



**Margarida Palma Marques da Silva Faustino**  
Departamento de Conservação e Restauro  
Licenciatura em Conservação e Restauro

**O desafio da caracterização material e avaliação do estado de conservação de peles de encadernação semi-curtidas com alúmen do *scriptorium* medieval do Mosteiro de Alcobaça**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Mestrado em Conservação e Restauro,  
especialização em Documentos Gráficos

Orientador: Professora Doutora Conceição Casanova  
Professora, Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientador: Doutora Catarina Pinheiro  
Investigadora, Laboratório Hércules, Évora

Júri:

Presidente: Professora Doutora Agnès Le Gac  
Professora auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade NOVA de Lisboa

Arguente: Inês Isabel Simões de Abreu dos Santos Correia,  
Conservadora responsável no MUDE - Museu do Design e da Moda  
Professora Doutora Conceição Casanova

Vogal: Professora, Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade NOVA de Lisboa

**Dezembro 2020**

**O desafio da caracterização material e avaliação do estado de conservação de peles de encadernação semi-curtidas com alúmen do scriptorium medieval do Mosteiro de Alcobaça**

Copyright © Margarida Palma Marques da Silva Faustino, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor

*"The real act of discovery consists not in finding  
new lands but in seeing with new eyes"*

Marcel Proust

## Agradecimentos

---

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Conceição Casanova, por me ter dado a conhecer todo o universo dos documentos gráficos, e me apresentar este projeto desafiante da procura do alúmen em peles históricas de encadernação. Obrigada por toda a disponibilidade, orientação e ajuda ao longo deste percurso. À minha co-orientadora, Doutora Catarina Pinheiro, por toda a preciosa ajuda e toda a paciência na resolução de desafios que surgiram ao longo deste caminho. Obrigada pela companhia nesta procura incansável pela ciência por detrás deste material histórico e na divagação pelo campo da mineralogia, na procura do mineral impossível.

A todos os que contribuíram para a realização deste trabalho e me acolheram no projeto Horizontes Cistercienses, em especial, à Doutora Catarina Gonçalves por toda a simpatia, disponibilidade e ajuda na seleção da amostra de códices a estudar. Aos membros da equipa do Laboratório Hércules, Doutora Mathilda Larsson, Doutor Pedro Barrulas, Doutora Catarina Miguel, Sílvia e Manuel pela ajuda nas análises realizadas. À Doutora Maria Helena Godinho e Doutor João Canejo do Departamento de Materiais, por toda a disponibilidade e ajuda. Obrigada também aos meus colegas Ana e Samuel, por me apresentarem com todo o entusiasmo o mundo dos códices medievais.

À Biblioteca Nacional de Portugal, pelo acesso e possibilidade de testemunhar o estudo destes códices de valor incalculável.

À minha *madri*, por ter sido desde sempre um exemplo na minha vida académica, principalmente para os estudos, mas não podemos esquecer as festas. E que continuará a ser uma presença importante para os anos que virão.

Às minhas amigas, Alice, Beatriz, Catarina, Madalena e Vera. Sem vocês este percurso de cinco anos não tinha sido a mesma coisa. Muito obrigada por todas as pausas de *fotossíntese* que impulsionaram toda esta união e cumplicidade. Obrigada por todo o apoio, conselhos e pela muito paciência para as minhas indecisões e perdas de memória constante. Vocês foram sem dúvida um grande pilar e tenho a certeza que assim continuará a ser.

Por fim, mas o maior agradecimento que posso dar vai para a minha família e para o André. À minha mãe, ao meu pai, e ao meu irmão por serem os meus maiores exemplos de vida, e a razão pela qual tudo isto foi possível.

Ao André, o meu companheiro de aventuras. Por me demonstrar da melhor maneira que tudo é possível se apenas acreditarmos e lutarmos por isso. *Always*.

---

## Resumo

---

O espólio de códices do Mosteiro de Santa Maria de Alcobaça representa uma das coleções de códices medievais mais importantes na Europa e uma fonte informativa primária de grande valor para diferentes áreas de investigação. Ao consultar bibliografia existente sobre a temática da materialidade de códices medievais foi possível constatar a existência de uma lacuna informativa relativamente às peles semi-curtidas com alúmen (de cor branca), à sua caracterização e problemas de conservação. Comparativamente às peles de encadernação curtidas com taninos (de cor castanha), a diferença é muito significativa. Os poucos estudos existentes neste tipo de curtimenta apresentam poucas informações e algumas das conclusões retiradas são pouco claras. Esta dissertação vem chamar a atenção para esta lacuna informativa e tentar propor algumas respostas a questões levantadas durante o estudo destas peles. Como a caracterização material do agente de semi-curtimenta que se tem vindo a assumir *à priori*, tratar-se de alúmen pela tonalidade branca da encadernação. Outro aspeto consiste no levantamento sistemático das principais patologias de deterioração presentes neste tipo de material, trabalho desenvolvido nesta dissertação e até a data desconhecido. Para este propósito foram selecionados como caso de estudo cinco códices do Mosteiro de Alcobaça (ALC. 159, 244, 245, 338, 426) com encadernações originais dos séculos XII-XIII.

A análise material destes códices permitiu identificar alumínio (Al) na sua composição com a técnica SEM-EDS, comprovando a utilização do alúmen, mas também um outro elemento, o cobre (Cu), que veio levantar questões relativamente ao processo/agente de curtimenta realmente utilizados nestas peles históricas. Relativamente ao diagnóstico de patologias, as peles de encadernação dos códices analisados apresentam, sistematicamente, enrijecimento e deformação da pele, encarquilhamento, fissuração e *crquelure*, escurecimento superficial e perdas de flor da pele, possivelmente associadas a mecanismos físico-químicos de deterioração interna da pele; além de outras patologias causadas por agentes externos pontuais, como abrasão, lacunas, biodeterioração, manchas e depósitos de substâncias variados. De forma a associar as principais patologias observadas a fatores internos de deterioração foi programada a realização do teste da temperatura de encolhimento das fibras e o teste de pH. O primeiro revelou-se significativo para dois dos cinco códices.

**Termos-chave:** Alcobacenses, Cisterciense, Encadernações, Pele semi-curtida, Alúmen, Caracterização material, Diagnóstico de patologias.

## *Abstract*

---

The codex collection of the Monastery of *Alcobaça* represents one of the most important medieval codex collection in Europe and a primary source of information of great value for different areas of research. By consulting the existing bibliography on the topic of materiality of medieval codices, it was possible to verify the existence of an information gap regarding tawed leather (white appearance), their characterization and conservation problems. Compared to tanned leather (brown appearance), the difference is abysmal. The few existing studies on this type of skin show unclear results. This dissertation draws attention to this information void and tries to propose some answers to the questions raised during the study of these skins. As the material characterization of the tawing agent has been assumed to be alum due to the white aspect of the binding. It also consisted in compiling information regarding the main deterioration pathologies present in this type of material. For this purpose, five codices of the Monastery of *Alcobaça* were selected as the case study (ALC. 159, 244, 245, 338, 426) with original binding from the 12th-13th centuries.

