



NADA HÁ DE OCULTO QUE NÃO VENHA A REVELAR-SE.

O CONTRIBUTO DO ESTUDO MATERIAL PARA A DESCONSTRUÇÃO DO CÓDICE 99 DO FUNDO DA MANIZOLA

MARGARIDA NUNES¹ · ANA CLARO² · TERESA FERREIRA^{1, 3}

INTRODUÇÃO

O códice 99 do fundo da Manizola (*Maniz. Cód. 99*) manteve-se durante muito tempo oculto ao olhar de investigadores e do grande público. Até à data, sob a perspetiva das Ciências Físicas, não são conhecidos trabalhos a ele dedicados. Na abordagem interdisciplinar, que aqui se desenvolve, questiona-se a materialidade da obra: materiais usados, métodos e técnicas com que foi produzida e o caminho que percorreu, espelhado nas patologias que apresenta. Este olhar perscruta a obra acompanhado pelas suas ferramentas, microscópios e variados equipamentos de ponta, para desconstruir essa materialidade que permite trazer à luz a ciência de quem a produziu e a riqueza dos materiais e técnicas usados. Sem esta análise ampliada, muito ficaria por revelar. Longe estaria de imaginar o seu autor que este grupo de investigadores procuraria, entre letras e entrelinhas, os segredos que ele manteve ocultos no seu tempo, e que os traria à luz quatro séculos mais tarde.

¹ Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

² CHAM – Centro de Humanidades, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas, Universidade NOVA de Lisboa.

³ Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Évora.

ANATOMIA DO CÓDICE

Trata-se de um livro (Figura 1) de pequenas dimensões (210×150 mm), estruturado em três tratados: «Orthographia» (pp. 1-164), «Arithmetica» (pp. 165-242) e «Siencias» (pp. 243-265). É constituído por 278 páginas em papel, das quais 266 estão escritas e as restantes foram deixadas em branco. O livro inclui uma guarda inicial (bifólio), dois fólhos em branco, o corpo de texto, dois fólhos em branco e guarda final (bifólio). O corpo do códice é formado por 18 cadernos, sendo que há 15 cadernos de quatro bifólios (do primeiro ao nono, do 12.º ao 16.º e 18.º cadernos), um caderno de três bifólios (o 17.º caderno), dois cadernos de dois bifólios (10.º e 11.º cadernos) e quatro fólhos soltos (um antes do primeiro caderno, dois antes do 12.º caderno e um último antes do 17.º caderno). Uma vez que a encadernação não foi removida, no decorrer deste estudo, a análise dos cadernos baseou-se também na observação das marcas de água no centro de alguns bifólios. A caixa de texto apresenta dimensão variável consoante a maior ou menor área ocupada pela cercadura. As margens são de dimensão regular, com 15 mm de altura e largura, relativamente à margem exterior da cercadura, estando o texto e a ornamentação distribuídos a partir desta demarcação e reservando-se espaço para os títulos dos capítulos e capitulares. Os fólhos estão identificados com numeração árabe, nos cantos superior esquerdo (páginas pares) e direito (páginas ímpares).

O papel é de fabrico manual, textura fina e de boa qualidade e apresenta coloração branca com tom amarelado. A distância aproximada entre pontusais é de 29 mm e entre vergaturas de 1 mm (*ca.* 10 vergaturas/cm.). Foram identificadas duas marcas de água distintas (Figura 1), posicionadas a meio dos fólhos e atravessadas pela linha de costura, o que condiciona a sua análise integral e, conseqüentemente, a sua completa identificação. Uma das marcas de água foi observada apenas na guarda final e é representada por uma circunferência com uma cruz trifoliada, encimada por uma coroa (a dimensão da marca de água visível é ~21,7 × 40,0 mm). Parece ainda existir uma segunda circunferência sob a primeira, embora a sua visualização não seja clara. A outra marca de água foi observada no centro de vários fólhos do corpo de texto e é formada por uma cruz latina no campo de uma elipse, debaixo da qual estão escritas as letras «MB» (~21,9 × 35,0 mm). Não foram observadas contramarcas.

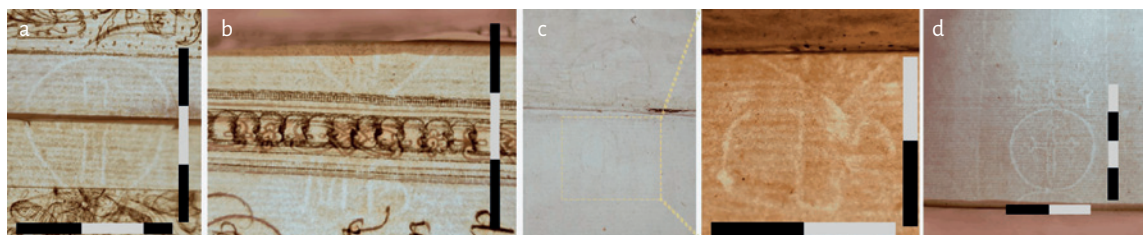


FIGURA 1. Marcas de água (cada secção colorida da régua corresponde a 10 mm): a) composta pela união de duas páginas: p. 12 (superior) e p. 26 (inferior); b) p. 90, evidenciando as letras MB; c) na guarda inicial (~17,1 × 13,0 mm); d) na guarda final.
© CHAM – Centro de Humanidades.



FIGURA 2. a) frente da encadernação; b) pp. 4 e 5, onde consta uma dedicatória a D. Teodósio de Bragança, príncipe do Brasil (p. 5).
© Laboratório HERCULES.

A encadernação é composta por folhas de cartão sobrepostas, revestidas com couro – possivelmente de ovino, segundo a aparência dos folículos visíveis – modestamente ornamentado (Figura 2). O fundo do couro da capa e contracapa foi marcado a quente com um padrão de diamante ao qual se sobrepõe uma moldura composta por sete linhas, sendo as duas mais externas douradas. Apresenta também, em dourado, motivos decorativos nos cantos da moldura e um florão central criado pela repetição dos referidos motivos decorativos dos cantos. Verificou-se ainda a existência de dois orifícios laterais com tecido residual, amarelo (superior) e verde (inferior) na capa, e a ordem das cores invertida na contracapa, indicando a existência de fitas (ou atilhos) que funcionariam como fechos do códice. A lombada é arredondada e o couro também apresenta uma marcação a quente em forma de diamante, diferente do padrão das capas, bem como a aplicação dourada de quatro flores decorativas de oito pétalas, equidistantes entre si, estando duas delas entre os dois nervos visíveis. Na cabeça e no pé do manuscrito é visível a tranchefila a duas cores, em fio de seda amarelo e azul.

Encontraram-se outros códices contemporâneos, com características físicas e/ou temáticas semelhantes a esta encadernação, em vários acervos nacionais e estrangeiros, nomeadamente na Biblioteca Nacional de España (*Constitutiones Ordinis Excalceatorum B. Mariae de Mercede Redemptionis Captivorum*, 1685, BNE 3/64148⁴), na British Library («Treatises» de Francisco Rodrigues da Silva, ativo no século XVI, BLAdd Ms 25419⁵, e um exemplar da edição de 1517 da crónica de D. João II de Castela,

⁴ Consultar exemplar em Mercedarios (1685).

⁵ Consultar exemplar em Silveira (s.d.).



FIGURA 3. Códices da BPE com encadernações que apresentam semelhanças ao *Maniz*. Cód. 99: a) Reservados 361; b) Reservados 368; c) Cód. CXVIII 29; d) Cód. CXVIII 17; e) o próprio *Maniz*. Cód. 99. © CHAM – Centro de Humanidades.

BL c62g1⁶) e na Biblioteca Pública de Évora (BPE). Os códices da BPE têm as suas capas reproduzidas na Figura 3, merecendo destaque o «Tratado de Metafísica» de 1673 (Cód. CXVIII 2-9), a coletânea de tratados de Lógica, Teologia, Física e Metafísica de 1629 (Cód. CXVIII 1-7), *Patrvi et nepotis de svccessione regni Portvgal...*, 1558 (Reservados 361) e os *Estatutos do Cabido da Sé de Évora* de 1635 (Reservados 368). A sua comparação com a obra de António Pessoa parece mostrar que esta conserva a sua encadernação original ou, pelo menos, uma encadernação do século XVII.

SOBRE A TINTA FERROGÁLICA

Tal como praticamente todas as obras redigidas no mesmo período, o *Maniz*. Cód. 99 foi escrito com tinta ferrogálica. Trata-se provavelmente da tinta mais importante no mundo ocidental, tendo sido profusamente usada entre o século XV e o final do século XIX da Era Comum (EC).

