

A ARTE DE FAZER TINTAS DE ESCRITA MEDIEVAIS NO AL-ANDALUS O QUE NOS DIZEM AS FONTES ESCRITAS E O QUE NOS TRAZ A EVIDÊNCIA EXPERIMENTAL

Ana Luís¹, Paula Nabais¹, Rita Araújo¹, Márcia Vieira¹, Maria J. Melo¹, Rafael Javier Díaz^{1,2},
Ricardo Córdoba², Natércia Teixeira³, Lourdes Martín⁴

¹ LAQV-REQUIMTE e Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa, 2829-516 Monte da Caparica, Portugal; Instituto de Estudos Medievais, Universidade NOVA de Lisboa, Avenida de Berna 26-C, 1069-061, Lisboa, Portugal; mjm@fct.unl.pt

² Departamento de Ciencias de la Antigüedad y de la Edad Media. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Córdoba, Espanha;

³ LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, s/n, 4169-007 Porto, Portugal;

⁴ Centro de Inmuebles Obras e Infraestructuras, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH), Camino de los Descubrimientos, s/n. 41092 Sevilla, Espanha
a1318@fct.unl.pt

Resumo: Duas tintas negras de escrita, possivelmente usadas na idade média no território do Al-Andalus, foram reproduzidas seguindo as instruções do autor andaluz Muḥammad ibn Muḥammad ibn Idrīs ibn Qudāī al-Qalālūsī, na sua obra “Sobre as coisas que deve conhecer o escriba”, datada do séc. XIII. Foi possível obter tintas de um negro muito escuro e de boa aplicação em papel, que foram caracterizadas com grande detalhe a nível molecular. Os dados obtidos validam a qualidade das tintas de escrita reproduzidas, abrindo novas perspectivas para um estudo integral desta obra que contribuirá para o avanço no conhecimento da história da ciência e tecnologia do Al-Andalus.

Este estudo insere-se no projecto de investigação “Polifenóis em Arte: com química e biologia para uma conservação sustentável da herança cultural”, que visa estudar uma herança cultural ibérica de valor único, o códice medieval, promovendo uma sua conservação sustentável.

Palavras chave: Tintas de escrita ferrogálicas; Fontes técnicas medievais; Galotaninos; Reconstruções.

Summary: Using ingredients and methods appropriate to the thirteenth century, we have prepared two medieval iron-gall inks described in the technical treatise “The staff of the scribe” written by the Andalusian poet and civil servant Muḥammad ibn Muḥammad ibn Idrīs ibn Qudāī al-Qalālūsī, in the thirteenth century. The inks obtained were very dark and were fully characterized, at the molecular level, through a multi-analytical approach that combines high-performance liquid chromatography-DAD with Raman and Infrared spectroscopy. The data obtained was also compared with the results of a previous

publication on Iberian iron-gall inks. Overall, this study opens new perspectives for a systematic reproduction of the chemical processes to produce inks described in this unique technical source, “The staff of the scribe”; which will contribute to advance our knowledge on the science and technology in al-Andalus.

Keywords: Iron-gall inks; Medieval written sources; Gallotannins; Reconstructions

1. Introdução

Os manuscritos iluminados medievais são bens preciosos e insubstituíveis da nossa herança cultural. Estes tesouros, alguns quase milenares e todos mult centenários, podem estar em risco devido à sua degradação. Risco de perda do que os torna objectos únicos, a cor das suas iluminuras e a tinta usada na escrita (Melo 2016; Díaz Hidalgo 2018).

Para um melhor conhecimento e para uma preservação sustentável das tintas de escrita medievais, iniciámos em Junho de 2018 o projecto de investigação **Polifenóis em Arte: com química e biologia para uma conservação sustentável da herança cultural**. Neste projecto, caracterizamos com rigor as estruturas polifenólicas usadas nas tintas de escritas (tintas ferrogálicas), dando a conhecer o “saber fazer” medieval e a importância desse conhecimento para a salvaguarda sustentável do nosso património. Os sistemas modelo seleccionados para representar a complexidade das tintas históricas são usados no estudo dessas tintas de escrita e da sua transformação ao longo do tempo. Estas reconstruções de tintas históricas serão ainda utilizadas para testar novos tratamentos inovadores que respeitarão o ambiente e a saúde humana.

1.1. Metodologia de análise

O objectivo é desvendar a formulação completa de uma tinta medieval, que engloba o cromóforo, ligantes e aditivos vários. Estes componentes são necessários para que a tinta possa ser aplicada e tenha longevidade. Os métodos analíticos e o nosso *modus operandi* são resumidos na Parte experimental (secção 2.4). Dada a complexidade de uma tinta de escrita medieval, esta análise completa necessita de uma base de dados de referências tão semelhantes quanto possível ao original.

As nossas primeiras referências de tintas de escrita medievais validadas como compostos-modelo foram preparadas seguindo receitas para tintas de escrita ibéricas, descritas em manuscritos datados entre os séculos XV e XVII (Díaz Hidalgo 2018). Do reino de Portugal foi estudada uma única receita datada de 1464 (Santos 1994), a sua relevância deve-se ao facto de ser a mais antiga conservada em Portugal (íntegra a Chancelaria do Arcebispado de Braga, caixa 31¹). Do reino de Castela foram seleccionadas e reproduzidas quatro; a primeira, em termos cronológicos, integra o manuscrito H-490 da Faculdade de Medicina da Universidade de Montpellier, datado entre 1469-1480 (Córdoba 2005). A segunda foi escrita numa folha solta encontrada no Arquivo Histórico Provincial de Córdoba, Secção de Protocolos, datada de 1474 (Rodríguez 2002). A terceira integra um dos mais importantes tratados técnicos hispânicos, até à data publicados, *Libro de los Oficios* do Mosteiro de Santa Maria de Guadalupe (Kroustallis 2007), do séc. XV. Termina este arco cronológico, uma das receitas do códice composto pelo revisor de livros Juan Vázquez del Mármol (Criado 2013), séc. XVI-XVII.

O nosso ponto forte, em relação a outras abordagens ao estudo de textos técnicos medievais, é precisamente o cunho de «mãos-na-massa» da experimentação, acompanhada por uma caracterização

¹ Publicada pela primeira vez por P^c Avelino J. da Costa, Álbum de *Paleografia e Diplomáticas Portuguesas*, 4^aed., Coimbra, 1983, gravura 129.

completa a nível molecular das tintas obtidas. Deste modo, devidamente racionalizados pela química e usando metodologias análogas às da arqueologia experimental, o saber fazer tintas medievais renasce no laboratório. A reprodução do processo medieval é aferida comparando as tintas obtidas com as encontradas em manuscritos medievais, tanto a nível molecular como macroscópico. Para que esta comparação tenha significado, é necessário que a caracterização molecular atinja um grande nível de profundidade. Quando concluímos que, a nível molecular, morfologicamente e analisando a sua cor, reproduzimos uma tinta de escrita medieval, designamo-la como uma reconstrução, integrando-a na nossa base de dados, tanto na sua forma material como na forma de espectros e outros dados necessários à sua caracterização molecular.

1.2. Um novo paradigma para descrever o cromóforo de uma tinta ferrogálhica

Os ingredientes essenciais numa tinta ferrogálhica são um extracto de galhas, um sal de ferro e um polissacarídeo como a goma arábica, Figura 1. O extracto de galhas é rico em taninos (mais concretamente galhotaninos) que complexam com o ião ferro, produzindo os cromóforos que dão a cor negra à tinta, e que poderão ser mais ou menos solúveis em água. A adição de uma goma tem a dupla função de permitir que os cromóforos não precipitem e se mantenham dispersos em solução, e também a de dar brilho e protecção à tinta depois de escrita (como meio ligante).



Figura 1: Ingredientes base e passos fundamentais na preparação de uma tinta de escrita ferrogálhica.