The material characterization of these codices identified aluminium (Al) in its composition with SEM-EDS, proving the use of alumen, but also another element, copper (Cu), which raised questions regarding the tanning process/tanning agent actually used historic skins. Regarding the diagnosis of pathologies, it was noticed a systematically stiffness and deformation of the skin, shrinkage, small cracks, superficial darkening and loss of the first layer of the skin, probably associated with a physical-chemical deterioration of the skin; in addition to other pathologies caused by external punctual agents, such as abrasion, gaps, biodeterioration, stains and deposits of various substances. To relate the main pathologies observed with internal deterioration factors, two chemical analysis were performed such as the test of the shrinkage temperature and the pH analysis. The first proved to be considerable for two of the five codices.

**Keywords:** *Alcobacenses*, Cistercian, Bookbindings, tawed leather, Alum, Material characterization, Pathologies diagnose.

## Publicações

Pinheiro, C. Faustino, M. Tourais, A., Gonçalves, C. Casanova, C. (2020). The Medieval Leather Bookbinding of Santa Maria de Alcobaça: Technological Approaches. Medieval Europe in Motion V – Materialities and Devotion (5<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> centuries). (Submetido)

## Índice de Conteúdos

Agradecimentos .....	IV
Resumo.....	V
Abstract .....	VI
Publicações.....	VII
Índice de Conteúdos.....	VII
Índice de Figuras .....	VIII
Índice de Tabelas.....	IX
Lista de Símbolos e Abreviaturas .....	XI
Preâmbulo .....	1
1. Introdução à Encadernação Medieval e Semi-Curtimenta Mineral.....	2
2.Composição e Processos da Manufatura das Peles .....	4
<b>Alúmen – propriedades e história .....</b>	<b>4</b>
3. Caracterização material da encadernação .....	12
<b>3.1. Estado da Arte.....</b>	<b>12</b>
3.1.1. Alúmen .....	12
3.1.2 Origem Animal.....	16
3.1.3 Brochos metálicos .....	18
<b>3.2. Metodologias selecionadas.....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Alúmen .....	18
3.4.2. Origem Animal.....	20
<b>3.3 Resultados e discussão .....</b>	<b>21</b>
3.3.1 Alúmen .....	21
3.3.2 Animal .....	28
3.3.3 Brochos metálicos .....	31
4. Estado de conservação.....	31
<b>4.1. Mecanismos de deterioração: Estado da Arte.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2. Métodos de avaliação do estado de conservação .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3. Metodologias selecionadas.....</b>	<b>37</b>
4.3.1. Avaliação visual do estado de conservação na amostra selecionada .....	37

4.3.2. Cálculo do valor de pH .....	38
4.3.3. Temperatura de Encolhimento das fibras (Ts) .....	39
<b>4.4. Resultados e discussão .....</b>	<b>40</b>
4.4.1. Caracterização das principais patologias .....	40
4.4.3. Resultados da avaliação de pH.....	44
4.4.2. Resultados dos testes da temperatura de encolhimento das fibras.....	44
5. Conclusão .....	46
Referências.....	49
Anexos.....	53
<b>Anexo I – Amostra Seleccionada .....</b>	<b>53</b>
<b>Anexo II - Terminologia estrutural do códice medieval .....</b>	<b>64</b>
<b>Anexo III – Pontos de análise .....</b>	<b>65</b>
<b>Anexo IV – Resultados analíticos dos brochos metálicos com EDXRF .....</b>	<b>70</b>
<b>Anexo V – Proposta de protocolo LA-ICP-MS .....</b>	<b>71</b>
<b>Anexo VI – Patologias identificadas.....</b>	<b>72</b>

## Índice de Figuras

Figura 1 - Representação de uma oficina de transformação de alunite em alúmen [16]. .....	5
Figura 2 - Esquemática da estrutura de pele animal, vista estratigráfica [27]. .....	7
Figura 3 - Aminoácidos constituintes e estrutura final de hélice tripla do colagénio [33]. A nível estrutural, as peles de animais vertebrados partilham uma estrutura constituída essencialmente por ligações de fibras de proteína, especificamente da proteína do colagénio com moléculas extremamente longas e organizadas em aglomerados [14,26,33].....	9
Figura 4 - Modelo de interação entre o alumínio e a proteína de colagénio [14]. .....	9
Figura 5 - Tawer a misturar mecanicamente a mistura com o alúmen nas peles [36]. .....	10
Figura 6 - Esquema síntese das três grandes fases de transformação das peles semi-curtidas com alúmen, e respetivos procedimentos.....	11
Figura 7 - Espectro EDXRF apresentado por Carsote et al (2018), que afirma a presença de alumínio na amostra analisada de peles brancas [38]. .....	14
Figura 8 - Exemplos do padrão folicular de peles animais comumente utilizadas para encadernações históricas. a) Padrão folicular de bezerro; b) Padrão folicular de ovelha; c) Padrão folicular de cabra; d) Padrão folicular de porco [56]. .....	17
Figura 9 - Espectros EDXRF (in situ) das peles de encadernação dos códigos ALC_159, ALC_244, ALC_245, ALC_338 e ALC_426.....	22
Figura 10 - Espectros EDXRF das peles de encadernação dos códigos ALC_159, ALC_244, ALC_245, ALC_338 e ALC_426.....	23
Figura 11 - Espectro EDS e respetiva quantificação das áreas analisadas da pele atual, ALC. 159, 244, 245, 338 e 426. ....	25
Figura 12 - Imagens adquiridas por SEM-EDS da distribuição elementar de Cu e Al em parte da amostra analisada do ALC. 159. É possível observar a presença destes dois elementos na partícula nitidamente distinguível nas fibras. ....	27

Figura 13 - Espectro EDS e respetiva quantificação da pele de encadernação do ALC. 239, onde é também possível observar a presença de alumínio.....	28
Figura 14 - Espectro EDXRF dos elementos metálicos do ALC. 159, onde são observados os principais elementos: Sn, Cu e Pb. ....	31
Figura 15 - Esquema da quebra da cadeia principal de colagénio por oxidação. Exemplo da transformação por oxidação de um aminoácido Arginina em Ácido Glutâmico [63].....	33
Figura 16 - Esquema síntese dos fenómenos de degradação associados às peles curtidas e sem-curtidas.....	33
Figura 17 - Esquema síntese das informações fornecidas com testes químicos distintos para averiguar estado de conservação de peles transformadas. Testes recorrentemente utilizados para peles tanadas. ....	34
Figura 18 - Esquema síntese das informações obtidas com o cálculo da Ts.....	37
Figura 19 - Gráfico resumo da incidência de cada patologia ocorrente em cada zona dos cinco códices analisados.....	44

## **Anexos**

Figura II. 1 - Desenhos da estrutura de um códice medieval por Jane Greenfield, (Conservation Unit of the Preservation Department of Yale University Library 2015). As encadernações da época medieval eram habitualmente decoradas com brochos metálicos nos planos do códice e fechos metálicos para o manter fechado (Pearson, 2013, p.249). ....	64
--	----

Figura IV. 1 - Espectros EDXRF (in situ) dos brochos metálicos dos códices ALC_244, ALC_245, ALC_338 e ALC_426.....	70
---	----