Previamente à invenção da tinta ferrogálica, nos primeiros séculos da EC, era a tinta de carbono, produzida a partir de fuligem, que detinha a preferência dos que dominavam a arte da escrita (Mitchell e Hepworth, 1904). Contudo, progressivamente, foram surgindo outras tintas cuja invenção não foi certamente alheia ao modo como funcionariam no suporte onde eram usadas. Exemplo disto foi a fraca aderência que a tinta de carbono demonstrava ao pergaminho. Motivada por esta dificuldade, a tinta de carbono foi sendo substituída por outras tintas, também elas inicialmente pouco satisfatórias, mas que traduziam o esforço por encontrar uma solução para um problema complexo. Entre os séculos III e V, a tinta ferrogálica foi entrando em voga até que se popularizou de modo praticamente universal no Ocidente a partir do século XV.

⁶ Consultar exemplar em Perez de Gusman (1517).

A sua coloração, que podia assumir diferentes tons entre o castanho e o negro, e a sua indelebilidade terão sido, provavelmente, os principais responsáveis por tal sucesso (Carvalho, 1904).

Felizmente, ao longo da História houve o cuidado de registar por escrito muitas receitas e modos de fazer estas tintas, tendo sido redigidos vários tratados e receituários para compilar e difundir os ingredientes e processos de produção. Das referências mais antigas que se conhecem de tintas em que foram usados sais metálicos está a obra de Plinius (*ca.* 23-79 AEC), *Historia Naturallis*, que inclui uma receita de tinta metálica, bem como o trabalho de Dioscorides Padanius (50-70 AEC) e o *Mappae Clavicula* (*ca.* séculos VIII-XII EC) (Smith e Hawthorne, 1974). Cerca de um século mais tarde, já é possível encontrar uma receita de tinta ferrogálica no manuscrito grego alquímico Papiro V de Leyden (Aceto et al., 2008). Contudo, os processos de produção só se difundirão mais amplamente partir da Baixa Idade Média. Um dos primeiros registos detalhados deste período é a receita descrita no tratado *De diversis artibus*, que expõe temas relacionados com as principais artes da época, redigido pelo monge beneditino Theophilus entre os séculos XI-XII (Carvalho, 1904). Doravante, o número de receitas desta tinta cresce, sendo possível coligir uma panóplia bastante alargada até finais do século XIX. As receitas constituem uma importante fonte documental sobre materiais e metodologias, que espelham o conhecimento tecnológico empírico à época de produção, e que revelam o esforço na procura de qualidade, no moldar de características e no aperfeiçoamento na aplicabilidade das tintas.

A preparação da tinta variava de região para região, consoante a matéria-prima disponível e os saberes locais, mas é possível considerar um conjunto de ingredientes comuns e fundamentais nas receitas: nozes de galha (excrescências do carvalho) e que são importantes fontes de taninos hidrolisáveis; sais metálicos, como o sulfato de ferro; e um ligante, destacando-se a goma-arábica (Karpenko e Norris, 2002). Além de «vitriolo», o termo «caparrosa» também é frequentemente encontrado no que parece ser o uso de designações diferentes, em diversos registos históricos, para o sulfato de ferro (Mitchell e Hepworth, 1904; Carvalho, 1904; Karpenko e Norris, 2002). Carvalho (1904) clarifica que a caparrosa e o vitriolo tinham composição química semelhante, podendo apresentar-se sob três formas distintas de sais: vitriolo verde, correspondendo ao sulfato de ferro; vitriolo azul, que seria sulfato de cobre, e ainda vitriolo branco, o sulfato de zinco. Note-se, no entanto, que a composição e o grau de pureza destes sais metálicos foram sofrendo alterações ao longo do tempo. A tinta era obtida num meio líquido, sendo a água o mais comum, embora também se pudesse utilizar vinho ou outros solventes (Reissland, 2000).

A técnica de produção seguia várias etapas, sendo fundamental a extração dos taninos das galhas. Para tal, as galhas eram moídas e mergulhadas em água ou em vinho e, posteriormente, podia usar-se um dos procedimentos: a mistura ficava em repouso (maceração) ou era levada à fervura (decoção). Por vezes, eram seguidos ambos os procedimentos. A maceração parece ter sido o processo mais usado na Península Ibérica e os tempos de extração eram normalmente

ditados pela experiência de quem preparava a tinta. A adição de sais metálicos podia ser feita durante ou após a extração dos taninos (Kroustallis, 2002).

Nas receitas surgem ainda referências a aditivos usados individualmente ou em conjunto, consoante o resultado que se pretendesse. De natureza muito variada, os aditivos também dependiam do contexto geográfico e cultural. Conhece-se um reportório amplo, de que são exemplos o alúmen, o vinagre, a urina, as cascas de romã e o açúcar. No século xv já se usava alúmen com o objetivo de aumentar a durabilidade da tinta, como referem Cárcel Ortí e Odena (1979). Líquidos como a urina e o vinagre eram usados com o mesmo intuito, pelas suas propriedades antissépticas (Kroustallis, 2003). A adição de cascas de romã auxiliava o ajuste do brilho da tinta, o que promovia o seu uso recorrente (Ortiz, 1696; Kroustallis, 2003; Stijnman, 2006). No século xvii, o açúcar, frequentemente designado por «açúcar Candé» ou «açúcar pedra», fazia parte dos costumes europeus e, a par com as cascas de romã, foi um dos aditivos mais usado para o ajuste do brilho (Kroustallis, 2003). Embora o seu uso seja recomendado por alguns autores, como Bueno (1690) e Carvalho (1904), outros, como Ortiz (1696), referem que a sua adição danificava a tinta.

Numa tentativa de explicar a razão pela qual algumas tintas apresentam efeitos tão nefastos nos suportes onde foram utilizadas enquanto outros se mantêm em evidente bom estado, vários autores reportam que a proporção entre nozes de galha e vitríolo usada na maioria das receitas não era equilibrada, sendo frequentemente utilizado um excesso do último ingrediente. Já no século xx, Neevel (1995) estudou várias receitas históricas do século xv ao século xix, tendo coligido os valores para as razões em massa entre vitríolo e nozes de galha. As razões mássicas foram depois convertidas em razões molares de sulfato de ferro: ácido tânico⁷, tendo sido previamente considerado que o conteúdo em taninos nas nozes de galha corresponde aproximadamente a 55% da sua massa. Deste extenso trabalho, o autor concluiu que a maior parte das receitas era não-equilibrada. Daqui deriva que a razão molar ideal entre sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e taninos é de 3.6:1, para uma tinta de boa qualidade, isto é, equilibrada (Neevel, 1995a; Lerf e Wagner, 2016). Diferentes proporções dão origem a tintas não-equilibradas, que podem ser mais prejudiciais para os suportes em que a tinta é aplicada, quer por excesso de sulfato de ferro (o mais habitual) ou por excesso de taninos. Contudo, é necessário sublinhar que a quantidade real de compostos polifenólicos nas galhas depende de uma série de fatores, nomeadamente ambientais, e em solução depende ainda do método de extração.

O caráter ácido da tinta, devido a formulações com excesso sobretudo de sais metálicos, a par com fatores ambientais, como oscilações de temperatura e humidade e presença de poluentes atmosféricos, podem fazer da tinta ferrogálica um importante agente de degradação

⁷ O ácido tânico é um composto fenólico de origem vegetal do grupo dos taninos hidrolisáveis. A hidrólise do ácido tânico dá origem a outros compostos fenólicos tais como o ácido gálico. É considerado um dos principais constituintes das nozes de galha.

dos suportes de escrita. A reação entre o íon Fe (II), proveniente do sulfato de ferro, e o ácido gálico (entre outros polifenóis) da noz de galha dá origem a compostos que sofrem oxidação ao ar – compostos de coordenação Fe³⁺-polifenóis – ficando a tinta com a coloração escura desejada. A formação de ácido sulfúrico acontece como produto secundário desta reação e, uma vez que a maioria das receitas utiliza excesso de vitríolo relativamente aos taninos, os íons Fe (II) em excesso ficam livres em solução. O envelhecimento natural do papel é assim potenciado pela presença de ácido sulfúrico que promove a hidrólise ácida da celulose – o polímero que constitui o papel – levando à quebra da cadeia deste polímero. Por outro lado, os íons Fe (II) em excesso catalisam a oxidação da cadeia de celulose, podendo formar-se ligações cruzadas entre duas cadeias poliméricas, levando à modificação do esqueleto de celulose. Caso estejam presentes íons cobre (II), se foi usado vitríolo azul na produção da tinta, estes também participam neste último tipo de reação (Klemm et al., 1998; Reissland, 2001).

Como antes se referiu, a tinta ferrogálica foi profusamente usada em todo o mundo ocidental durante cinco séculos. Foi empregue não apenas na redação de documentos que atualmente se encontram sobretudo em bibliotecas e arquivos, mas também por artistas em variados contextos. São incontáveis os exemplos que se poderiam dar sobre o uso desta tinta, mas queremos aqui ressaltar, pela sua inquestionável importância, os desenhos e esboços de Leonardo da Vinci e de Vicent van Gogh, as suítes para violoncelo de Bach, as partituras de Mozart, mapas, cartas e registos da época dos Descobrimentos, tratados sobre várias temáticas ou documentação produzida pelo Tribunal do Santo Ofício.