A equipa interdisciplinar liderada por Maria João Melo e Natércia Teixeira, em que colaboram os historiadores da ciência medieval, Ricardo Córdoba e Rafael Javier Díaz, mostrou que a cor numa tinta ferrogálhica não deverá ter origem apenas no complexo de ácido gálhico com um ião ferro (Kolar e Strlič 2006; Ponce 2016), que tem sido o composto modelo usado no estudo da degradação de uma tinta ferrogálhica. Propõe-se que o cromóforo principal de uma tinta medieval ferrogálhica seja representado por um modelo do tipo ião Fe(III) com galhotaninos (ésteres de poligalhoilglucose) (Díaz Hidalgo 2018; Neevel 2006), Figura A1 do Anexo 1. Esta diferença de modelos é importante, pois as moléculas base apresentam uma reactividade química diferente (ao envelhecimento e às possíveis intervenções de restauro).

Na publicação de Díaz Hidalgo *et al.*, a caracterização molecular das tintas por espectroscopia de Raman e de infravermelho foi levada a cabo por comparação com compostos de referências mais simples, obtidos por precipitação de diferentes polifenóis (ácido tânico, gálhico e elágico, bem como di- e pentagalhoilglucose) com sulfato de ferro (Díaz Hidalgo 2018). Os seus espectros Raman e de infravermelho indicaram que a tinta à base de um complexo de ferro- pentagalhoil representa melhor as tintas medievais.

Para além disso, através da quantificação de ácido gálhico nos extractos das galhas (*Quercus infectoria*), por HPLC-DAD e HPLC-ESI-MS, concluiu-se que este é um composto minoritário na maioria dos extractos de galhas preparados seguindo as receitas ibéricas. Estes extratos são caracterizados por padrões cromatográficos complexos, onde os componentes maioritários são os galhotaninos, o que está de acordo

com os resultados das espectroscopias Raman e infravermelho e ainda com estudos recentes sobre o couro (Díaz Hidalgo 2018; Falcão 2013). De facto, os estudos dos taninos usados na transformação de peles de animais em couro (Falcão 2013), mostraram que os espectros de infravermelho exibem a impressão digital de um galhotanino.

A fase seguinte da nossa investigação, pretende alargar este estudo a um maior número de receitas medievais, provenientes de diferentes origens geográficas. Iniciaremos esta fase, com o estudo de receitas do mundo árabe no Al Andalus (Fani 2013).

1.3. Tintas de escrita árabes no Al-Andalus

Enquadrada no projecto **Polifenóis em Arte**, nesta apresentação descreveremos a nossa experimentação arqueológica de tintas ferrogálicas árabes, a partir da reprodução e caracterização de duas tintas modelo árabes, descritas por um autor andaluz, Muḥammad ibn Muḥammad ibn Idrīs ibn Qudā'ī al-Qalalūsī, na sua obra *Tuḥaf al-ḥawāṣṣ fī ṭuraf al-ḥawāṣṣ* (“Sobre as coisas que deve conhecer o escriba”²), séc. XIII. Estas tintas de escrita árabes são comparadas com os modelos de tintas de escrita ibéricas por nós anteriormente estudados, assim como com as usadas num manuscrito islâmico, possivelmente produzido no Al-Andalus, *Biografia do Profeta* datada de 1468 (Vieira 2019).

O autor da obra “Sobre as coisas que deve conhecer o escriba” nascido em Estepona, a sudoeste de Malaga, em 1210, faleceu praticamente centenário em 1308; sendo reconhecido pelos seus pares como uma autoridade em língua árabe, e diz-nos ter composto o seu livro para a biblioteca de Abū 'Abd Allāh Muḥammad ibn al-Ḥakīm al-Laḥmī al-Rundī (1261-1308), kātīb na corte do reino de Granada (Fani 2013; p133).

Sara Fani baseia-se na edição editada em árabe por Ḥusām Aḥmad Muḥṭār al-'Abbādī, que estuda os dois manuscritos conhecidos, um em Rabat e outro em Paris, tomando como referência o conservado na Bibliothéque nationale de France (Fani 2013; p133).

Para esta apresentação, centrámo-nos no capítulo dedicado à preparação de tintas de escrita, tendo seleccionado duas receitas representativas de uma das tipologias de tintas descritas; esta tipologia usa como fonte de taninos as nozes de galha, podendo ser comparadas com as que anteriormente estudamos baseadas em fontes ibéricas (Anexos 2 e 3).

2. Parte Experimental

2.1. Descrição das receitas

[Q I.8] Midād obtido por maceração

Toma uma parte de vitriolo verde e adiciona-lhe cinco partes de água, num recipiente sem qualquer gordura. Toma nozes de galha verdes e ácidas, sem furos: mói e coloca num outro recipiente com 5 partes de água. Toma, também finalmente, goma arábica limpa de impurezas em quantidade igual ao total [dos outros ingredientes] e, adiciona-lhe água em quantidade igual ao total da água [usada com os outros ingredientes], tudo num outro recipiente. Deixa em repouso por 4 dias na estação fria e 2 dias na estação quente: as nozes de galha transferirão abundantemente para a água o seu agente “tanante” e então as filtrarás através de um pedaço de tecido de trama fina, para um recipiente sem vestígios de unto. Neste ponto, verte dentro o vitriolo, mas com delicadeza, para que o líquido não turve e o particulato não se disperse; enfim, verte também para dentro a água gomada. Deixa todos os ingredientes em repouso por 2 dias.

² A proposta de título de Sara Fani, na sua tese de doutoramento, é “I doni dei colti sulle curiosità delle sostanze” (Fani 2013; p13); optámos por usar a frase em que o autor descreve qual o objectivo da obra.

Manuseia o recipiente delicadamente, tomando a parte coagulada e filtrando todo o sedimento. Este último poderás colocar num recipiente que contenha goma, adicionando-lhe uma quantidade suficiente de água. Da filtração deste preparado, poderás assim obter uma outra tinta de escrita, a partir do sedimento [da primeira tinta]. Esta é uma tinta de escrita boa e eficaz, já que escreve sobre papel e pergaminho e é de um negro brilhante.

A versão em italiano de ambas as receitas pode ser consultada no Apêndice 2; o glossário com a discussão das unidades de medida usadas nas receitas, da autoria de Sara Fani (Fani 2013; pp 197-236), pode ser consultado no Apêndice 3.

[Q I.9] – *Um outro midād obtido por decoção*

Toma-se uma ūqiyya e um quarto de noz de galha, que se tritura finamente num almofariz; verte-se sobre ela um *ratl* de água doce e deixa-se repousar um dia e uma noite. Depois, toma-se uma ūqiyya de vitriolo, desfaz-se no almofariz e verte-se-lhe sobre o macerado de noz de galha já descrito, o suficiente para o cobrir, deixando-se em repouso por um dia e uma noite até que a água se tinja de vermelho. Neste ponto, colocam-se a cozer as nozes de galha, a fogo lento até que se evapore um terço, filtra-se através de um pedaço de tecido, adiciona-se a goma ao líquido filtrado num recipiente limpo e mistura-se; adiciona a este preparado o que te agradar [de goma arábica] até que te satisfaça a sua tonalidade.

2.2. O manuscrito e método de análise

O manuscrito estudado, no que diz respeito à tinta negra de escrita, intitula-se *Biografia do Profeta*, sendo uma cópia da obra de Cadílyad de Ceuta (1083-1149) produzida em Ceuta e datada de 1468, pertencente à Fundação Katì. A datação, local de produção e tipologia foram atribuídas pelo atual proprietário, Ismael Diadié Haïdara. O manuscrito encontra-se em formato de códice, constituído por 229 fólios em papel de fabrico manual, escrito em negro, azul, vermelho e dourado e com duas iluminuras elaboradas no fólio 1 e decoração floral pontual ao longo do texto em todos os fólios.

No presente estudo foram analisados 3 fólios (fols. 1, 4 e 107). Os dados elementares (obtidos por microespectrometria por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias) da tinta de escrita foram adquiridos *in situ*, em três áreas diferentes por folio e em três pontos por área de análise. Nas análises por microscopia Raman foram realizados *in situ*: cinco pontos de análise no fólio 1 e dois pontos de análise no fólio 4r. Neste último folio foi retirada uma micro-amostra da tinta de escrita do topo do fólio, Figura 5, analisada por Microespectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier e microscopia Raman.