## *Índice de Tabelas*

Tabela 1 - Elementos identificados com a técnica de EDXRF e respetiva proposta de atribuições [16,31]. ....	21
Tabela 2 - Resultados da observação das peles por microscopia ótica, com o auxílio do microscópio portátil Pancellent e lupa, e respetivas propostas de atribuição do tipo de pele animal empregue nos códices.....	29
Tabela 3 - Escala utilizada para quantificar as patologias presentes nos códices em estudo ....	38
Tabela 4 - Proposta de patologias associadas às peles semi-curtidas com alúmen, respetiva descrição da mesma e indicação da sua ocorrência nos cinco códices estudados.....	41
Tabela 5 - Resultados da quantificação da ocorrência das patologias observadas a vista desarmada, utilizando a escala de 0 a 4 previamente apresentada.....	43
Tabela 6 - Resultados obtidos com o teste da Ts.....	45

## **Anexos**

Tabela I. 1 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 159 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.....	54
Tabela I. 2 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 159.....	55
Tabela I. 3 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 244 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.....	56
Tabela I. 4 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 244.....	57
Tabela I. 5 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 245 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.....	58
Tabela I. 6 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 245.....	59

Tabela I. 7 - Fotografias dos planos e lombada do código ALC. 338 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.....	60
Tabela I. 8 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 338.....	61
Tabela I. 9 - Fotografias dos planos e lombada do código ALC. 426 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.....	62
Tabela I. 10 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 426.....	63
Tabela II. 1 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 159. ....	65
Tabela II. 2 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 244. ....	66
Tabela II. 3 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 245. ....	67
Tabela II. 4 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 338. ....	68
Tabela II. 5 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 426. ....	69
Tabela VI. 1 - Proposta de patologias associadas às peles semi-curtidas com alúmen, respetiva descrição da mesma e indicação da sua ocorrência nos cinco códigos estudados.....	72

## *Lista de Símbolos e Abreviaturas*

---

©	Marca registada
°C	Graus Celsius
μ	Micro
kV	Quilovolt
eV	Electrão Volt
Å	Ångström
Alc.	Alcobacense (associado à quota dos códigos dada pela BNP)
T <sub>s</sub>	Temperatura de encolhimento das fibras
IEM	Instituto de Estudos Medievais
Lab Hércules	Laboratório Hercules
LAQV-REQUIMTE	Laboratório Associado para a Química Verde - Rede de Química e Tecnologia
BNP	Biblioteca Nacional de Portugal
CISTER-HOR	Projeto Horizontes Cistercienses
UNL	Universidade Nova de Lisboa
UE	Universidade de Évora
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia
FCSH	Faculdade de Ciências Sociais e Humanas
DCR	Departamento de Conservação e Restauro
EDXRF	Fluorescência de raios-X dispersiva de energias
LA-ICP-MS	Espectrometria de Massa por Plasma com Acoplamento Indutivo por Ablação a Laser
SEM-EDS	Microscopia Eletrónica de Varrimento – Espectroscopia de energia dispersiva
κ <sub>α</sub> , κ <sub>β</sub> , L <sub>α</sub> , L <sub>β</sub>	Diferentes níveis de energia de raios-X associados a picos espectrais de EDXRF
IDAP	Improved Damage Assessment of Parchment
DUPDA	Digitised User-friendly Parchment Damage Atlas

## Preâmbulo

---

Esta dissertação insere-se no projeto Horizontes Cistercienses (CISTER-HOR), iniciado a Outubro de 2018 e que conta com uma equipa multidisciplinar, proveniente de importantes unidades de investigação portuguesa: IEM (FCSH-UNL), Laboratório Hércules (UEvora) e REQUIMTE (FCTUNL). O projeto tem como principal objetivo realizar o estudo litúrgico e material (iluminuras e encadernações) de c. de 50 códices medievais Alcobacenses e determinar a sua relevância para a caracterização do *scriptorium* de Alcobça. Os resultados obtidos com este estudo interdisciplinar serão difundidos pela comunidade científica internacional com interesse na temática e partilhados com a BNP, instituição detentora da coleção de Alcobacenses.

Dentro dos objetivos do projeto CISTER-HOR, tal como referido no parágrafo anterior, inclui-se o estudo material das encadernações, sendo o foco deste trabalho o estudo das peles semi-curtidas com alúmen, nomeadamente a sua caracterização e análise, bem como a avaliação do seu estado de conservação. Este é o tipo de material que está patente na maioria das encadernações sobreviventes que constituem o conjunto dos códices Alcobacenses e para a realização da componente prática desta dissertação foram selecionados cinco códices que apresentam características da encadernação medieval cisterciense. No capítulo **1. Introdução à Encadernação Medieval e Semi-Curtimenta Mineral** é apresentada a escolha dos 5 códices para o estudo material, e um resumo da história das encadernações medievais bem como o significado, relevância e desafios no estudo da coleção de Alcobça. No capítulo **2. Composição e processos da Encadernação Medieval** são apresentadas as matérias historicamente utilizadas para a produção de peles de encadernação, onde é apresentada a história e propriedades do alúmen. A componente prática desta dissertação é apresentada no capítulo **3. Caracterização Material**, que conta com a apresentação e discussão do estado da arte referente à temática em estudo. Apresentando e discutindo as técnicas analíticas e os testes microquímicos passíveis de serem usados na caracterização destes materiais, desde o alúmen até à pele animal utilizada. Com esta recolha de informação foi possível constatar a falta de estudos incidentes na caracterização material, reforçando a importância do foco de estudo desta dissertação em peles semi-curtidas. É ainda apresentado e discutido todo o procedimento experimental utilizado e os seus resultados, que passou por técnicas analíticas para a identificação do agente de semi-curtimenta, como EDXRF com dois aparelhos distintos, SEM-EDS, LA-ICP-MS (produção do protocolo). Microscopia ótica para uma tentativa de identificação do tipo de pele animal utilizada na amostra selecionada, recorrendo aos microscópios portáteis Dino-Lite e Pancellent. O capítulo **4. Estado de conservação e propostas de conservação** apresenta uma recolha

bibliográfica referente aos mecanismos de deterioração conhecidos em peles de encadernação. Neste capítulo é ainda apresentado o trabalho prático referente ao estudo do estado de conservação da amostra selecionada. Como uma proposta de glossário de patologias que ocorrem mais frequentemente em peles semi-curtidas com alúmen e avaliação prática do seu estado de conservação em ambiente laboratorial, medição do pH e Temperatura de encolhimento das fibras (Ts). Tentando compreender se estes parâmetros podem estar associados às patologias observadas nos códices. Por fim, no capítulo **5. Conclusão**, são resumidos os principais resultados e conclusões obtidas bem como propostas para trabalhos futuros. Devido à situação atual de pandemia mundial, a presente dissertação tem uma maior componente teórica do que prática, mas os objetivos propostos foram, em geral, cumpridos.