UMA IMPORTANTE CONTRIBUIÇÃO DO CÓDICE: AS RECEITAS DE TINTA

Uma das curiosidades do *Maniz. Cód. 99* é o facto de conter duas receitas de tinta ferrogálica, uma para papel e outra para pergaminho. A presença destas receitas num códice com um tratado dedicado à ortografia não seria por acaso. Para quem dominava a arte da escrita no século XVII tratava-se de uma informação importante para uma completa personalização da escrita, aliada ao detalhe com que também são descritos os instrumentos de escrita a usar. As duas receitas encontram-se no tratado de *Orthographia*, nas páginas 21 a 25. Apresenta-se a seguir a transcrição para português atual dos textos de António Pessoa⁸.

⁸ A transcrição dos textos foi feita segundo as normas gerais de transcrição e publicação de documentos e textos medievais e modernos da Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra, Instituto de Paleografia e Diplomática (1993).

- RECEITA DE TINTA DE PAPEL

//21//

Tomarão uma panela com meia canada de água da chuva na qual deitarão três onças de galhas arrugadas pequenas, e de bom peso, feitas em pedaços, e por espaço de um dia, ou dois terão esta panela ao sol, e feita esta diligência moerão duas onças de caparrosa, que deitarão na infusão//

//22//

[infu]são movendo com presteza as galhas com um pau de figueira; e segunda vez porão a panela ao sol por espaço de dois dias no fim dos quais tornarão a mover muito bem aquela mistura, o que feito lhe deitarão logo uma onça de goma-arábica muito bem moída a qual será clara e resplandecente; e repousará, isto junto por espaço de um dia, depois lhe darão uma fervura temperadamente para que fique com lustre, e estando neste estado lhe podem deitar algumas cascas de romãs, e será estremada tinta; com advertência, que se ponha em lugar fresco em uma panela bem tapada.//

- RECEITA DE TINTA PARA PERGAMINHO

//23//

Tomarão assim mesmo uma panela com uma canada de vinho branco o melhor que houver, e quatro onças de vidro de Flandres, três onças de goma-arábica ambas as coisas bem moídas, e quatro onças de galhas de Valença, feitas em pedaços,//

//24//

pedaços; Isto assim posto farão três partes da canada de vinho, todos iguais, e cada uma em sua panela, e em cada panela deitarão os materiais, e cada material em sua panela em que estarão de molho seis, ou sete dias, e isto assim posto tomarão a panela onde estão as galhas, que deve ser maior, que as duas, e pôr-se-á ao fogo com sua têmpera por espaço de um quarto de hora, e tirada do fogo se deitará na panela onde está a caparrosa, e depois onde está a goma-arábica, será tudo coado por um pano, que não seja ralo, movendo tudo com um pau, e daí a um pouco//

//25//

pouco se coará, e deitar-se-á em uma panela bem tapada.//

Juan de Iciar, calígrafo e matemático espanhol do século XVI, redigiu uma importante obra intitulada *Orthographia practica*. Iciar foi o primeiro e um dos mais importantes tratadistas espanhóis de caligrafia. Naturalmente, as obras de Iciar assumiram uma posição de destaque na cultura espanhola, mas não só. Foram também a base de ensaios e trabalhos portugueses relacionados com ortografia e caligrafia⁹. Com efeito, detetam-se semelhanças entre o códice de Pessoa e o tratado de Iciar, na forma e distribuição dos textos como no seu conteúdo. Porém, no que diz respeito às receitas de tinta, embora Pessoa pareça ter adotado as mesmas que Iciar descreve, não as apresenta como uma cópia integral. Pessoa refere os mesmos ingredientes, medidas e processos de produção; no entanto, o seu texto é menos pormenorizado e descritivo, optando por uma versão mais curta.

Os ingredientes indicados são os frequentemente encontrados nas receitas em voga, ou seja, nozes de galha, caparrosa e goma-arábica. Note-se que as receitas apresentadas são reflexo do uso indistinto dos termos vitríolo e caparrosa, tal como indicado anteriormente. Iciar acentua esta particularidade, escrevendo «Despues muelan dos onças de caparros o vidriol Romano muy bien molido» (Iciar, 1548, p. 14). Por sua vez, Pessoa adotou o termo caparrosa na receita de tinta para papel, mas usou vitríolo na descrição da receita de tinta para pergaminho. As receitas apresentam ainda o recurso a aditivos, dentro os quais o pau de figueira, para mexer a tinta. Segundo Kroustallis (2003), o pau de figueira era célebre pelo seu elevado conteúdo em látex, que para além de atribuir brilho à tinta, aumentava a sua viscosidade, tornando-a mais espessa.

Na receita de tinta para pergaminho encontra-se a indicação da proveniência de alguns ingredientes: galhas de Valença e vitríolo de Flandres¹⁰. Entre as variedades de nozes de galha europeias, as procedentes desta zona de Espanha eram particularmente afamadas (Guareschi, 1920). Dada a proximidade geográfica e possível conhecimento da qualidade destas galhas, é plausível que Juan de Iciar lhes tenha dado preferência. Relativamente à indicação do uso de vitríolo de Flandres, pode ser reflexo de um ritmo regular de trocas comerciais entre Portugal e Espanha com a Flandres, estabelecidas de forma continuada desde o século XIII (Simões, 1933). Até ao momento, não foi possível verificar se a recomendação de uso de vitríolo de Flandres podia estar também associada à sua elevada qualidade.

Quanto ao processo de extração dos taninos, a maceração está patente tanto na receita de tinta para papel como na de pergaminho. Contudo, existem diferenças na metodologia consoante o solvente e o tipo de suporte usados. Na receita de tinta para papel, a extração dos taninos ocorre em água, ao longo de um ou dois dias, à qual é depois adicionada a caparrosa e a

⁹ Cf. capítulos de Filomena Gonçalves, Tiago C. P. dos Reis Miranda e Celso Mangucci, *infra*.

¹⁰ Note-se que na receita de tinta para pergaminho está escrito «vidro de Frandres». No entanto, a ausência da indicação do uso de vitríolo e a comparação desta receita com a receita descrita no tratado de *Orthograhia practica* de Juan de Iciar levam a crer que o termo seria «vidriol» ao invés de «vidro».

goma-arábica. Para finalizar, acrescentam-se cascas de romã, como aditivo, e leva-se a solução à fervura com a finalidade de a homogeneizar e de lhe atribuir brilho. No caso da receita para pergaminho, são preparadas três soluções distintas, mas ao invés de água, o solvente é o vinho branco. Cada ingrediente deveria ser imerso no solvente e deixado repousar. Curiosamente, o tempo de extração indicado – seis ou sete dias – é superior ao descrito na receita de tinta para papel – um ou dois dias. De acordo com Kroustallis (2002), dado que o álcool tende a facilitar a extração dos taninos, as receitas que referiam o seu uso normalmente estabeleciam tempos de extração mais reduzidos relativamente aos aconselhados quando o solvente usado era a água. Outra curiosidade é que a solução contendo as nozes de galha é levada à fervura e só depois adicionada à solução de caparrosa sendo, a seguir, o conjunto deitado sobre a solução de goma-arábica e coada a mistura.

Ambas as receitas têm formulações que se consideram não-equilibradas, ou seja, é utilizado sal de ferro em excesso relativamente à quantidade de nozes de galha.

O CÓDICE À LUZ DO ESTUDO MATERIAL

O estudo técnico-material teve início com a observação cuidadosa da obra para registo de todos os aspetos a considerar em etapas subsequentes, nomeadamente, locais de recolha de amostra e de análise *in situ*. Parte da obra cuja manipulação assim o permitiu, foi digitalizada com um *scanner* portátil. O estudo material foi realizado usando técnicas analíticas elementares e moleculares com equipamentos do Laboratório HERCULES e a identificação de fibras do suporte de papel e dos têxteis foi feita no Laboratório José de Figueiredo. Os resultados que aqui se apresentam fazem parte de um conjunto bastante mais vasto, que incluem outras zonas de estudo e técnicas analíticas. No entanto, dada a natureza do texto e do volume onde se integra, pareceu oportuno não incorrer num texto demasiado técnico, que se afastaria dos objetivos propostos.

METODOLOGIA

A primeira etapa no estudo foi a observação *in situ*, que permitiu selecionar áreas de interesse para amostragem e avaliar o estado de conservação do códice. Com exceção de algumas pequenas amostras recolhidas na margem de um fólio, todas as restantes foram obtidas em zonas de lacunas e fissuras na encadernação e em fólios apresentando um estado de conservação fragilizado.

Foi ainda recolhido um maior número de amostras dos fólhos profundamente degradados, concentradas na zona interior da lombada, para onde naturalmente caíram pequenos pedaços de papel contendo tinta. A amostragem foi executada com auxílio de pinças de alta precisão, em aço inox, Pelco – PELCO® Pro.