2.3. Materiais e métodos

2.3.1. Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico, excepto as nozes de galha "*Quercus infectoria*" e a goma-arábica em grão da *Acacia senegal* que são provenientes da Kremer Pigmente. Para as separações cromatográficas, foram utilizados solventes de grau espectroscópico ou equivalente; a água foi sempre de grau de pureza Millipore. Como referências para estas separações, foram preparadas soluções 2×10^{-3} M de ácido gálico e pentagalhoilglucose (dissolvidos em água, num banho de ultrassons, a 40°C). A pentagalhoilglucose foi obtida por separação cromatográfica a partir de uma hidrólise de uma solução de ácido tânico: dissolveram-se 5g de ácido tânico em 100mL de solução (70% MeOH em tampão acetato a 0,1M, pH=5), a 65°C durante 15h, com uso de um condensador. Ao fim deste tempo, ajustou-se o pH a 6 com NaOH; de seguida, evaporou-se o MeOH, adicionando água para manter o mesmo volume; extraiu-se três vezes com éter dietílico e três vezes com AcOEt, deixou-se evaporar e adicionou-se água para manter o volume. Centrifugou-se a suspensão resultante e redissolveu-se o precipitado, aquecendo a 2% de MeOH. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente a fim de a pentagalhoil glucose precipitar. Este

último foi recolhido por centrifugação e lavado duas vezes com 2% de MeOH gelado e duas vezes com água destilada gelada. Por fim, foi liofilizado.

2.3.2. Preparação de reconstruções históricas de tintas de escrita

As tintas foram preparadas seguindo as receitas árabes medievais previamente mencionadas (Q.I8 e Q.I9), ver Tabela 1:

Receita Q.I8: foram preparadas separadamente as seguintes soluções: (a) a 4g de nozes de galha de Aleppo, com tamanhos semelhantes e sem orifícios, previamente moídas numa placa e pedra de pórfiro, foram adicionados 20 mL de água; (b) 4g de FeSO₄ foram dissolvidos em 20 mL de água; (c) dissolveram-se 8g de goma arábica em 40 mL de água. Após quatro dias de repouso, a solução do FeSO₄ foi adicionada ao extrato de galhas, previamente filtradas com papel de filtro. Seguidamente, adicionou-se a solução de goma arábica ao preparado anterior e deixou-se repousar durante 2 dias. Ao fim deste tempo, dividiu-se a tinta em duas partes e filtrou-se apenas uma delas.

Receita Q.I9: a 4g de nozes de galha de Aleppo, com tamanhos semelhantes e sem orifícios, previamente moídas numa placa e pedra de pórfiro, foram adicionados 50 mL de água e deixou-se repousar um dia e uma noite. Ao fim deste tempo, adicionou-se 3,3g de FeSO₄ e deixou-se repousar novamente um dia e uma noite. Seguidamente, aqueceu-se a solução até evaporar 1/3; e, por fim, filtrou-se a solução com papel de filtro, e adicionou-se uma solução de goma arábica (2 g ou 4g em 25mL de água).

As reconstruções das tintas foram aplicadas em papel de filtro com recurso a uma micropipeta (40µL por 2 cm²), para serem analisadas por espectroscopia de Raman e em lâminas de vidro para serem analisadas por espectroscopia de infravermelho. Para a medição de cor, as tintas foram aplicadas em papel de filtro com pincel e analisadas três vezes cada para garantir a reprodutibilidade das mesmas.

Tabela 1: Ingredientes e passos principais na produção de tintas ferro-gállicas do Al-Andaluz (séc. XIII) comparadas com a tinta ibérica *Braga* (Díaz Hidalgo 2018).

	 Água	 Outro	 Galhas	 FeSO ₄ *	 Goma arábica	 Extração	pH L*a*b*
<i>Braga</i> [§]	33 mL	16,6mL vinagre de vinho	3,12g	12,5g FeSO ₄	1,56g	Ferver até o volume reduzir para 2/3.	1,5 19,52; 0,84; - 3,94
<i>Al-Andalus</i> Q.I8 [§]	50 mL [#]	-	2,5 g	2,5 g FeSO ₄	8 g	2 a 4 dias à temp. amb.; filtrar	2,6 23,7; 0,30; - 1,13
<i>Al-Andalus</i> Q.I9 [§]	50 mL	-	4,1g	3,3g	2 a 4 g	24 dias à t.a...; Ferver, após adição do vitriolo, até reduzir para 2/3; filtrar	2,5 18,10; 0,86; - 1,93

*Vitriolo / sulfato de ferro com graus diversos de hidratação

[§]*Braga* designa a cidade onde se encontra o arquivo onde está preservada a fonte de onde se reproduziu a receita. No caso das receitas do mestre andaluz Abū Bakr Muḥammad al-Qalalūsī, como foram usadas duas cópias preservadas em diferentes localidades, optámos pela origem geográfica do autor, a que se adicionou o número do procedimento atribuído por Sara Fani, na sua tese de doutoramento (Fani 2013)

[#]Volume final; cada ingrediente é dissolvido em separado (ver parte experimental para mais detalhes)

2.4. Equipamentos

A análise da tinta inicia-se com uma observação minuciosa por microscopia óptica (microscópio estereoscópio), ampliando de 10x a 80x; esta permite discernir o seu estado de conservação (se existe perda de adesão ao suporte da camada pictórica, alteração da cor, etc)

Dada a complexidade e valor dos manuscritos medievais, a maioria dos equipamentos estão acoplados a um microscópio como o microespectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (microFTIR) e a microscopia Raman (microRaman); estas permitem a análise de áreas com elevada resolução espacial, ao nível do micrómetro, sendo este mil vezes mais pequeno que 1 milímetro.

Para a análise das tintas de escrita, a análise elementar por microespectrometria de fluorescência de raio-X dispersiva de energias (microXRF) é complementada pela caracterização molecular. Na primeira fase, os elementos são detectados, e semi-quantificados. Numa segunda fase, as tintas são caracterizadas a nível molecular combinando as espectroscopias de microRaman, microFTIR, espectroscopia de reflectância por fibras óptica (FORS) no UV-VIS e/ou colorimetria. Os espectros obtidos são analisados, por comparação com uma base de dados de referências.

De facto, a criação sistemática de uma base de dados de ligantes e tintas medievais foi fundamental para o avanço no conhecimento deste património, contribuindo decisivamente para um correcto diagnóstico do seu estado de degradação.

Finalmente, as análises em profundidade são levadas a cabo em micro-mostras, previamente recolhidas sob o microscópio com o auxílio de instrumentos para corte microscópico. A dimensão destas micro-amostras situa-se entre os 5-30 micrómetros, sendo assim invisíveis a olho nu; necessitando de ser cuidadosamente guardadas e documentadas (fotos de microcópico de onde foram recolhida com diversas ampliações). Estas são, normalmente, estudadas por microFTIR que permite não só a caracterização do meio ligante, como também obter as proporções em que encontram ligantes aditivos como cargas, e os pigmentos quando apresentam sinal no infravermelho.

As especificações dos aparelhos e as condições de aquisição são de seguida descritas;

2.4.1 Micro-amostragem

A micro-amostragem de áreas representativas foi realizada com recurso a um microcinzel da Ted Pella microttols sob o microscópio Leica KL 1500 LCD (7.1x a 115x de ampliação), equipado com uma câmara digital Leica Digilux, com uma iluminação externa por fibras óticas. As micro-amostras apresentam um diâmetro de 20-100 μm e um peso inferior a 0,1 μg .