## *1. Introdução à Encadernação Medieval e Semi-Curtimenta Mineral*

---

Encadernações fornecem proteção ao bloco de texto, constituído por cadernos (daí o nome encadernação), e estes eram por sua vez constituídos por fólhos e bifólhos. Ao longo da História, diversas técnicas e materiais foram utilizados para esta função. Previamente à introdução da mecanização no séc. XIX-XX, as encadernações eram realizadas individualmente e de forma manual; a sua decoração, mais ou menos elaborada, de acordo com a época e região, era escolhida de forma a personalizar o livro em produção, tornando-se parte integrante da história do livro [1].

Na Europa, as práticas de encadernação ditavam o uso de materiais como tábuas de madeira cobertas com pele animal transformada para encadernações que se pretendia que fossem permanentes [1]. Todas as encadernações detêm valores associados que importa cuidar, como o valor individual do artefacto e o da sua contribuição para a história do livro e da encadernação [2]. Diversos são, por isso, os autores que alertam para a importância do estudo e preservação deste relevante património histórico [2-7].

As encadernações que revestem um dado códice podem fornecer informações variadas relativamente ao mesmo, como o seu local de produção, a intencionalidade de consumo-leitura do códice e ainda fornecer um enquadramento histórico de quem outrora o possuiu, desde privados a bibliotecas (através de carimbos, nomes, iniciais) [2,3]. Pearson *et al* (2006) referem ainda que através da observação das características da encadernação de um códice e da sua condição física é possível constatar informações importantes como o conteúdo presente no

códice (através da decoração), e a influência e interesse do texto na sua época (encadernações originais em boa condição podem indicar uma menor consulta do texto) [2]. Por fim, tratamentos históricos, como a reencadernação, podem revelar uma extensa consulta e interesse pelo conteúdo do livro, ou uma mudança de valores associados num determinado espaço temporal [2,3]. São, no entanto, muito poucos os estudos internacionais existentes sobre a caracterização material de encadernações. Em Portugal, o material de encadernação só começou a assumir importância e a conquistar interesse na segunda metade do séc. XX com o contributo valioso de Aires de Nascimento [3].

O estudo dos materiais que constituem o património histórico tem uma importância colossal na sustentação das premissas anteriores. São também estes tipos de estudo que nos permitem tomar decisões de conservação adequadas. Contudo, na área de estudos materiais de encadernações históricas, e concretamente no caso de peles semi-curtidas com alúmen, é preocupante a lacuna informativa existente. Este défice informativo é constatado tanto em termos de métodos analíticos para a realização de análises materiais como no estudo dos mecanismos de deterioração e respetivas reações neste tipo de peles. Para perceber melhor o seu enquadramento histórico e os seus problemas, foram selecionados<sup>1</sup> cinco exemplares da coleção do *scriptorium* medieval de Alcobaça.

Desde a antiguidade que a pele animal tem sido submetida a processos físicos e químicos destinados a torná-la num material estável, duradouro e menos propenso a ataques biológicos [8-11]. Com os diversos processos de transformação da pele são obtidos materiais com propriedades distintas e terminologias distintas: pseudo-couros<sup>2</sup>, pergaminhos, peles semi-curtidas com alúmen (semi-couro) e peles curtidas com taninos (couro) [12]. Esta última apresenta propriedades como uma menor permeabilidade à água, resistência e estabilidade ao calor e danos microbianos [9].

As peles usadas para a encadernação podiam provir de dois processos: curtimenta vegetal, na qual os taninos (polifenóis) extraídos de plantas atuam na pele do animal como agente de

---

<sup>1</sup> Seleção feita pela Dra. Catarina Gonçalves no âmbito do projeto Cister-Hor.

<sup>2</sup> Também denominada por curtimenta a óleo, constitui um material, predominantemente preparado por povos indígenas, que consiste em pele crua impregnada com matéria gorda e deixada a secar em condições controladas. As gorduras revestem cada fibra individualmente e, portanto, repelem a água. Desta forma é garantido que as fibras estejam demasiado secas para que ocorra um ataque bacteriano. Este material atende aos critérios de resistência à degradação microbiológica do couro, porém não pode ser considerado como "verdadeiro" couro, sendo por isso denominado como "pseudo-couro". Este material difere das peles tratadas com alúmen devido aos materiais utilizados. [12].

curtimento<sup>3</sup>; ou peles que sofreram uma semi-curtimenta mineral onde são principalmente utilizados sais de alumínio extraídos do solo<sup>4</sup> [13,14].

De acordo com Porter (2005) e Pearson (2013) as encadernações medievais eram, preferencialmente, executadas com pele semi-curtida com alúmen do séc. XI a XV, mas no final deste último século a utilização de pele tanada ganhou popularidade na maioria dos países europeus [1,15]. Desta forma a recorrente utilização de pele semi-curtida foi destronada devido à elevada procura de livros e pelo facto de os produtores de pele semi-curtida (*tawers*) não conseguirem satisfazer a demanda do mercado por não estarem tão estabelecidos na maioria das cidades como os que produziam a pele curtida (*tanners*) [15]. Contudo esta ainda persistia como a mais utilizada na Alemanha até ao séc. XVII [1] onde se assumiam as peles semi-curtidas com alúmen como um material de alta qualidade, muito caro, que se distinguiu claramente de produtos mais baratos como a curtimenta vegetal [15]. A autora faz ainda uma referência ao facto de pouco se saber sobre encadernações do séc. XVI na Península Ibérica e põe a possibilidade de as peles semi-curtidas com alúmen terem sido utilizadas por mais tempo nessa região, ao contrário de outros locais europeus [15].

Para saber identificar analiticamente este tipo de semi-curtimenta e entender os seus processos de deterioração é vital compreender os seus dois principais intervenientes - a pele animal e o agente de curtimenta – e a forma como se interligam durante a manufatura.

## *2. Composição e Processos da Manufatura das Peles*

---

### Alúmen – propriedades e história

Pela palavra alúmen designamos um grupo heterogéneo de diferentes sulfatos de alumínio, em que alguns existem naturalmente (o alúmen natural), especialmente em regiões vulcânicas, e outros eram obtidos artificialmente (o alúmen artificial) [14,16].

O alúmen natural compreende sulfatos que resultam da ação de fluidos ácidos de origem também natural sobre rochas ricas em alumínio de qualquer natureza [16]. Também é prevalente noutros tipos de formações como argilas, mais particularmente, “xistos argilosos” que sofreram ações hidrotérmicas ácidas, podendo assim ser retirado do solo para se utilizar em diversos fins [14,16].

---

<sup>3</sup> Ao longo deste trabalho o produto obtido com este tipo de transformação será referido como **peles curtidas** ou **tanadas**.

<sup>4</sup> Ao longo deste trabalho o produto obtido com este tipo de transformação será referido como **peles semi-curtidas**.

Pelo contrário, em locais onde este composto não ocorria naturalmente ele tinha de ser manufaturado [17]. A partir de rochas com alumínio na sua composição (Alunite, “Xistos” Piríticos<sup>5</sup> ou de Alúmen<sup>6</sup>), e através de várias, mas relativamente simples etapas de produção, obtinha-se o alúmen artificial (figura 1) [16,17].



Figura 1 - Representação de uma oficina de transformação de alunite em alúmen [16].