Seguiu-se o levantamento fotográfico para captar a imagem página a página e apurar os detalhes de execução de grande beleza e rigor, o qual foi também fundamental para registar aspetos materiais e técnicos e documentar o estado de conservação. Foi utilizada uma câmara digital Nikon D3100, objetivas Nikkor 18-55 mm f/3.5-5.6G AF-S DX e Macro 40 mm f/2.8G AF-S DX para captação de imagens gerais e de detalhe (macrofotografia), respetivamente. As fotografias foram obtidas sob luz branca, com recurso a lâmpadas de halogéneo. Esta mesma iluminação com inclinação de 15-20.º relativamente à superfície do manuscrito (iluminação rasante) foi ainda usada para observação e fotografia de aspetos topográficos como irregularidades, depósitos, lacunas no suporte, entre outros. Utilizou-se ainda um microscópio portátil digital, Dino-Lite® Pro AM413MT, que permite obter imagens numa gama de ampliações entre 50× e 200×, sob radiação visível (Vis) e ultravioleta (UV). A avaliação do aspeto morfológico do suporte e das tintas foi complementada recorrendo a um microscópio digital 3D Hirox®, modelo RH-2000, e a identificação das fibras de papel foi realizada com um microscópio de contraste de fase Leica Galen III.

A cor da tinta nos diferentes fólhos é um aspeto importante de documentar. Porém, a cor é interpretada subjetivamente, pois varia dependendo da perceção de cada pessoa. A análise colorimétrica foi desenvolvida para ultrapassar esta dificuldade, de modo que a cor seja estimada de forma objetiva em função de padrões internacionais. Esta técnica permite obter um conjunto de coordenadas numéricas ($L^*a^*b^*$) referentes ao sistema de cor CIEL^{*}a^{*}b^{*}¹¹, que relaciona essas coordenadas com a perceção visual. No espaço de cor CIEL^{*}a^{*}b^{*} definem-se as coordenadas L^* (luminosidade), que assumem o valor 0 para o preto e 100 para o branco, a^* vermelho/verde (entre $+a^*$ e $-a^*$) e b^* amarelo/azul (entre $+b^*$ e $-b^*$) (Gilchrist e Nobbs, 2017). A análise colorimétrica das tintas realizou-se com recurso ao espectrofotómetro portátil CheckII® Plus da DataColor International.

De modo a permitir a análise e comparação da composição das tintas usadas em fólhos não degradados com a dos fólhos degradados, utilizou-se a espectrometria de fluorescência de raios-X portátil (EDXRF). Esta técnica é útil para a análise da composição elementar do suporte e das tintas por não requerer amostragem e a radiação incidente não interferir de forma sensível com o material analisado. Neste estudo foi usado um espectrómetro de fluorescência de raios-X portátil,

¹¹ Espaço de cor é um método para expressar a cor de um objeto que se baseia num sistema de coordenadas. O espaço de cor CIEL^{*}a^{*}b^{*} foi desenvolvido em 1976 por uma organização internacional dedicada à luz e a cor, a *Commission Internationale de L'Eclairage*, (CIE) (Gilchrist e Nobbs, 2017).

ELIO 17 mm²XGLab srl (Bruker™), montado num tripé e colocado numa plataforma monitorizável, garantindo um movimento translacional XYZ. As análises foram realizadas sob as condições: 40 kV, 80 μ A com 120 s de tempo de aquisição.

Para observar o papel e a tinta com grandes ampliações e relacionar espacialmente com a composição química, algumas amostras recolhidas foram analisadas por microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (SEM/EDS). Esta técnica permite obter imagens de alta resolução e elevadas ampliações (até 300 000 \times), possibilitando estudar detalhes da topografia e morfologia da amostra. A análise elementar é realizada a partir da deteção de raios-X característicos emitidos pelos átomos dos elementos químicos ali presentes (Guerra, 2000; Stuart, 2007). Para tal, foi usado um microscópio eletrónico Hitachi™ S-3700N com um detetor XFlash Bruker™ 5010 SDD a operar a 20 kV, em modo de pressão variável (40 Pa na câmara).

Foram ainda utilizadas a microespectroscopia de Raman (μ -Raman) e a microespectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (μ -FT-IR-ATR). A primeira técnica baseia-se na avaliação da dispersão inelástica de um feixe de radiação monocromática por um grupo de átomos a vibrar numa amostra, enquanto a segunda técnica permite estudar as transições entre níveis vibracionais das moléculas na amostra, promovidas pela absorção de radiação infravermelha. Ambas são ferramentas poderosas para a avaliação dos estados vibracionais das moléculas, os quais dependem da natureza dos átomos presentes e da ligação entre eles, fornecendo assim informação sobre a composição química molecular de uma amostra (Artioli, 2010). As análises por μ -Raman foram realizadas com recurso a um espectrómetro confocal da HORIBA XPlora™ com um microscópio OLYMPUS BX41TF acoplado nas seguintes condições: os espectros foram obtidos com um laser de 785 nm na região de 150-2000 cm^{-1} (5 s de exposição, 20 ciclos de acumulação). Para a μ -FT-IR-ATR usou-se um espectrómetro Bruker™ Hyperion 3000 equipado com um detetor MCT e objetiva de 20 \times em modo ATR (cristal de Germânio com 80 μ m de diâmetro), sendo os espectros adquiridos com 32 varrimentos, na região 650-4000 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Para analisar os corantes presentes na encadernação (fitas de fecho e tranchefila) usou-se a cromatografia líquida de alta resolução com detetor de díodos (HPLC-DAD), que permite identificar corantes através das moléculas responsáveis pela cor – cromóforos. A identificação dos cromóforos é efetuada pela comparação do tempo de retenção e do espectro de ultravioleta obtido para a amostra com os mesmos dados obtidos para amostras padrão dos diferentes corantes (Wouters et al., 2011). Foi utilizado um cromatógrafo HPLC 2795 com o detetor PDA 996 ambos da Waters™ e o *software* Millennium® 3.2. Usou-se uma coluna analítica Sunfire C18 100Å, 5 μ m, 2,1 mm \times 100,0 mm (Waters™), e um sistema de eluentes composto por (A) água com 10% de metanol, (B) Metanol, (C) ácido fórmico a 2%, com um fluxo de 0,160 mL/min. As condições de análise foram seguidas de acordo com estudos já realizados (Wouters, 2011).

PAPEL E ENCADERNAÇÃO

Uma amostra do papel de suporte foi desfibrada e observada ao microscópio com corante de *Herzberg*, confirmando que se trata de papel de trapo (as fibras ficam tingidas de castanho) composto por fibras de linho e/ou cânhamo. Este tipo de papel artesanal foi profusamente usado até ao final do século XVIII, sendo rico em reserva alcalina derivada do uso de cal (óxido de cálcio) no processo de obtenção da polpa (Barrett, 2011; García, 2020).

Amostras provenientes da margem do fólio, em áreas sem tinta, foram analisadas por SEM/EDS e detetou-se alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), cálcio (Ca) e ferro (Fe) em várias partículas dispersas e em pequena quantidade. A maior parte destes elementos será oriunda dos materiais usados na produção de papel, nomeadamente o Ca que pode ter diferentes origens: na água e/ou na cal usadas para preparar a pasta de papel ou como branqueador (na forma de carbonato de cálcio em pó) para neutralizar o amarelecimento muitas vezes provocado pelos metais presentes na água (Barrett, 2011); a presença de Fe poderá estar relacionada com contaminações devido à maquinaria e quando associado ao Al e Si, ao processo de encadernação, douramento e vida do próprio livro (por exemplo, sujidades).

Observaram-se também outros aspetos relevantes, entre eles a presença de folha de ouro nas margens dos fólhos, que foi amplamente usada nesta época para atribuir uma aparência dourada e assim conferir uma maior nobreza aos manuscritos. A análise por EDS (Figura 4) mostrou que a folha de ouro é uma liga metálica de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu), rica no primeiro elemento. A folha de ouro apresenta várias descontinuidades (áreas de perda) que foram analisadas, tendo-se identificado a presença de elementos como Ca, K, Al, Si e Fe. Os elementos Ca e K identificados podem estar associados ao meio ligante enquanto o Al, Si e Fe, à presença de sujidades depositadas no suporte de papel, como atrás se referiu. Estas áreas foram também analisadas por μ -FT-IR. Os espectros obtidos apresentam as vibrações características de ligações peptídicas, nomeadamente amida I (ν CO, 1656 cm^{-1}), amida II (δ NH, ν CN, 1550 cm^{-1}) e amida III (δ NH e COH, 1425 cm^{-1})¹² (Nunes et al., 2015). Estes resultados sugerem que o meio ligante usado para fixar a folha de ouro à superfície do fólio era composto por um material de natureza proteica, como por exemplo, a clara de ovo, cujo a utilização era comum.

No que diz respeito à encadernação, apresentam-se alguns detalhes na Figura 5. As margens evidenciam desgaste devido ao manuseio. A folha de ouro encontra-se fragilizada e com fraca aderência ao suporte.

¹² ν - vibração de estiramento; δ - vibração de deformação angular.