2.4.2. Micro-Fluorescência de raios-X dispersiva de energias (microEDXRF)

Os dados obtidos foram analisados com recurso a um espectrómetro ArtTAX Pro24 (Intax GmbH), equipado com um feixe de raios-X de molibdénio (Mo) de baixa potência, com uma resolução espacial de 70 μm de diâmetro e um detetor de X-Flash refrigerado pelo efeito Peltier (Sidrift), sustentado por um braço móvel (proporcionando uma maior liberdade na escolha da área de análise). A precisão da posição do feixe incidente na amostra é conseguida por três feixes que atravessam os díodos controlados por uma câmara CCD integrada; os raios-X característicos emitidos pela amostra (a 40°) são detectados por detector de silício eletro-termicamente arrefecido com uma resolução de 160eV a Mn-K α . Este aparelho permite uma análise multi-elementar num intervalo desde o elemento Mg (magnésio, número atómico 12) a U (urânio, número atómico 92). As condições experimentais utilizadas foram: 40kV de voltagem, 300 μA de intensidade, um tempo de acumulação de 120s, sob um fluxo de gás de hélio. Os padrões Si, Mn, Cu e Pb foram utilizados como padrões de calibração no início e no final de cada aquisição de dados. Foram analisados três pontos por área para cada cor e as áreas de análise foram cuidadosamente escolhidas de modo a evitar a presença de tinta no verso.

2.4.3. *Micro-espectroscopia Raman (microRaman)*

A microscopia Raman foi realizada com recurso a um espectrómetro LabRaman 300 Jobin Yvon, equipado com três lasers: HeNe com uma linha de excitação de 632.8 nm (17 mW), um laser de estado sólido com linha de excitação de 532 nm (50mW), e um laser de díodos com excitação a 785 nm (100mW). O laser foi focado com objetivas Olympus de 50x ou 100x. A potência do laser na amostra foi adaptada com filtros de densidade neutra (densidades óticas 0,3, 0,6, 1 e 2). A potência do laser na superfície da amostra era entre 50% a 1% da potência total do laser escolhido.

2.4.4. *Micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (microFTIR)*

As análises por infravermelho foram realizadas com recurso a um espectrómetro Nicolet Nexus acoplado a um microscópio Continuum (objetiva de 15x) com um detetor MCT-A arrefecido por azoto líquido. Os espectros foram recolhidos em transmissão, em áreas de 50-50 μm^2 , com uma resolução de 8 cm^{-1} e 128 ou 256 varrimentos; as amostras foram previamente comprimidas numa célula de diamante Thermo. A absorção do CO_2 a cerca de 2400-2300 cm^{-1} foi removida em todos os espectros de infravermelho adquiridos de 4000 a 650 cm^{-1} . Para uma maior consistência dos resultados, foi adquirido mais de um espectro em vários pontos de cada amostra.

2.4.5. *Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC)*

As análises de cromatografia líquida de alta resolução foram realizadas num sistema de HPLC-DAD analítico Thermo Electron Finnigan™ Surveyor®, com uma bomba Thermo Electron Finnigan™ Surveyor® LC Pump, um Autosampler e um Detector PDA. Foi utilizada uma coluna analítica de fase reversa RP18 (Nucleosil C18, 250 x 4.6 mm, 300 Å, 5 μm). As amostras foram injectadas na coluna através de um injector Rheodyne com um loop de 25 μL . O gradiente de eluição foi aplicado com um fluxo de 1.7 mL/min, sendo composto por A: metanol, e B: água ácida (0.3%, v/v ácido perclórico).

2.4.6. *Colorimetria*

Foram realizadas medições colorimétricas nas referências e casos de estudo que permitiram comparar os valores de L^* , a^* e b^* e verificar a semelhança entre ambas. Realizaram-se três medições em cada zona, com um colorímetro calibrado DataColor® com iluminante D65/1028. Foram calculados os valores médios (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) com o respetivo desvio padrão.

3. Resultados

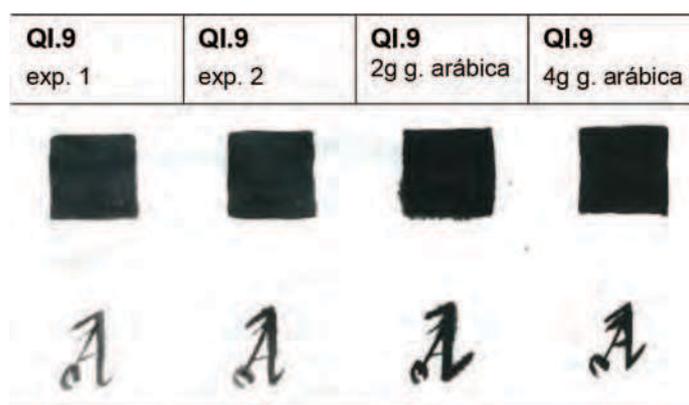
3.1. *Análise comparativa das receitas*

Na primeira receita (QI.8), os ingredientes principais (galhas, sulfato de ferro e goma arábica) são preparados em soluções aquosas, em separado; a extracção é feita à temperatura ambiente e o extrato de nozes de galha é filtrado antes de que lhe sejam adicionados o sulfato de ferro e a goma. São menos claros os passos finais em que, aparentemente, se preparam duas tintas, a partir do sedimento da primeira tinta, deixada a repousar durante dois dias; uma a partir do precipitado e outra do que ficou disperso em solução. Nas nossas experiências não observámos a formação deste precipitado (sedimento como é descrito na receita). No entanto, testámos filtrar após a formação da tinta e comparámos a tinta final filtrada e não filtrada, tendo-se verificado ser mais eficaz escrever com a tinta filtrada; por isso, os valores que apresentamos são para a tinta QI.8 filtrada após a formação da cor negra, Tabela 2.

Na segunda receita (QI.9), extrai-se em dois momentos da noz de galha (de cada vez, um dia e uma noite, à temperatura ambiente), no segundo momento, na presença de sulfato de ferro; após aquecer até reduzir o volume a 2/3, filtra-se e adiciona-se a goma. Nesta receita não é claro quais os ingredientes que

se podem adicionar a gosto, no passo final, para obter uma tonalidade que satisfaça plenamente. Tanto poderia ser mais sulfato de ferro ou goma arábica como outro ingrediente não referido no procedimento. A nossa leitura é que seria a goma arábica, o ingrediente a acrescentar a gosto. As nossas experiências mostraram que as proporções de extracto de galha e sulfato de ferro permitem obter uma cor de tonalidade preta intensa, e que a quantidade de goma arábica poderia variar de metade para igual quantidade do peso das galhas, Tabelas 1 e 2. Esta variação está relacionada com o tipo de papel em que é aplicada a tinta de escrita (a quantidade certa permite um traço preciso; em falta, a tinta esborratada); assim, o escriba poderia adaptar a quantidade de goma arábica ao tipo de papel em uso.

Tabela 2: Foto das aplicações da tinta negra de escrita QI.9, em papel de filtro



Os extractos de noz de galha mostram um padrão de galhotaninos semelhante ao que obtivemos para as tintas Ibérica, e no Anexo 1 comparam-se com o extracto representativo para a tinta *Braga*.

No geral, as duas receitas funcionam bem, permitindo reproduzir tintas de escrita com uma boa cor, como de seguida se discutirá com mais detalhes. Na primeira, a extracção não se faz com aquecimento e na segunda sim, até redução do volume a 2/3. O pH final da tinta é de cerca de 2,7 para a primeira e de 2,5 para a segunda, um dos melhores valores de pH que obtivemos nas nossas reproduções (em termos de perspectiva de durabilidade da tinta e do seu efeito no papel onde é aplicada).

3.2. A cor das tintas e o seu pH

A tinta mais negra foi a obtida usando a receita QI.9, sendo os valores obtidos independentes da quantidade de goma arábica adicionada; assim os valores das coordenadas colorimétrica para o negro, ($L^*=18,10$), para a componente no vermelho ($a^*=0,86$) e no azul ($b^*=-1,93$) comparam muito bem com o valor da tinta ibérica *Braga*, a mais escura de todas as reproduções ibéricas (Díaz Hidalgo 2018), Tabela

1. Os valores de a^* e b^* perto do zero, indicam que a cor da tinta é dada praticamente pelo seu tom negro. A tinta QI.8 é também ela bastante escura, com um valor de $L^*=23,7$, e de novo valores de a^* e b^* próximos do 0, Tabela 1.