Seja natural ou não, o alúmen ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) apresenta propriedades como facilidade de cristalização, adstringência<sup>7</sup> o que o torna num material também muito utilizado no campo da medicina [16] e ausência de cor (importante no tingimento onde era usado como mordente). Chamavam-lhe *axep* (do latim “alumbre”) “*porque todas as coisas que com ela cozinham se iluminam, (...) Os que se destinam ao tingimento conferem aos tecidos cores muito bonitas e claras*” [18]. Aqui, talvez encontremos uma explicação para a tonalidade branca que as peles transformadas com este material adquirem.

O autor greco-romano Dioscórides, na sua obra *De materia medica* (séc. I), revela-nos que “*Quase todas as espécies de alúmen são encontradas nas mesmas minas no **Egipto**. Também se forma noutros lugares, em **Melos**, na **Macedônia**, nas **Ilhas Lipari**, **Sardenha**, na **Hierápolis da Frígia** (na moderna Turquia), na **Líbia**, na **Armênia**, e em muitos lugares*” [19]. Para além deste autor, também o naturalista Plínio, o Velho, na sua obra *Naturalis Historia* apresenta os mesmos locais como fontes de alúmen [20].

O Antigo Egipto, é certamente a região onde a documentação escrita sobre as primeiras utilizações do chamado alúmen é mais rica, com registos que datam até 2000 a.C [16,17]. Esta

<sup>5</sup> Traduzido do francês *schistes pyriteux*, o autor utiliza esta nomenclatura de forma conveniente desprovido de significado petrográfico preciso [16].

<sup>6</sup> Traduzido do inglês *alum shale*, o autor no nome especifica logo que dessas rochas dá para retirar o composto alúmen [17].

<sup>7</sup> Propriedade que consiste em contrair os tecidos com que o alúmen está em contacto [16].

região explorou intensamente este material e utilizava-o como mordente para o corante vermelho em tecidos [21]. Não existem evidências que sugiram que o Egito utilizasse alúmen que não o natural [22]. A sua natural abundância e a pouca quantidade disponível de depósitos locais de alunite justificam a razão de no Egito não se ter produzido alúmen de alunite, que foi amplamente produzido em países do mediterrâneo desde a Antiguidade e que experienciou uma colossal procura e utilização na época medieval [22].

É difícil datar o início da transformação de alunite e “xistos” piríticos em alúmen pela escassa informação existente [16]. Contudo, em **Lesbos** (Ilha Grega) foi descoberta uma oficina de transformação deste material, que poderá tratar-se do final dos tempos romanos, indiciando a utilização deste material na antiguidade [16]. Apesar da sua maior utilização a partir do séc. XII esta poderia ser também utilizada nos séculos anteriores para a transformação de peles animais [16].

A partir da segunda metade do séc. XIII, vários depósitos de alunite na Ásia Menor (em **Phocée**) e **Ilhas do Mar Egeu** permitiram que mercadores italianos produzissem e importassem alúmen de alunite como mordente [23] e durante este século a utilização do alúmen natural foi sendo gradualmente substituída pelo alúmen artificial no comércio mediterrâneo [24]. Para este acontecimento contribuiu a maior qualidade do alúmen artificial, muito mais estável [16] e, por isso, preferido pelos tintureiros. A alteração só aconteceu tardiamente devido à diferença de preços entre os dois: os processos de obtenção do alúmen artificial tornavam-no num produto muito mais caro [16]. Esta foi provavelmente a razão pela qual a produção e comércio de alúmen natural no Egito, Melos, **Ilhas Eólias**, entre outros locais, tenha desaparecido gradualmente também por esta altura [18,22]. A expansão da transformação da alunite levou também a um maior desenvolvimento da indústria têxtil no período medieval [24].

Na Península Ibérica, durante o período da Idade Média, foram importadas grandes quantidades de alúmen [18]. São poucas as informações existentes sobre a produção de alúmen em Espanha antes do séc. XV [18] mas existem, contudo, fontes escritas que mencionam o comércio de alúmen espanhol no Mediterrâneo ocidental em meados do séc. XII [18]. No séc. XIII, de acordo com referências fiscais da época, é possível supor que grande parte do alúmen consumido na Península Ibérica era importado do mediterrâneo oriental, o segundo maior local de importação seria a península itálica, e o terceiro local o Mediterrâneo Ocidental e Norte de África [18]. Numa

tentativa de diminuir o impacto do custo do alúmen, fontes espanholas mencionam o recurso a misturas com outros produtos (como o *vitriol*<sup>8</sup>), também eles usados como mordentes [18].

No decorrer do séc. XV (~1460) a produção do alúmen passou definitivamente para **Tolfa** (onde foram reconhecidas grandes quantidades de alunite nas proximidades) e em meados deste século foi iniciada a exploração destas minas de alúmen na Europa [25]. Este centro tornou-se um importante produtor de alúmen de grande qualidade até ao séc. XIX, considerado como das melhores variedades produzidas e denominado por alúmen romano [25].

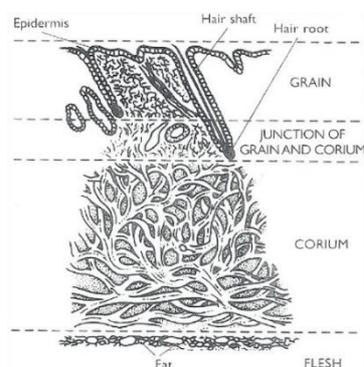
## Processo da semi-curtimenta

O agente de curtimenta tem a capacidade de complexar a estrutura da pele, transformando assim um material de grande suscetibilidade num material estável, com maior resistência a fatores internos e externos de degradação que, de outra forma, conduziriam à sua rápida decomposição [14]. A pele animal constitui o material base para esta transformação e o agente de curtimenta o composto que o transforma. Neste caso, o alúmen.

A transformação da pele num material estável e duradouro pode ser dividida em três etapas de trabalho: A pré-curtimenta, a curtimenta ou semi-curtimenta mineral e a fase dos acabamentos do material.

## Pré-curtimenta

O processo de pré-curtimenta compreende todos os sistemas de remoção dos componentes das camadas distal e proximal da pele. Após esta fase permanece apenas uma camada do cório (figura 2) que providencia as características de flexibilidade, força e resistência a rasgões característica dos couros [8].



a) a mais superficial é a camada do grão que contem os folículos do pelo, sebáceos e glândulas sudoríparas;

b) a camada média é denominada de cório e abrange grandes e densos aglomerados de fibras;

c) no interior, a camada da carne que detém fibras mais finas num plano horizontal que faz fronteira entre a pele e os músculos (Haines 1991 p.1-4).

Figura 2 - Esquemática da estrutura de pele animal, vista estratigráfica [27].

<sup>8</sup> Classe de compostos químicos que compreende sulfatos de certos metais, originalmente ferro e cobre.

Este procedimento é iniciado pela imersão da pele em água de cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) (*Liming*, de *lime*, cal em inglês) de forma a iniciar a remoção do pelo (ver figura 2, a) [28,29].