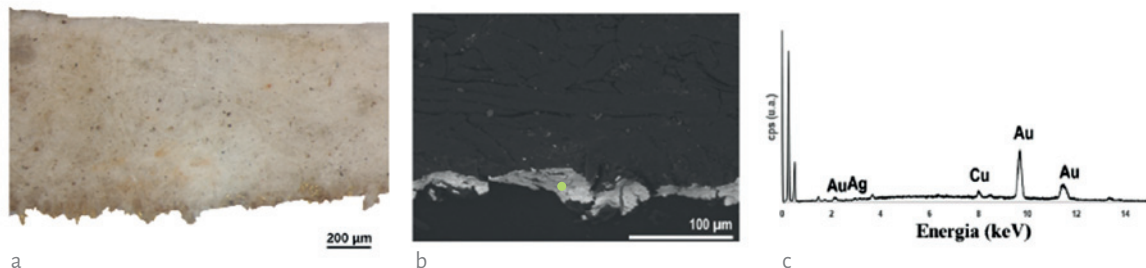


FIGURA 4. a) Imagem de MO com pormenor do suporte de papel da p. 144 (80×), evidenciando a presença de folha de ouro aplicada na margem do fólio; b) análise por SEM da área ilustrada em a.; c) espectro de EDS do ponto assinalado na imagem b. com identificação dos elementos detetados. © Laboratório HERCULES.



FIGURA 5. Detalhes fotográficos: a) da frente da encadernação que evidenciam desgaste das margens; b) destacamento da folha de ouro e marca de preexistência de fechos. © Laboratório HERCULES; c) tranchefila a duas cores, em fio de seda amarelo e azul, e folha de ouro na cabeceira do livro. © CHAM – Centro de Humanidades.

A análise dos fios coloridos recolhidos dos vestígios dos fechos da contracapa da encadernação permitiu concluir que a cor verde foi obtida pela mistura de duas fontes colorantes: amarela, devida ao lírio-dos-tintureiros (*Reseda luteola* L.), pela presença de luteolina, apigenina e glucósidos de ambos os cromóforos e a razão luteolina/ glucósidos de luteolina ser superior a 1, e azul, sendo o mais provável ter-se usado o de pastel-dos-tintureiros (*Isatis tinctoria* L.), uma vez que a análise só apresenta indigotina, e o pastel era a planta mais comum na Europa (Cardon, 2003). A amostra do fecho amarelo permitiu detetar a presença do composto colorante solúvel das madeiras rosa (composto tipo C), provavelmente pau-brasil (*Caesalpinia spp.*), o que também poderá indicar que a cor inicial seria mais laranja/rosa, pois é um corante fotossensível, que com o tempo facilmente degrada para a cor amarela. Assim, a excecionalidade da obra pode ser observada a partir da encadernação pois a combinação destas duas cores complementares, verde e vermelho, na altura muito pouco frequente, denotava harmonia (Pastoureau, 2004).

Os fios recolhidos da tranchefila indicam que a cor azul foi obtida pelo uso de taninos (ácido elágico) e indigoide, pois foram identificados os cromóforos indigotina e indirubina, o que indica que a cor azul tanto pode ter sido obtida do pastel dos tintureiros como do índigo

(*Indigofera tinctoria* L.) (Ferreira, 2004). O amarelo foi obtido pela mistura de lírio-dos-tintureiros, árvore-do-fumo (*Cotinus coggygria* Scop.), devido à presença dos seus principais cromóforos: fise-tina e fustina. Todos estes corantes podem ter sido usados aquando da elaboração do manuscrito, pois eram comumente encontrados em têxteis portugueses contemporâneos (Claro e Ferreira, 2020; Manhita et al., 2014).

OBSERVAÇÃO DA TINTA E CARACTERIZAÇÃO MATERIAL

A coloração negra, que assume diferentes tons depois de aplicada no suporte, é uma das razões pelas quais esta tinta era apreciada. Pressupõe-se, dada a cor preta nas delimitações dos elementos figurativos, nos preenchimentos dos desenhos das várias letras e em algumas capitulares, que quando o códice foi escrito a tinta teria cor preta. Porém, parte substancial da tinta usada nos textos e figuras apresenta-se atualmente castanha. Esta alteração de cor pode derivar da oxidação da tinta, promovida por vários fatores, entre os quais as condições ambientais a que o códice esteve sujeito e o seu próprio acondicionamento, e que é potenciada quando se utiliza maior quantidade de tinta por área escrita.






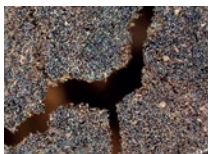



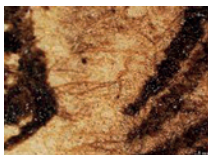






Dado o bom estado de conservação de grande parte do códice, a tinta deveria ser de boa qualidade (provavelmente uma tinta equilibrada, como anteriormente referido), embora diluída, o que se depreende pela fluidez que permitiu o desenho fino de cada letra e o detalhe das figuras. Aparentemente, foi utilizada menor quantidade de tinta nas hastes das letras do que na sua base. A última página escrita (p. 267), apresenta um soneto em latim cuja tinta tem cor castanha de tom bastante amarelado, distinta da dos restantes textos.

De forma geral, os textos e os elementos figurativos surgem em cor castanha com tonalidades variáveis, ao passo que nas delimitações e no preenchimento do desenho das letras observa-se a cor negra. Nas áreas negras é perceptível que foi aplicada uma maior quantidade de tinta relativamente às áreas castanhas. Consequentemente, a tinta empregue secava em agregados mais ou menos concentrados. Estas áreas aparentam ter uma maior tendência para fissurar, relativamente às áreas castanhas, devido ao acúmulo de matéria localizada.

Na Tabela 1 é apresentado um resumo das diferentes tonalidades do meio de escrita e do estado de conservação dos fólhos onde foi usado.

TABELA 1

Descrição das páginas e tintas de escrita, avaliação do estado de conservação, aspeto morfológico e danos associados à ação da tinta. © Laboratório HERCULES

IMAGENS DE MO DIGITAL		N.º PÁGINA E DESCRIÇÃO VISUAL	ASPETO MORFOLÓGICO DA TINTA	DANOS ASSOCIADOS À AÇÃO DA TINTA
20×	140×	ESTADO DE CONSERVAÇÃO DO FÓLIO*		
		 p. 21, elemento figurativo  bastante danificado	irregular	fissuras, lacunas e perda de material de suporte
		 p. 119, texto – parte da letra E  bastante danificado	irregular	fissuras, lacunas e perda de material de suporte
		 p. 121, elemento figurativo  ligeiramente danificado	irregular	migração de tinta proveniente do verso do fólio
		 p. 267, texto – parte de uma letra  não apresenta danos	regular	inexistentes

* O estado de conservação foi avaliado segundo o modelo de classificação de Reissland e Hofenk de Graaff (2001).

Dois grupos de páginas, 118-123 e 134-157, evidenciam grande fragilidade, algumas com perda total de suporte (Figura 6).

Algumas marcas derivadas do desgaste causado pelo tempo e pelo uso em geral estão exemplificadas na Figura 7.



FIGURA 6. Páginas que evidenciam fragilidade: a) pp. 142-143 e b) pp. 150-151. © Laboratório HERCULES.

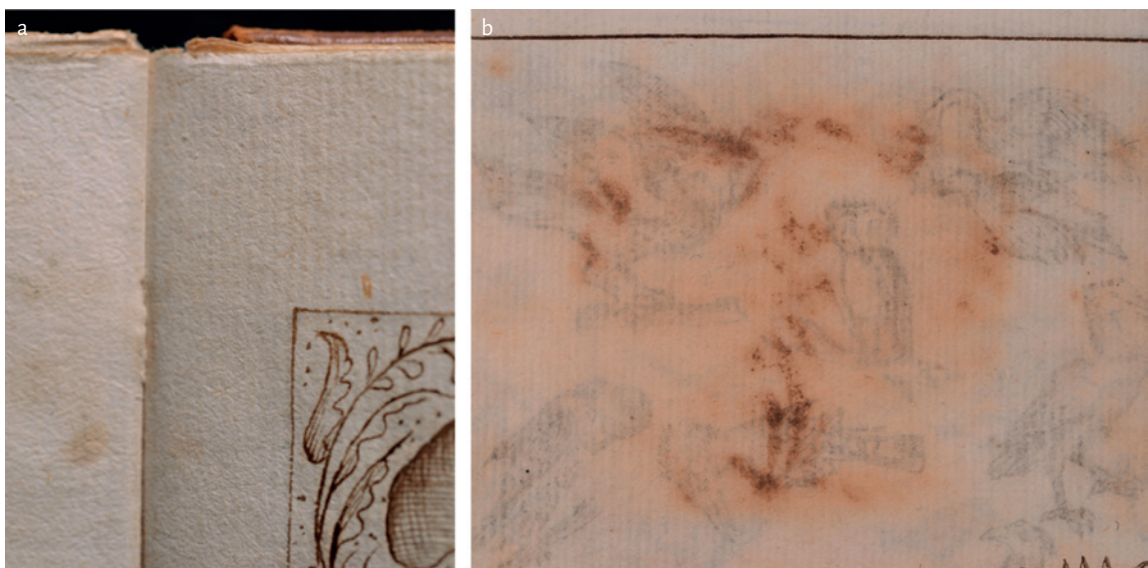


FIGURA 7. Detalhes fotográficos de diferentes patologias: a) manchas devidas à degradação natural do suporte de papel; b) migração da tinta para o verso do fólio. © Laboratório HERCULES.