Ambas as tintas apresentaram valores de pH perto de 2,7 quando da formação da cor negra, um valor de pH ácido, mas mais elevado do que foi observado nas reproduções das tintas ibéricas (Díaz Hidalgo 2018). A análise elementar, por fluorescência de raios X, mostra que as tintas de escrita apresentam níveis de ferro de acordo com os obtidos em reconstruções de tintas ferrogálicas bem como em originais históricos.

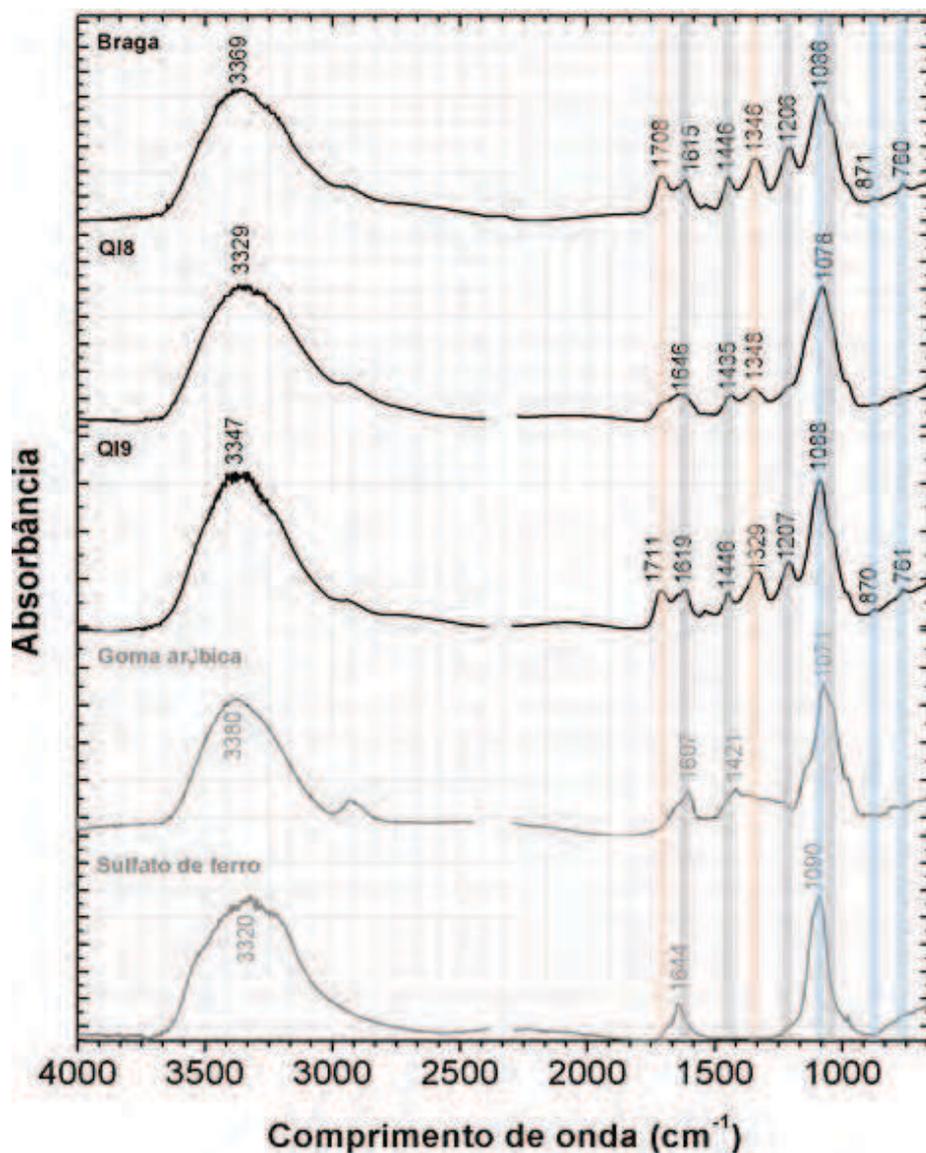


Figura 2: Espectros de infravermelho das tintas *Al-Andalus* QI.8 e QI.9 comparadas com uma tinta medieval portuguesa, *Braga*, e com referências de goma arábica e sulfato de ferro.

3.3. Os componentes de uma tinta medieval produzida no *Al-Andalus*

A presença de galhotaninos na tinta de escrita QI.9 é inequivocamente mostrada através do seu espectro de infravermelho, mais precisamente pela presença da banda de distensão do grupo éster a 1711 cm^{-1} , e pelas bandas distintas dos galhotaninos a cerca de 1086 cm^{-1} , 871 cm^{-1} e 760 cm^{-1} (Díaz Hidalgo 2018; Falcão 2013), Figura 2. O espectro de infravermelho da tinta de escrita QI.8 encontra-se menos definido, não sendo possível de forma tão clara identificar as bandas características dos galhotaninos. Essa informação pode ser confirmada pela impressão molecular obtida por microscopia Raman, Figura 3 (Díaz Hidalgo 2018). Os espectros de infravermelho poderão ainda trazer indicações sobre a presença de sulfato de ferro (quando é ingrediente em excesso na formulação) e da goma arábica; para poder fazer esta análise, e dado que as bandas principais destes compostos se sobrepõe na janela de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, teria de ser feito um processamento dos espectros, que não foi levado a cabo neste trabalho.

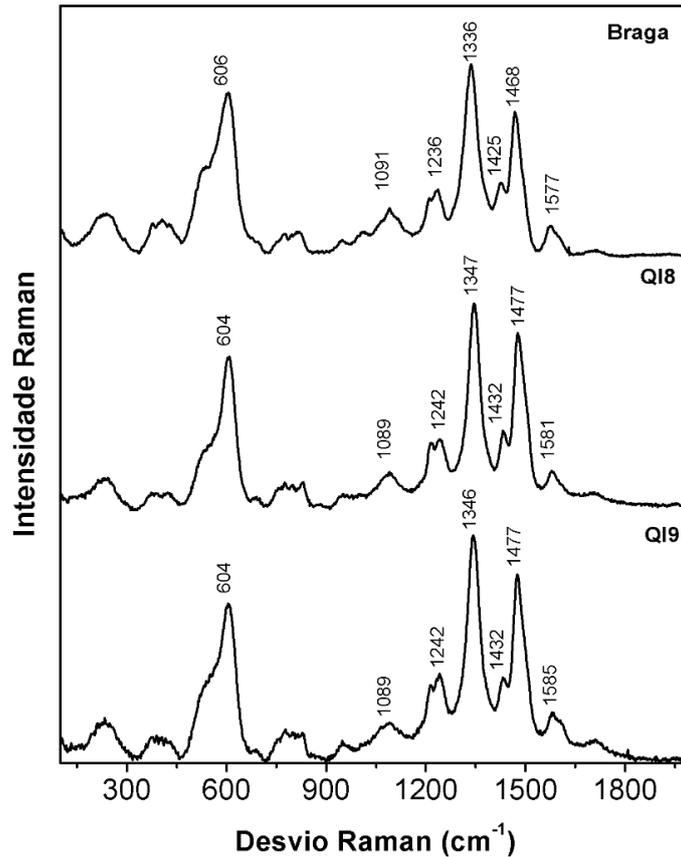


Figura 3: Espectros Raman para as tintas *Al-Andalus QI.8* e *QI.9* comparadas com uma tinta medieval portuguesa, a reconstrução *Braga*.

3.4. Comparando com as tintas de escrita de um manuscrito islâmico, *Biografia do Profeta* (1468)

Como prova de conceito, aplicamos a metodologia seguida para a caracterização das reconstruções de tintas de escrita do Al-Andalus, ao estudo da tinta negra de escrita de um manuscrito islâmico produzido no ambiente cultural do Al-Andalus, *Biografia do Profeta* datado de 1468, Figura 4.



