spot your favorite content at

[www.ChemistryViews.org](http://www.ChemistryViews.org)

 **WILEY-VCH**

 **ChemPubSoc Europe**