Complementarmente, foi usado um microscópio digital portátil que possibilitou a aquisição de imagens em áreas de acesso particularmente difícil, quer pela estrutura do próprio livro, quer pelo seu frágil estado de conservação, e permitiu a observação com recurso a radiação UV. As áreas nas quais ocorreu migração da tinta proveniente do verso dos fólhos são mais bem delimitadas e visualizadas quando iluminadas com radiação UV, apresentando tom arroxeadado como se observa na Figura 8. Segundo o modelo proposto por Reissland (2001), os iões Fe (II) em excesso permanecem em geral nas zonas circundantes à tinta, ocorrendo reações de oxidação

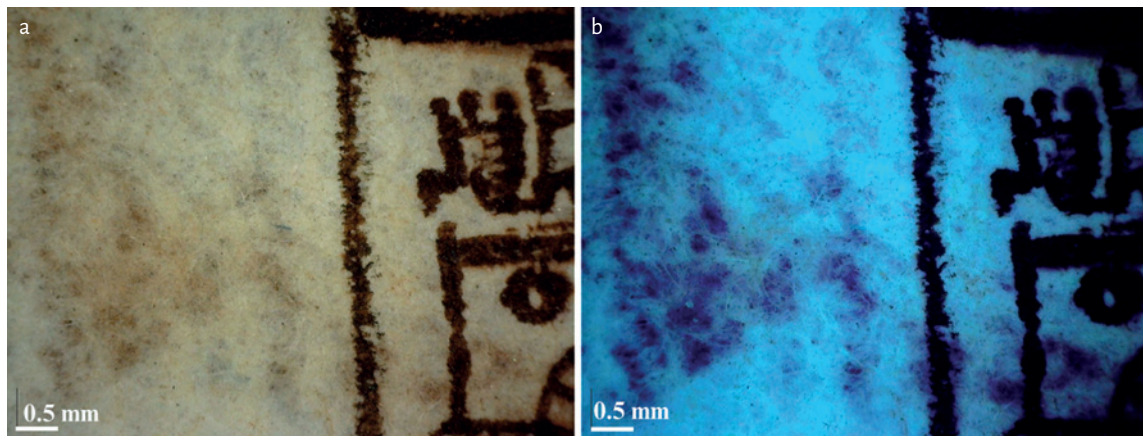


FIGURA 8. Imagens adquiridas com microscópio digital: *a)* detalhe de elemento figurativo (p. 4) adquirido com radiação Vis; *b)* com radiação UV, que evidencia a degradação por migração de elementos decorativos com maior quantidade de tinta.
© Laboratório HERCULES.

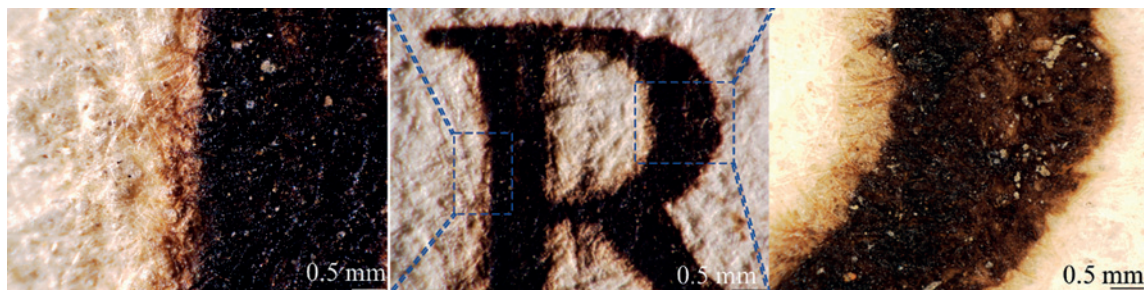


FIGURA 9. Imagens de MO digital com iluminação rasante: ao centro, pormenor da letra R na p. 7; à esquerda e à direita, imagens (140×) que evidenciam a distribuição heterogênea da tinta e a presença de diferentes partículas na sua superfície.
© Laboratório HERCULES.

da celulose, catalisada por estas iões na vizinhança dessas zonas, com a observação de halos fluorescentes de cor esverdeada à volta da tinta, e que se pode estender até ao verso do fólio, nos primeiros estádios do processo de degradação. As etapas seguintes correspondem à ausência de fluorescência e intensificação da cor castanha no verso do fólio até à quebra do suporte na zona de tinta. Neste caso e nas restantes observações realizadas sob radiação UV não se observaram os halos esverdeados referidos no modelo de Reissland (Reissland, 2001).

Com recurso à microscopia ótica digital foram também observadas, apenas nas áreas de tinta, diversas partículas de diferentes tamanhos, cores e morfologias (Figura 9). Estas partículas podem ter resultado da deposição de poeiras, resíduos associados aos utensílios usados para escrever e/ou produtos de degradação da própria tinta.

Segundo Camera (2007), a presença de partículas cristalinas pode estar associada ao processo de envelhecimento da tinta e tem como principais fatores, entre outros, o método de

aplicação, a qualidade da tinta aplicada por área escrita e o tipo de suporte usado. Para além disso, a utilização de tratamentos de conservação é muitas vezes responsável pela formação de partículas de diferentes tamanhos nos suportes de escrita.

No que diz respeito às degradações observadas, as fissuras e a perda de material são as mais graves, sendo predominante no conjunto de páginas onde se encontram as representações das várias letras (pp. 138-156), o que sugere que estejam relacionadas com a quantidade de tinta aplicada por área de escrita.

A análise da cor complementa a informação dos registos fotográficos e permite registar mais fielmente as diferenças cromáticas das tintas do códice. A Tabela 2 relaciona os valores das coordenadas do sistema CIEL*a*b*, obtidos pela análise colorimétrica, com as tintas ilustradas nas imagens de MO digital. O escurecimento das tintas de castanho-claro a preto leva a uma diminuição evidente do parâmetro L* em cerca de 20 valores de diferença. A coordenada b* (amarelo/azul), mais positiva na tinta castanho-clara, está de acordo com a maior contribuição de amarelo que se pode perceber nesta tinta enquanto a tinta castanho-escura apresenta um tom mais avermelhado, dado pelo maior valor positivo da coordenada a* (verde/vermelho).

TABELA 2

Imagens de MO digital de tintas com diferentes cores e respetivos valores das coordenadas L*, a*, b*

TINTA CASTANHO-CLARA (p. 267)	TINTA CASTANHO-ESCURA (p. 1)	TINTA PRETA (p. 119)
		
48.92, 4.15, 14.67	42.23, 6.15, 12.67	28.76, 1.28, 2.30

O uso combinado de diferentes técnicas permitiu confirmar que apenas foi usada tinta ferrogálica como meio de escrita. As análises por SEM/EDS e EDXRF mostram a presença de elementos como Fe, Cu, Zn, K e S, característicos da tinta ferrogálica. Elementos como Mg e chumbo (Pb) foram também identificados (Figura 10). Para além disso, os espetros de μ -Raman (dados não apresentados) confirmam a presença da tinta ferrogálica com as principais bandas características a ~ 1364 e ~ 1448 cm^{-1} .

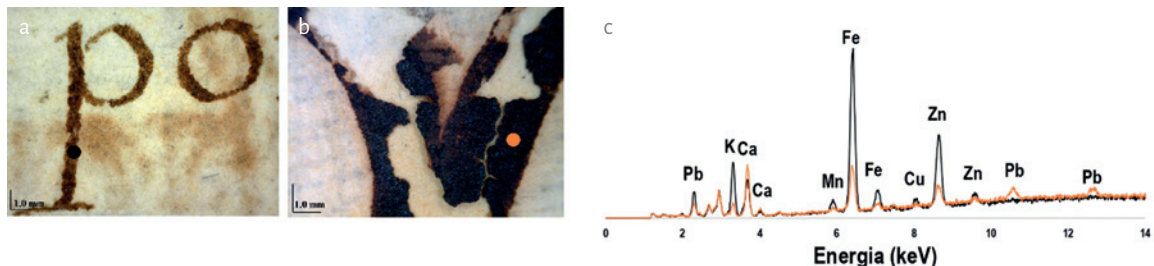


FIGURA 10. Imagens de microscopia digital de: a) p. 18; b) Imagens de microscopia digital de p.127 onde se assinalam os pontos analisados por EDXRF; c) nos espectros de EDXRF estão assinalados os picos relativos a Ca, K, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb (os espectros foram normalizados relativamente à intensidade máxima do pico associado ao efeito de Compton). © Laboratório HERCULES.