Figura 4: Detalhes das tintas negras de escrita estudadas, fôlio 4 do manuscrito *Biografia do Profeta*

A leitura do espectro de infravermelho mostra a presença de oxalatos, que a mais recente literatura indica serem produtos de degradação do ligante; indica também a presença de sulfato de ferro, e de um ligante polissacarídeo, Figura 5. A elevada concentração de produtos de degradação explica a elevada fluorescência observada no espectro de Raman, ainda que nele seja possível detectar as principais bandas de uma tinta ferrogálica, Figura 5.

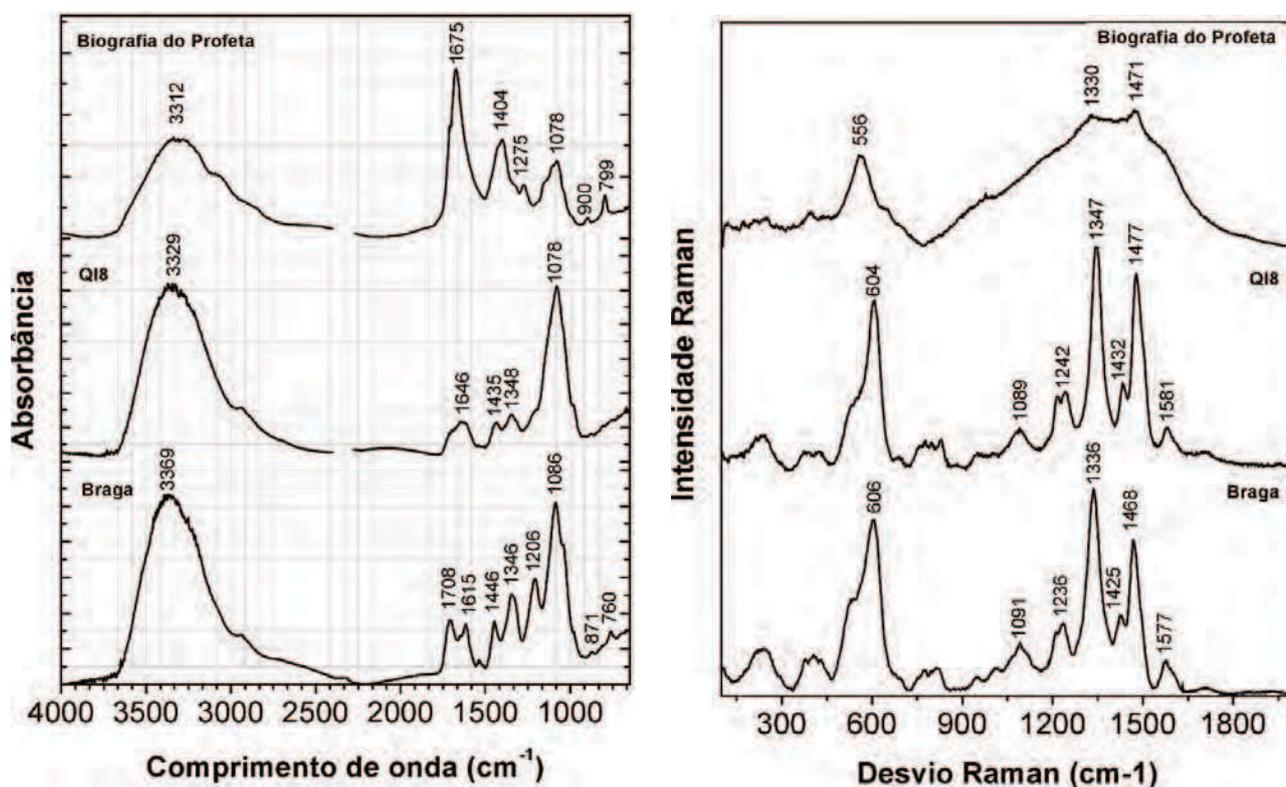


Figura 5: Espectros de infravermelho (esquerda) e de Raman (direita) para a tinta negra de escrita da *Biografia do Profeta*, fôlio 4, comparada com a reprodução *Al-Andalus QI.8* e a tinta medieval portuguesa, *Braga*.

4. Conclusões

Neste trabalho reproduzimos duas receitas de tintas negras de escrita descritas pelo autor andaluz Muḥammad ibn Muḥammad ibn Idrīs ibn Qudāī al-Qalālūsī, na sua obra “Sobre as coisas que deve conhecer o escriba” escrita no séc. XIII. Foi possível obter tintas muito negras e de boa aplicação, mostrando que estas receitas são preciosos testemunhos da arte do escriba no Al-Andaluz. A tinta mais escura, que designamos de QI.9, a nível molecular e de cor, compara-se muito bem à tinta ibérica *Braga*. De destacar, em particular, os perfis cromatográficos, praticamente idênticos, da fracção de polifenóis que complexarão com o ião ferro. Os espectros de infravermelho provam a presença de complexos de ferro com galhotaninos.

No futuro, planeamos continuar o estudo das tintas descritas neste interessante tratado e preparar uma edição comentada do mesmo, como o levado a cabo para a obra “O livro de como se fazem as cores das tintas todas”, que testemunha uma tradição de saber fazer as cores “com que possas iluminar ou pintar ou escrever” que remonta, pelo menos, ao século XIII. Este saber fazer foi, cuidadosamente, preservado na língua portuguesa, escrita em caracteres hebraicos, numa coletânea de textos, Ms. Parma 1959 (Melo 2018). Estas reproduções incluirão tintas de escrita negras mistas de carbono e apenas de carbono (Zerdoun-Bat Yehounda 2003; Azevedo 1994).

5. Referências

- Santos MJA. (1994). *Da Visigótica à Carolina a escrita em Portugal de 882-1172: Aspectos Técnicos e Culturais*. Doctoral dissertation Coimbra: Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra. p. 303-8.
- Criado Vega MT. (2013). *Tratados y recetarios de técnica industrial en la España medieval. La Corona de Castilla, siglos XV - XVI*. Córdoba: Universidad de Córdoba: Servicio de Publicaciones.
- Córdoba R. (2005). Un recetario técnico castellano del siglo XV: el manuscrito H490 de la Facultad de Medicina de Montpellier. *En la España medieval*, 28:7-48.
- Fani S. (2013). *Le arti del libro secondo le fonti arabe originali. I ricettari arabi per la fabbricazione di inchiostri (sec.IX-XIII): loro importanza per una corretta valutazione e conservazione del patrimonio manoscritto*. Doctoral dissertation Naples: Università Degli Studi di Napoli “L’Orientale”.
- Falcão L, Araújo MEM. (2013). Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage*,14:499–508. DOI: 10.1016/j.culher.2012.11.003
- Hidalgo RJD, Córdoba R, Nabais P, Silva V, Melo MJ, Pina F, Teixeira N, Freitas V. (2018). New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions. *Heritage Science*, 6(23):1-15. DOI: 10.1186/s40494-018-0228-8.
- Kolar J, Strlič M. (2006). *Iron Gall Inks: on manufacture characterization degradation and stabilization*. Ljubljana: National and University Library. ISBN: 9616551191, 9789616551199.
- Kroustallis S. (2007). El oficio de Pergaminería y el Reglamento del Scriptorium del Monasterio de Ntra. Sra. de Guadalupe. In: Brinquis MS, Cabanes ML, coordinators. *Libro de los Oficios del Monasterio de*
- Nuestra Señora de Guadalupe. Volume 2*. Badajoz: Secretaría General Técnica del Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Junta de Extremadura, Consejería de Cultura y Turismo y Monasterio de Guadalupe; p. 246-47. ISBN: 9788498520415.
- Neevel H. (2006). The development of in-situ methods for identification of iron gall inks. In: Kolar J, Strlič M, editors. *Iron-gall Inks: on manufacture, characterization, degradation and stabilization*. Ljubljana: National and University Library, p. 147–172. ISBN: 9616551191, 9789616551199.
- Melo MJ, Castro R, Nabais P, Vitorino T. (2018) The book on how to make all the colour paints for illuminating books: unravelling a Portuguese Hebrew illuminators’ manual. *Heritage Science*, 6(44):1-8. DOI: 10.1186/s40494-018-0208-z.
- Melo MJ, Araújo R, Castro R, Casanova MC. (2016). Colour degradation in medieval manuscripts. *Microchemical Journal*, 124:837-844. DOI: 10.1016/j.microc.2015.10.014.
- Ponce A, Brosto LB, Gibbons SK, Zavalij P, Viragh C, Hooper J, Gaskell KJ, Eichhorn B. (2016). Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Irongall Inks. *Analytical Chemistry*, 88:5152–8. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00088.
- Rodríguez Díaz E.E. (2002). Técnicas de escritura y del libro manuscrito. In: Ballester GL, coordinator. *Historia de la Ciencia y de la Técnica en la Corona de Castilla. Volume 2*. España: Junta de Castilla y León, Consejería de Educación y Cultura; p. 590. ISBN: 84-9718-063-1.
- Vieira M, Nabais P, Angelin EM, Araújo R, Lopes JA, Martín L, Sameño M, Melo MJ. (2019). Organic red colorants in Islamic manuscripts (12th-15th c.) produced in Al-Andalus, part 1. *Dyes and Pigments*, 166:451-459. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.03.061.