O procedimento de *liming* é dominado pela quebra de ligações em proteínas não estruturais que são, então, desagregadas por este processo [14]. Após a imersão, as camadas mais externas da pele eram raspadas vigorosamente, num processo denominado por “scudding” de modo a remover de forma mecânica e definitiva o pelo, a gordura e restos de carne que estariam ainda ligados à pele [14,28]. Após este procedimento, a pele poderia ou não ser imersa numa solução de água com excrementos de cães ou aves, (*bating*” ou “*puering*”, respetivamente) para remoção da cal (embora o processo em si não seja totalmente eficiente) [30] e atuação enzimática bacteriana sobre a pele [28, 31]. Esta deveria adquirir uma consistência maleável e agradável ao toque. Seguiam-se novas rondas de raspagem e, por vezes, a pele era ainda submetida a uma lavagem com uma solução de cerveja de centeio (ou cevada) ou urina que, ao libertar pequenas quantidades de ácidos orgânicos fracos [14] tinha, agora sim, a propriedade de neutralizar os restos de cal ainda presentes nas peles. Esta ação é denominada de “*brandrenching*” [31,32]. Depois de mais uma raspagem das duas faces da pele, estas eram preservadas através da aplicação de sal ou, alternativamente, a pele era estendida e deixada a secar ao ar. Depois de uma última lavagem as peles ficavam prontas para serem entregues a quem procedia aos tratamentos de curtimenta, da responsabilidade de diferentes oficinas. [8,31,32]. Para os denominados *tanners* seguiam as peles maiores, destinadas a tratamentos prolongados com cascas de árvores, onde sofriam a ação dos taninos. Para os *tawers* seguiam as peles mais pequenas, normalmente de cabra, ovelha, porco ou bezerro [31] e para as quais seria o alúmen o agente de curtimenta. É deste processo que se falará de seguida.

### **Curtimenta ou Semi-curtimenta Mineral**

Vest (1999) apresenta os principais passos da produção deste tratamento de acordo com descrições detalhadas registadas em documentos do século XVI a XVIII. A autora menciona que após o abate do animal e dos tratamentos atrás descritos, o *tawer* demolhava de novo a pele em água antes de qualquer procedimento adicional [31].

A partir deste momento a transformação da pele animal é ditada pela reação do agente de curtimenta com o colagénio, a proteína estrutural dominante na pele [33]. O colagénio (figura 3), tal como todas as outras proteínas, é constituído por unidades naturais de aminoácidos [14,26] e apresenta a estrutura de uma hélice, formada por três hélices menores [33]. A hélice final é estabilizada por ligações cruzadas entre as três cadeias [33].

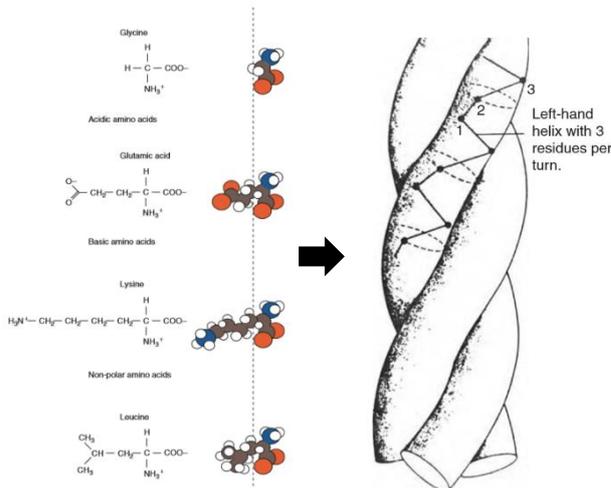


Figura 3 - Aminoácidos constituintes e estrutura final de hélice tripla do colagénio [33]. A nível estrutural, as peles de animais vertebrados partilham uma estrutura constituída essencialmente por ligações de fibras de proteína, especificamente da proteína do colagénio com moléculas extremamente longas e organizadas em aglomerados [14,26,33].

Esta proteína fibrosa é caracterizada por conter uma alta percentagem dos seguintes aminoácidos: glicina (30%), prolina (10%) e hidroxiprolina (10%) [26].

A mistura de alúmen interage com a estrutura polipeptídica do colagénio formando catiões básicos, através de uma interação fraca com os grupos carboxilo do polímero colagénio [14]. Como não forma complexos estáveis, a ligação entre o colágeno e o alumínio (figura 4) não é estável e pode decompor-se hidrotérmicamente [11,14,34], ou seja, pode ser revertido pela imersão do material em água morna [13].

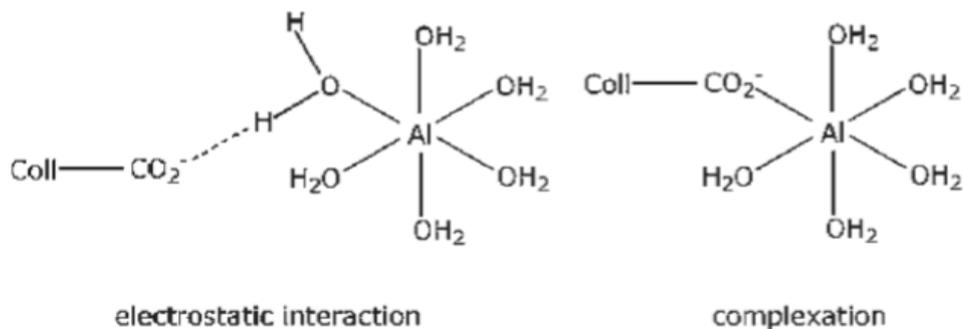


Figura 4 - Modelo de interação entre o alumínio e a proteína de colagénio [14].

Esta reação representa um ligeiro aumento na temperatura de encolhimento da fibra relativamente à pele não transformada, esta propriedade pode ainda possibilitar a distinção entre uma pele semi-curtida e pele curtida, uma vez que são distintas [14]. Esta propriedade físico-química será discutida no subcapítulo “4.2. Métodos de avaliação do estado de conservação”.

Para facilitar a adesão do alúmen à pele e de acordo com receitas escritas, o *tawer* utilizava este mineral em conjunto com uma mistura de sal, farinha (que preenche a estrutura fibrosa da pele) e ovo que tem uma propriedade lubrificante [36]. Esta mistura era aplicada pelo *tawer* na pele (Figura 5) com o auxílio dos pés, até que a mistura fosse bem absorvida [31]. O semi-couro era de seguida pendurado e deixado a secar durante algumas semanas para que os sais de alumínio se fixassem na pele, procedimento denominado por “*Crusting*”. A pele ficava assim áspera e sem flexibilidade [32].



Figura 5 - *Tawer* a misturar mecanicamente a mistura com o alúmen nas peles [36].

## Acabamentos

Os produtos finais obtidos por este método de curtimento são caracterizados por uma superfície muito flexível de cor clara. Para atingir este objectivo, após a transformação da pele com o alúmen, o *tawer* procedia ao “*staking*”, que restaura a flexibilidade da pele e que consiste em esticar mecanicamente o lado da carne, puxando a mesma numa superfície de madeira ou metal biselado [32].