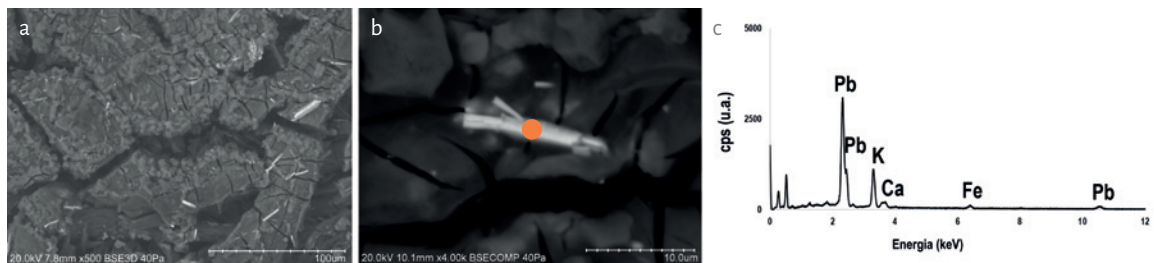


FIGURA 11. Análise por SEM/EDS de uma amostra do p. 119: a) e b) imagens de SEM, com diferentes ampliações, onde se indica o ponto analisado por EDS; c) espectro de EDS, assinalando-se os picos relativos a Pb, K, Ca e Fe. © Laboratório HERCULES.

Embora as análises *in situ* por EDXRF realizadas em 30 páginas tenham demonstrado que as tintas têm composição elementar semelhante, as razões de Zn relativamente a Fe variam ao longo do códice, podendo definir-se dois conjuntos: o grupo de páginas 4-119 apresenta menor valor para a razão Zn/Fe do que o grupo de páginas 121-265. Os resultados sugerem a hipótese de terem sido usadas diferentes tintas para redigir e decorar este códice. À tinta utilizada no conjunto de páginas 121-265, para além do vitríolo verde (sulfato de ferro), pode ter sido propositadamente adicionado vitríolo branco (sulfato de zinco). Por outro lado, no outro conjunto de páginas 4-119, o baixo valor da razão Zn/Fe pode sugerir a utilização de apenas vitríolo verde, embora contaminado por Zn. O mesmo se pode pensar relativamente à presença de Cu, dada a baixa razão Cu/Fe.

Outro aspeto que mereceu atenção foi a presença de partículas enriquecidas em Pb nas áreas com tinta (Figura 11).

As amostras de tinta recolhidas deste livro apresentam partículas ricas em chumbo com comprimento $\leq 15 \mu\text{m}$, aproximadamente. Desconhecem-se registos que mencionem o uso de chumbo em receitas de tinta ferrogálica, pelo que a sua presença pode estar relacionada com resíduos provenientes das caldeiras onde o vitríolo era purificado ou com utensílios de escrita, como tinteiros. Defendem esta última hipótese alguns estudos que referem a existência de tinteiros de chumbo ou de misturas de metais que incluem este elemento (Carmino Martínez, 2017; Ecksart, 2017).

Para além disto, é de referir que na receita de tinta para papel de Juan Iciar se recomenda que, após a sua preparação a tinta seja acondicionada num recipiente de chumbo: «(...) y finalmente bien colada guarden la en vna vasija de plomo, o en vna bota muy bien cubierta (...)» (Iciar, 1548, p. 14). Embora Pessoa não tenha transcrito esta informação, tinha conhecimento dela e, por isso, é possível que ele próprio tenha guardado a sua tinta num recipiente de chumbo. De facto, é sabido que o Pb metálico sofre oxidação a Pb (II) em meio ácido ($\text{pH} < 5$) e que os ácidos orgânicos também são responsáveis pela corrosão do chumbo. O ião Pb (II) pode posteriormente participar em diferentes reações, nomeadamente, com o dióxido de carbono (CO_2) do ar ou com espécies presentes na tinta, como ião sulfato em excesso (SO_4^{2-}), e dar origem a sulfato de chumbo (PbSO_4) ou carbonato de chumbo (PbCO_3) (Leygraf et al., 2016; Lyon, 2010). Por outro lado, microfragmentos do tinteiro podem também soltar-se e serem incorporados na tinta.

Foram ainda encontradas partículas enriquecidas em Mg, dispersas pela superfície dos fólhos, mas predominantemente nas áreas com tinta. Análises pontuais por EDS revelaram que, em algumas partículas, o Mg está associado ao S, enquanto noutras não é detetado este último elemento. O Mg está muitas vezes associado a tratamentos de conservação por desacidificação, muito em voga a partir do século XX (Stauderman et al., 1996; Morenus, 2003). Não existe registo ou informação de que o *Maniz*. Cód. 99 tenha sido intervencionado e, caso contrário, provavelmente a primeira abordagem seria a recuperação da estrutura dos fólhos e só depois se procederia a uma eventual desacidificação. Posto isto, novas investigações são necessárias para enquadrar a presença destas partículas enriquecidas em Mg.

NOTAS FINAIS

Comprometemo-nos a analisar esta obra com um olhar abrangente às áreas das ciências físicas para que desvendássemos os materiais e técnicas usados na sua produção. Por isso, este capítulo incidiu sobre o seu estudo técnico-material e estado de conservação.

Foi feita uma análise geral do códice, de modo a dar a conhecer as suas principais características. Esta análise permitiu verificar que embora parte dela esteja bem conservada, um conjunto de fólhos encontra-se bastante fragilizado. Foram observadas manchas e alterações da cor do suporte que podem estar relacionadas com o manuseio e uso em geral bem como com um acondicionamento inadequado que propiciou a exposição da obra a condições ambientais não controladas. Para além destes, a ação da tinta ferrogálica, usada para redigir este códice, é também responsável pelas degradações acima mencionadas, entre outras mais graves, como fissuras, lacunas e perdas de material.

Verificou-se também que o manuscrito apresenta uma encadernação bastante particular, resultante da conjugação de vários pormenores que não eram frequentemente encontrados numa mesma obra, como o uso alternado de cores complementares nas fitas dos fechos, a decoração de fundo em forma de diamante, a presença de motivos dourados usados a partir do século XVII, e a semelhança de aspetos individuais com outras encadernações contemporâneas da coleção de Reservados da BPE.

Com recurso a diferentes técnicas analíticas, caracterizou-se o suporte de papel e as tintas de escrita. Confirmou-se que o papel usado é de fabrico manual, composto por uma mistura de trapo (linho e/ou cânhamo) e que nas margens existem vestígios de folha de ouro. Relativamente às tintas de escrita, as análises elementares permitiram identificar elementos característicos da tinta ferrogálica, tais como enxofre, potássio, ferro e zinco. Para além disto, foram detetadas variações nas proporções da razão de Zn/Fe. Estes resultados sugerem que foram usadas diferentes tintas na redação do códice, não se descartando a possibilidade de que a tinta onde não se utilizou vitríolo branco tenha sido produzida de acordo com a receita de tinta para papel descrita no códice (pp. 21-22). De facto, uma importante contribuição deste códice são as receitas de tinta ferrogálica para suporte de papel e pergaminho descritas no tratado de *Orthographia*. Estas receitas foram comparadas com outras, descritas em tratados de ortografia de períodos semelhantes ou próximos. Esta abordagem trouxe à luz semelhanças com as receitas descritas na obra de Juan Iciar (Iciar, 1548), concluindo-se que estas foram adotadas por António Pessoa.

Futuramente será importante integrar os resultados obtidos e compará-los com estudos e simulações laboratoriais para melhor compreender os aspetos que contribuem para os diferentes estados de conservação verificados. No entanto, por comparação com outros manuscritos de ortografia é possível supor que o grau de degradação está relacionado com a quantidade de tinta aplicada por área de escrita. Áreas mais degradadas apresentam uma maior quantidade de tinta. Por fim, sublinha-se que a ausência de aplicação de tratamentos de conservação e restauro bem como o manuseio e acondicionamento inapropriado e o prolongamento destas situações contribuem para uma situação desfavorável à conservação da obra. Com este estudo pretende-se também alertar para estas situações e contribuir para um diálogo que permita levar a cabo ações concretas para a salvaguarda e a valorização do património escrito.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a Ofélia Sequeira pela transcrição dos textos de António Pessoa e respetiva transcrição para português atual. Agradecem também a disponibilidade do Museu Nacional Frei Manuel do Cenáculo, em cujo laboratório se realizou o registo fotográfico, bem como ao Laboratório HERCULES da Universidade de Évora e do Laboratório José Figueiredo – DGPC onde foram feitas as análises laboratoriais. Agradece-se a Ana Cristina Machado pela separação e identificação das fibras da amostra do suporte de papel e a Lília Esteves pela ajuda na identificação da pele da encadernação. Agradece-se a Tiago C. P. dos Reis Miranda e a Marc H. Smith a revisão do texto e as sugestões. Agradece-se por fim à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento do projeto IronIC (PTDC/ART-HIS/32327/2017) e financiamento institucional (UIDB/04449/2020 e UIDP/04449/2020) e da bolsa de doutoramento (SFRH/BD/147528/2019).