Zerdoun-Bat Yehounda M. (2003). *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*. 1st ed. Paris: CNRS Éditions. ISBN: 2-271-06015-X.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fundação da Ciência e Tecnologia através do projecto “Polifenóis em Arte: com química e biologia para uma conservação sustentável da herança cultural”, PI Maria J. Melo, PTDC/QUI-OUT/29925/2017; do Programa de Doutoramento em conservação e restauro do património CORES PD/00253/2012 (Paula Nabais e Rita Araújo, PD/BD/105895/2014 e PD/00253/2012); Laboratório Associado para a Química Verde - LAQV financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (UID/QUI/50006/2019). E ainda pela Dirección General de Investigación Científica y Técnica, Ministerio de economía y competitividad através dos projectos “Tecnología y conocimiento en la península iberica (siglos XIII-XVI)”, PI Ricardo Cordoba de la Llave, HAR2015-67619- P e IMAN- “Investigación y análisis para el conocimiento y la preservación de un patrimonio documental: los manuscritos andalusíes”, PI Lourdes Martín García, HAR2016-77482-R.

ANEXO 1: Caracterização dos polifenóis presentes nos extractos de galhas usados nas receitas Q.I8 e Q.I.9 comparados com uma receita Ibérica (*Braga*)

1.1. Estruturas molecular base dos taninos num extracto de nozes de galha

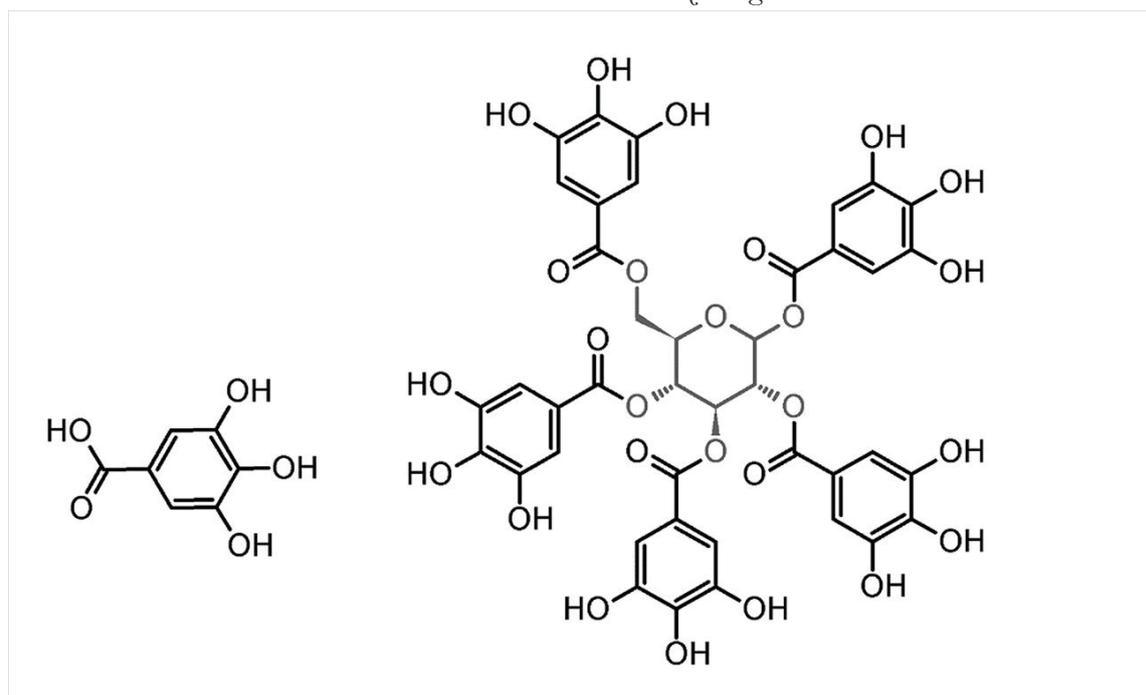


Figura A1.1: Estrutura molecular do ácido gálico (esquerda) e da pentagalhoilglucose (direita)

1.2. HPLC-DAD dos extractos das receitas Q.18, Q.19 e receita Ibérica (Braga).

Os extratos vegetais das duas receitas, QI.8 e QI.9, foram reproduzidos três vezes cada devido à variabilidade que as nozes de galha podem apresentar. Os principais compostos identificados por HPLC-DAD são o ácido gálgico e outros derivados tais como a digalhoilglucose, trigalhoilglucose, tetragalhoilglucose, pentagalhoilglucose, heptagalhoilglucose e hexagalhoilglucose, à semelhança do que foi observado para o extrato da receita Ibérica *Braga* (Díaz Hidalgo 2018).

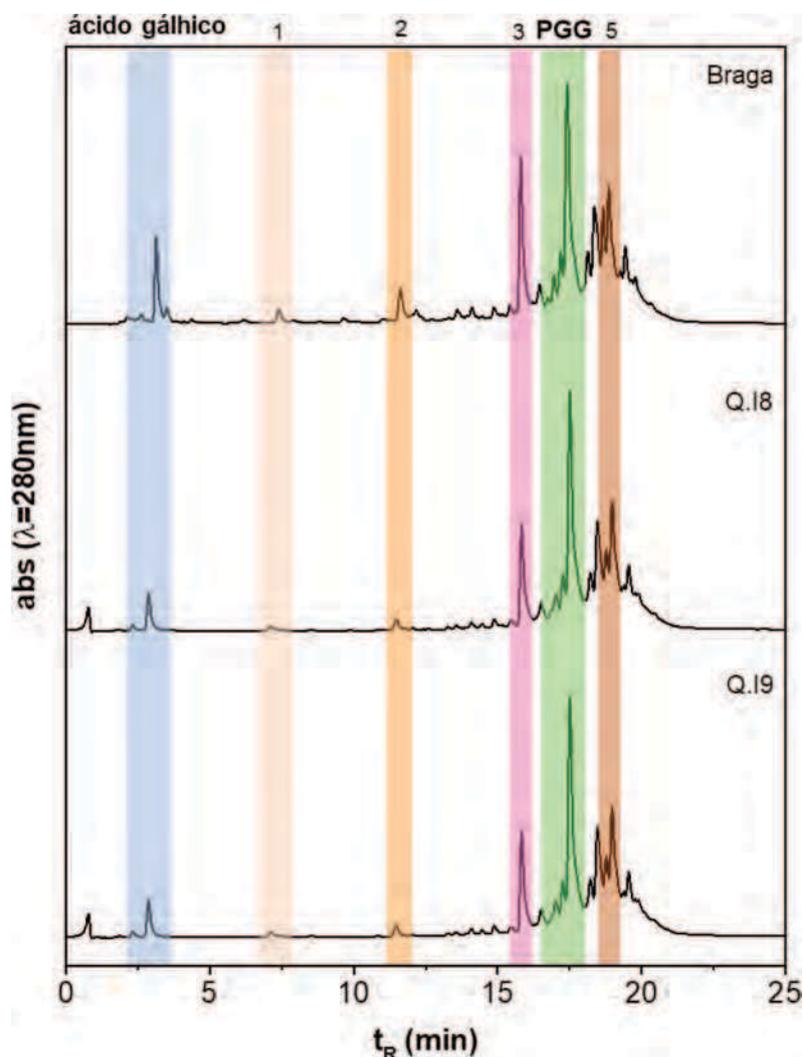


Figura A1.2: Cromatogramas de HPLC-DAD representativos dos extractos das receitas Q.18, Q.19 e receita Ibérica (*Braga*), com a distribuição dos diferentes compostos: ácido gálgico; (1) digalhoilglucose, (2) trigalhoilglucose, (3) tetragalhoilglucose, (4) pentagalhoilglucose, (5) heptagalhoilglucose.