O esquema seguinte (figura 6) ilustra esta sequência de etapas até ao produto final:

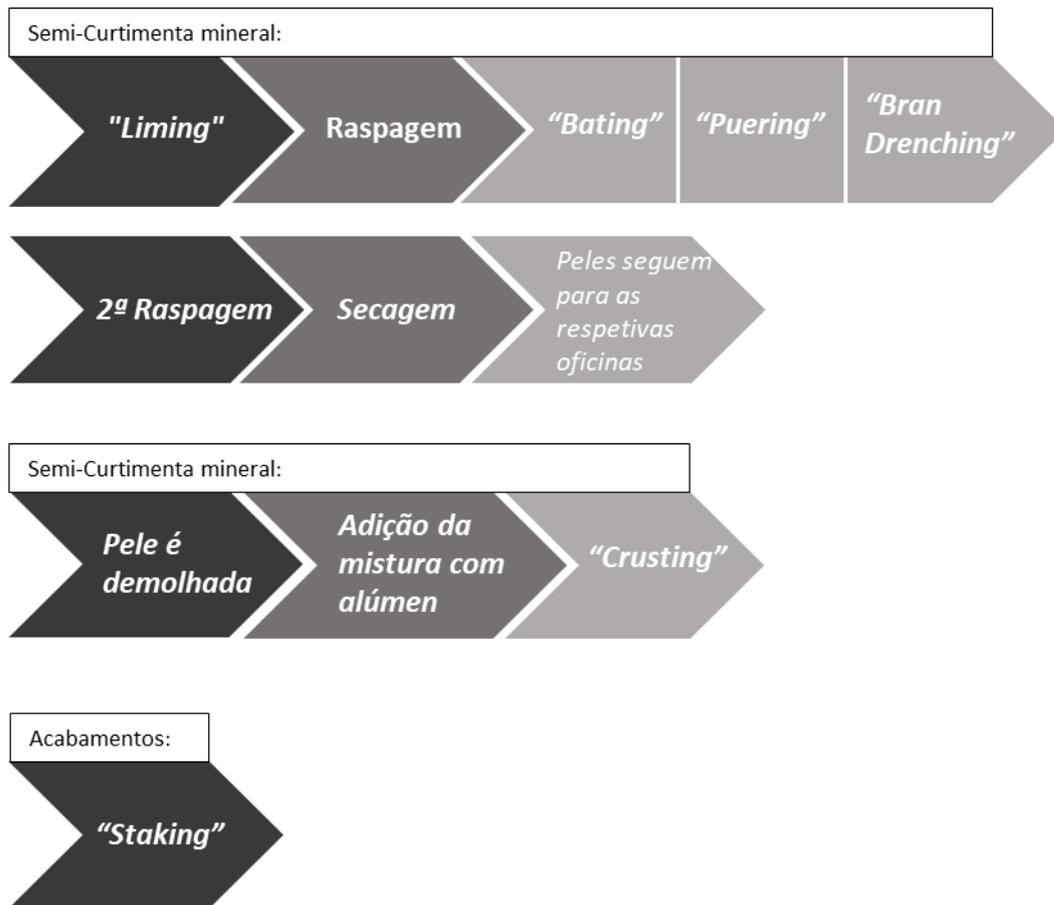


Figura 6 - Esquema síntese das três grandes fases de transformação das peles semi-curtidas com alúmen, e respetivos procedimentos.

Como se disse acima, o aspeto final e as características que este tipo de couro exibem não são permanentes [13]. Desta fragilidade surge a denominação de semi-curtimenta mineral [28,37] e é também devido a esta vulnerabilidade que não se deverá desvalorizar os fenómenos de degradação e fazer o seu acompanhamento, com base em critérios que exigem a caracterização dos padrões de degradação, de forma a facilitar o diagnóstico de patologias e necessidades de preservação.

Embora a produção e a utilização deste material tenha sido recorrente ao longo da história, e existam muitos artefactos históricos que chegaram até nós, são poucos os estudos incidentes na semi-curtimenta mineral, comparativamente aos que foram sendo realizados sobre couros produzidos com uma curtimenta vegetal. A literatura é escassa relativamente ao estudo material destas peles e são muitos poucos os estudos em que são empregues métodos analíticos para confirmar, de facto, a presença do elemento alumínio no complexo da pele semi-curtida, dita de alúmen. A presença deste elemento é considerada como um dado adquirido em encadernações com uma coloração branca. Mas curiosamente, não se encontrou um protocolo

bem-sucedido para a sua identificação nem procedimentos de análise. Ainda que a probabilidade de se tratar de alúmen seja elevada (dadas as referências históricas ao seu uso), a verdade é que os poucos estudos até agora efetuados sugerem metodologias que, de acordo com os resultados apresentados, se mostram questionáveis [34,38]. Para além disso, alguns dos métodos que aqui se irão propor como métodos analíticos de eleição poderão trazer informações adicionais sobre proveniência.

Esta lacuna informativa, só por si, demonstra a relevância deste estudo, que vai permitir realizar o estado da arte dos conhecimentos sobre este material e pretende, pela primeira vez, elaborar um protocolo para o seu reconhecimento e caracterização analítica, de forma a comprovar que o material de semi-curtimenta seja, de facto, o alúmen e tentar identificar a sua proveniência.

### *3. Caracterização material da encadernação*

---

#### 3.1. Estado da Arte

De forma a conhecer as análises realizadas atualmente em encadernações brancas com peles semi-curtidas com alúmen, foi realizada uma recolha bibliográfica incidente nos métodos de caracterização material e nos fenómenos de deterioração associados às mesmas.

##### 3.1.1. Alúmen

Quando se analisam peles brancas o processo que terá levado à sua obtenção é tão natural e indiscutivelmente atribuído à presença de alúmen que existem pouquíssimas referências a métodos já utilizados partindo-se sempre do princípio que não é necessário comprovar cientificamente a sua presença. Discordando deste princípio, foi realizada uma revisão bibliográfica exaustiva relativamente aos métodos de análise passíveis de identificarem o alúmen em peles brancas.

Entre estes, a aplicação dos métodos selecionados ajudará a criar um plano de conservação adequado e mais robusto para os bens culturais com esta composição, neste caso as encadernações medievais.

#### **Teste microquímico**

O “Teste do *Aluminon*” consiste na utilização de um sal de amónio/ ácido aurintricarboxílico que, ao reagir com o alúmen apresenta uma cor rosa forte, confirmando assim a presença deste composto na amostra testada [39].

$\text{Al}^{3+} (\text{aq}) + \text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9 (\text{aq}) \rightarrow \text{complexo vermelho}$

Contudo, diversos autores [39,40] referem que este teste pode causar falsos positivos uma vez que o reagente também identifica a presença de ferro, pelo surgimento de um tom púrpura escuro, que pode ser difícil de distinguir da tonalidade rosa forte.