REFERÊNCIAS

- Aceto, M.; Agostino, A.; Boccaleri, E.; Garlanda, A. (2008) The Vercelli Gospels laid open: an investigation into the inks used to write the oldest Gospels in Latin, *X-ray Spectrometry*, 37(4), 286–292.
- Artioli, G. (2010) *Scientific Methods and Cultural Heritage*, Oxford University Press, New York.
- Barrett, T. (2011) *Paper through time: non-destructive analysis of 14th- through 19th-century European-style papers*, University of Iowa, Iowa, <http://paper.lib.uiowa.edu/european.php> (acesso 30-11-2021).
- Bueno, D. (1690) *Arte nuevo de enseñar a leer, escribir y contar príncipes, y señores*, Domingo Gascón, Zaragoza.
- Camera, D. (2007) Crystal formations within iron gall ink, *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(2), 153-174.
- Cárcel Ortí, M.; Odena, J. (1979) La tinta y su composición. Cuatro recetas valencianas (siglos XV-XVII), *Revista de Archivos, Bibliotecas y Museos*, 82, 415-426.
- Cardon, D. (2003) *Le monde des teinture naturelles*, Belin, Paris.
- Carmino Martínez, C. del (2017) Escritura y oficina en el siglo XVIII: La administración de correos de Lima, *Historia. Instituciones. Documentos*, 36.
- Carvalho, D. N. (1904) *Forty centuries of ink*, The Banks Law Publishing Co., New York.
- Claro, A.; Ferreira, M. J. P. (2020) Chinese textiles for the Portuguese market: rethinking their history through dye analysis, *Textile Museum Journal*, 47, 109-136.
- Costa, A. J. da (1993) *Normas gerais de transcrição e publicação de documentos e textos medievais e modernos*, Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Eckardt, H. (2017) Materials and production, in *Writing and power in the Roman world: literacies and material culture*, Cambridge University Press, New York, 53-67.
- Ferreira, E. S. B.; Hulme, A. N.; McNab, H.; Quye, A. (2004) The natural constituents of historical textile dyes, *Chemical Society Reviews*, 33(6), 329-336.
- Ferreira, L. G. (2002) *Erário mineral*, 2 vols., ed. J. F. Furtado, Editora Fiocruz, Belo Horizonte.
- García, R. (2020) *Papel y tintas en el patrimonio documental. Evolución a largo plazo, deterioro y propuestas de conservación y estabilización*, Dissertação Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidad de Sevilla, Sevilla.
- Gilchrist, A.; Nobbs, J. (2017) Colorimetry, theory, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, eds. J. C. Lindon, G. E. Tranter e D. Koppelaar, Academic press, London e San Diego, 328-333.
- Guareschi, R. (1920) *Tintas de escribir: manual teorico practico*, Gustavo Gili, Barcelona.
- Guerra, M. F. (2000) The study of the characterisation and provenance of coins and other metal work using XRF, PIXE and activation analysis, in *Radiation in Art and Archeometry*, eds. D. Creagh e A. Bradley, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 378-416.
- Iciar, J. (1548) *Recopilacion subtilissima, intitulada Orthographia practica: en la qual se enseña a escreuir perfectamente, ansi por practica como por geometria todas las suertes de letras que mas en nuestra España y fuera della se vsan [...]*, Bartholome de Nagera, Çaragoça.
- Karpenko, V.; Norris, J. A. (2002) Vitriol in the history of chemistry, *Chemicke Listy*, 96(12), 997-1005.
- Kleem, D.; Philipp, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. (1998) Comprehensive cellulose chemistry. Volume 1. Fundamentals and analytical methods, *Journal of the American Chemical Society*, 121(37), 8677-8680.
- Kroustallis, S. (2002) Escribir en el siglo XVI: recetas de la tinta negra española, *Revista de la Real Sociedad Económica Matritense*, 48, 99-112.
- Lerf, A.; Wagner, F. E. (2016) Model compounds of iron gall inks – a Mössbauer study, *Hyperfine Interactions*, 237(1), 13-18.
- Leygraf, C.; Wallinder, O. W.; Tidblad, J.; Graedel, T. (Eds.) (2016) Chemical mechanisms of lead corrosion, in *Atmospheric corrosion*, 2.ª ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 316-326.
- Lyon, S. B. (2010) Corrosion of lead and its alloys, *Materials Science and Materials Engineering*, 3, 2053-2067.
- Manhita, A.; Balcaen, L.; Vanhaecke, F.; Ferreira, T.; Candeias, A.; Barrocas Dias, C. (2014) Unveiling the colour palette of Arraiolos carpets: material study of carpets from the 17th to 19th century period by HPLC-DAD-MS and ICP-MS, *Journal of Cultural Heritage*, 15(3), 292-299.
- Mercedarios (1685) *Constitutiones Ordinis Excalceatorum B. Mariae de Mercede Redemptionis Captivorum*, apud Thomam Lopez de Haro, S.I.. (BNE 3/64148), Biblioteca Nacional de España, Madrid. <http://bdh-rd.bne.es/viewer.vm?id=0000239627&page=1> (acesso 22-09-2022).

- Mitchell, C. A.; Hepworth, T. C. (1904) *Inks: Their Composition and Manufacture*, Charles Griffin & Company, Ltd., London.
- Morenus, L. S. (2003) In search of a remedy: History of treating iron-gall ink at the Library of Congress, *The book and paper group annual*, 22, 119-125.
- Neevel, J.G. (1995) Development of a new conservation treatment for ink corrosion, based on the natural anti-oxidant phytate, in *Preprints of the 8th International congress of IADA*, eds. M. S. Koch e K. J. Palm, IADA, Tübingen, 93-100.
- Neevel, J. G. (1995a) Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron-gall inks, *Restaurator*, 16(3), 143-160.
- Nunes, M.; Relvas, C.; Figueira, F.; Campelo, J.; Candeias, A.; Caldeira, A.T.; Ferreira, T. (2015) Analytical and microbiological characterization of paper samples exhibiting foxing stains, *Microscopy and Microanalyses*, 21, 63-77.
- Ortiz, L. (1696) *El maestro de escribir, la theorica, y la practica para aprender, y para enseñar, este vtilissimo com otros dos artes nuevos: vno para saber formar rãfagos : otro para in ventar innumerables formas de letras*, Presso Paolo Baglioni, Venezia.
- Pastoureau, M. (2004) *Une histoire symbolique du Moyen Âge occidental*, Éditions du Seuil, Lonrai.
- Perez de Gusman, F. (1517) *Comienca la Cronica des serenissimo Rey Don Juan el segundo deste noble, etc.* (BL c62g1), Database of Bookbindings, British Library, London. <https://www.bl.uk/catalogues/bookbindings/LargeImage.aspx?RecordId=020-00005196&ImageId=ImageId=42203&Copyright=BL> (acesso 22-09-2022).
- Reissland, B. (2000) Visible progress of paper degradation caused by iron gall inks, in *Postprints of The iron gall ink meeting*, University of Northumbria, Newcastle upon Tyne, 67-72.
- Reissland, B.; Hofenk de Graaff, J. (2001) Condition rating for paper objects with iron-gall ink, *ICN-information*, 1, 1-4.
- Silveira, F. R. (s.d.) *Treatises by Francisco Roiz Silveira or Silveira...* (Ms Add 25419), Database of Bookbindings, British Library, London. <https://www.bl.uk/catalogues/bookbindings/LargeImage.aspx?RecordId=020-000020029&ImageId=ImageId=58051&Copyright=BL> (acesso 22-09-2022).
- Simões, A. V. (1933) A Flandres, Portugal e os primórdios do capitalismo moderno, in *Estudos de História*, ed. A. A. Marques de Almeida (Trad. M. Kelly), Centro de História da Universidade de Lisboa, Lisboa, 31-66.
- Smith, C. S.; Hawthorne, J. G. (1974) *Mappae Clavicula: A little key to the world of medieval techniques*, *American Philosophical Society*, 64(4), 1-128.
- Stijnman, A. (2006) Iron gall inks in history: ingredients and production, in *Iron gall inks: on manufacture, characterisation, degradation and stabilization*, eds. J. Kolar e M. Strlic, National and University Library, Ljubljana, 25-68.
- Stauderman, S. D.; Brückle, I.; Bischoff, J. J. (1996) Observations on the use of Bookkeeper deacidification spray for the treatment of individual objects, *The Book and Paper Group Annual*, 15, 127-143.
- Stuart, B. H. (2007) *Analytical techniques in materials conservation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Wouters, J.; Grzywacz, C. M.; Claro, A. (2011) A comparative investigation of hydrolysis methods to analyze natural organic dyes by HPLC-PDA: nine methods, twelve biological sources, ten dye classes, dyed yarns, pigments and paints, *Studies in Conservation*, 56(3), 231-249.