ANEXO 2: Descrição das duas receitas na tradução do árabe para o italiano de Sara Fani [Fani 2013]**[Q I.8] – Midād ottenuto per macerazione** (pag. 138)

Prendi una parte di vetriolo verde e vi aggiungi cinque parti di acqua in un vaso privo di tracce di grasso. Prendi delle noci di galla verdi e acide, prive di fori: le pesti e le metti in un altro vaso separatamente con cinque parti di acqua. Prendi [infine anche] della gomma arabica pulita dalla polvere in quantità pari al totale [degli altri ingredienti] e vi aggiungi dell'acqua in quantità pari al totale dell'acqua [utilizzata con gli altri ingredienti] anch'essa in un vaso separato. Lasci riposare il tutto per **quattro giorni** durante la *stagione fredda* e per **due giorni** durante quella *calda*: le noci di galla trasferiranno abbondantemente nell'acqua il loro agente tannante e allora le filtrerai con una pezza di stoffa dalla trama fitta in un vaso privo di tracce di unto. A questo punto versi al suo interno anche il vetriolo,⁴¹³ ma con delicatezza, affinché il liquido non si intorbidisca e la polvere non si diffonda al suo interno; infine versi anche la gomma all'interno del preparato. Dunque prendi il tutto e lo lasci riposare **due giorni**. Lo sposti delicatamente, prendi la parte rappresa e filtri tutto il sedimento. Questo lo puoi mettere in un vaso che contenga della gomma aggiungendovi acqua a sufficienza. Filtrando questo preparato ne uscirà un altro inchiostro che si rigonfia con il sedimento [del primo]. Questo è un inchiostro buono ed efficace, poiché scrive sulla carta e sulla pergamena ed è di un nero brillante.

[Q I.9] – Altro midād ottenuto per decozione (pag. 138/139)

Si prende una ūqiyya e un quarto di noci di galla (41 g) e si tritura finemente in un mortaio; vi si versa un *ra*□ *l* (400 ou **500 g H₂O**) di acqua dolce e si lascia riposare un **giorno e una notte**. Poi si prende una ūqiyya di vetriolo (33g), si sminuzza nel mortaio e vi si versa sopra il macerato di noci di galla menzionato tanto da ricoprirlo e si lascia riposare per un **giorno e una notte** fino a che l'acqua non si tingera di rosso.⁴¹⁷ A questo punto si mettono a cuocere le noci di galla⁴¹⁸ a fuoco lento fino a che non ne sarà evaporato un terzo,⁴¹⁹ si colano in una pezza di stoffa, si versa **la gomma** sopra il liquido filtrato in un recipiente pulito e si mescola; aggiungi al preparato quel che ti aggrada affinché ti soddisfi la sua tonalita.

ANEXO 3: Discussão das unidades de medida usadas nos receiptuários árabes (séc. IX-XIII) por Sara Fani, no glossário árabe-italiano [Fani 2013]

<p>Unità di peso: oncia. Nel sistema di Baghdad valevano le equivalenze 1 <i>ūqiyya</i> = 7 1/2 <i>miṭqāl</i> = 10 5/7 <i>dirham</i> e anche 1 <i>raṭl</i> = 12 <i>ūqiyya</i>; corrisponderebbe pertanto a circa 33,105 gr</p>	<p>ūqiyya p200 pl. ūqiyyāt</p>
<p>Unità di peso. Nel corso dei secoli le autorità dell'impero califfale hanno stabilito le seguenti equivalenze: 7 <i>miṭqāl</i> corrispondono al peso di 10 <i>dirham</i>, quindi 1 <i>miṭqāl</i>, che corrisponde anche a 24 <i>qīrāt</i>, oscillerebbe tra 4,412 e 4,497 gr</p>	<p>miṭqāl p203 pl. <i>maṭāqīl</i></p>
<p>Oltre all'unità d'argento del sistema monetario arabo dall'ascesa dell'Islam fino all'invasione mongola, il termine indica il nome di un'unità di peso, che deriva dal greco δραχμή. Tradizionalmente pesava tra i 50 e i 60 chicchi d'orzo (<i>ša'īra</i> o <i>ḥabba</i>) sgusciati, ed era suddiviso in 6 <i>dāniq</i>. Il governo egiziano dal 1924 ne ha stabilito l'equivalenza a 3,12 grammi, ma dai pesi di vetro del periodo califfale e dai dati delle guide dei mercanti medievali risulta essere di peso inferiore. Gli autori medievali sottolineano inoltre che in Siria il peso era inferiore rispetto alle altre regioni della Dār al-Islām. La moderna equivalenza oscilla comunque tra i 3,0884 gr (periodo Napoleonico) e i 3,148 gr</p>	<p>dirham p208 pl. darāhim</p>
<p>Unità di peso in uso già in epoca preislamica nella Penisola Arabica e oscillante nella regione tra i 402,348-617,96 gr. In Siria, sotto il califfato umayyade corrispondeva a circa 337,5-340 gr (equivalente alla libbra romana), ma nella stessa regione nei secoli X-XIV fu impiegato per indicare unità di peso molto maggiori fino ad arrivare ai 2,22 Kg. In Egitto lo standard in epoca umayyade corrispondeva a 440 gr, alleggerito sotto gli Abbasidi fino a 390-400 gr. Sotto i Fatimidi nella stessa regione fu introdotto un <i>raṭl</i> locale (<i>raṭl miṣrī</i>), corrispondente a 144 <i>dirham</i>, ovvero circa 444,9 gr, per pesare pane, carne e altro, mentre per le spezie e il cotone era impiegata una misura più pesante, pari a 150 <i>dirham</i>, ovvero circa 463 gr. Per lo zucchero, il miele, i metalli e altro esisteva una misura ancora più pesante che corrispondeva a circa 964 gr. Le fonti occidentali in materia, rappresentate per la maggior parte da resoconti di mercanti, sono spesso discordanti da quelle arabe e tendono a diminuire il peso di queste misure. In Persia e in particolare a Rayy il <i>raṭl</i> corrispondeva invece a 300 <i>dirham</i>, essendo dunque pari a circa 926,94 gr. Nonostante queste discordanze, il <i>raṭl baġdādī</i>, ovvero quello di Baghdad, corrispondente a 401,674 gr, ovvero 130 dirham (o anche 90 miṭqāl), divenne pressoché ovunque l'unità di misura "canonica" per i musulmani poiché impiegata fin dall'epoca dei primi califfi; anche in questo caso non mancano tuttavia equivalenze discordanti. Questo era impiegato nelle regioni del Maghreb almeno fino all'avvento dei Fatimidi che ne introdussero uno più pesante, corrispondente a 140 <i>dirham</i>, ovvero 432,572 gr. Nella Spagna musulmana era invece comune un <i>raṭl</i> di 503,68 gr</p>	<p>raṭl p210- pl. arṭāl 211</p>