Um outro teste, mencionado por Thomson (2006b), o Teste das Cinzas (*Ashing Test*), passa pela queima de uma pequena amostra de pele. Pela cor resultante é possível identificar o tipo de curtimenta ou semi-curtimenta mineral empregue na produção do couro ou semi-couro: uma semi-curtimenta com alúmen resulta numa cinza branca e uma pele com curtimenta vegetal resulta na combustão total da amostra. Porém, Thomson sublinha ainda que o teste em peles não curtidas mas conservadas com grandes quantidades de sal comum ou compostos de cálcio, muitas vezes resulta também em resíduos de combustão brancos podendo ser confundidas com peles semi-curtidas com sais de alumínio [41]. Por outro lado, algumas peles de curtimenta vegetal podem conter algum alumínio (como mordente) para fixação da cor [35]. Assim, este método também não pode ser considerado totalmente fidedigno.

Apesar de ser referida por conservadores-restauradores a inexatidão destes testes para uma identificação precisa a sua utilização é recorrente na área, por se tratar de métodos acessíveis e por servirem como um primeiro indicativo do possível material de curtimenta utilizado [9]. Além de ser conveniente confirmar resultados analíticos com pelo menos duas técnicas, na verdade os testes microquímicos não podem ser considerados nunca como suficientes, pois demonstram dar resultados incertos para uma confirmação do material de curtimenta utilizado e da sua presença na pele. Não foi, por isso, testado no trabalho experimental da presente dissertação.

## **Métodos analíticos**

### **EDXRF**

A Fluorescência de raios-X dispersiva de energias (EDXRF) é um método analítico não destrutivo proporciona uma rápida e simples determinação da composição elementar dos materiais presentes [38]. Consiste na excitação de uma amostra com raios-X, de forma a gerar fluorescência pela expulsão de um elétron, principalmente, das camadas mais externas K e L do átomo. Esta lacuna é depois preenchida por um elétron de um nível de energia superior, emitindo uma energia característica para cada elemento, é assim possível identificar e distinguir elementos químicos [42]. Contudo, o problema associado a esta técnica passa pelo limite de deteção de elementos mais leves, como o alumínio [43]. As energias dos raios-X fluorescentes emitidos pelo elemento (que correspondem ao número atómico) são baixas e apresentam

algumas dificuldades para escapar da amostra sem serem absorvidos. Alguns não serão capazes de alcançar o detetor e os que o fazem devem estar presentes em alta concentração para serem facilmente detetados [44]. Para tentar superar esta dificuldade, existem diferentes modelos de aparelhos utilizados para esta técnica, com a possibilidade de utilizar uma atmosfera de hélio, preferível para analisar elementos mais leves, uma vez que purga as partículas presentes no ar, desimpedindo-o para não ocorrem interferências com os fótons que retornam da amostra analisada e garantindo que estes têm um trajeto livre para uma leitura mais sensível da amostra [45].

Apesar da referência à utilização desta técnica analítica e de Carsote (2018) ter já apresentado um espectro (figura 7), neste não é possível afirmar, com toda a certeza, que o alumínio como indicativo do alúmen, se contra presente na amostra analisada<sup>9</sup>, não ficando assim demonstrada a capacidade deste método para identificar o alumínio em amostras históricas.

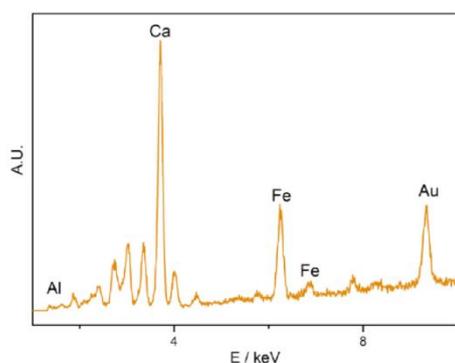


Figura 7 - Espectro EDXRF apresentado por Carsote et al (2018), que afirma a presença de alumínio na amostra analisada de peles brancas [38].

## SEM-EDS

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) utiliza um feixe de eletrões altamente energético que examina a superfície da amostra num padrão de varredura [46]. Geralmente a fonte de energia é um filamento de tungstênio, onde os eletrões são acelerados e enviados para a amostra, onde interagem com a superfície. Estes podem ser absorvidos ou refletidos e então detetados, e assim é formada uma imagem da superfície da amostra com diferentes contrastes, devido às diferentes interações do feixe com os eletrões na amostra [46-48]. Assim, o SEM, é utilizado para estudar a superfície ampliada de materiais, fornecendo informações relativamente à topografia, morfologia, composição e natureza cristalográfica das amostras analisadas [46,48]. Aliado a esta técnica, é muitas vezes utilizada a análise qualitativa/quantitativa elementar de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Com o mesmo princípio do EDXRF, esta técnica consiste no bombardeamento da amostra com um feixe de

<sup>9</sup> Uma vez que no espectro (figura 7) apresentado não existir a presença de um pico associado ao à presença do alumínio, mas os autores afirmarem que sim.

eletrões, provocando uma emissão de raios-x característicos para cada elemento. Juntamente com o SEM este método torna-se assim uma ferramenta poderosa na investigação científica [46].

A utilização desta técnica em peles semi-curtidas é referida por Elnaggar *et al* (2016), que admite, através dela, ser possível identificar a presença de alumínio. Contudo, não foram relevadas imagens nem informação espectral que prove essa identificação.

## **RMN**

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica forte utilizada na determinação da estrutura de moléculas orgânicas e biológicas, possível devido à manipulação das propriedades de *spin* nuclear de prótons e neutrões em campos magnéticos gerados [49,50]. Devido à sua elevada sensibilidade, este método proporciona um fácil reconhecimento da zona de impressão digital espectral dos diferentes métodos de curtimenta de pele, sendo por isso uma ferramenta de grande relevância para este material de estudo [51-52]. Contudo, parece tratar-se de um método que ainda não foi testado em peles históricas, apenas em peles atuais [51].

## **LA-ICP-MS**

A Espectrometria de Massa por Plasma com Acoplamento Indutivo por Ablação a Laser (LA-ICP-MS) consiste na remoção de micro-amostras do material a analisar por interação de um laser de alta energia. As partículas geradas são transportadas por um fluxo constante de argão e/ou hélio, para um ICP-MS. O material é ionizado em plasma acoplado e as suas espécies atómicas são transportadas como iões, separadas e analisadas com base na sua razão massa/carga ao longo do tempo [53].

Em 1985, A. Gray realizou os primeiros estudos de viabilidade desta técnica, e as suas capacidades em termos de sensibilidade e precisão têm vindo a ser aprimoradas, impulsionadas por avanços instrumentais e o conceito de ajuste e estratégias de calibração inteligentes. Deste modo, esta técnica tem vindo a ser difundida como um método capaz de análises isotópicas e elementares seletivas em vários materiais. É necessária pouca ou nenhuma preparação de amostra, tornando a técnica particularmente atrativa para análise de materiais cujo processo de digestão ácida é difícil ou moroso. A alta sensibilidade e resolução espacial tornam a técnica de LA-ICP-MS uma ferramenta excelente para identificar elementos vestigiais de materiais sólidos, com limites de deteção na ordem dos microgramas por grama de amostra [53].

Por ser considerado um dos mais versáteis métodos para a análise composicional de materiais sólidos devido à sua sensibilidade e simplicidade conceitual poderá, no entanto, ser uma técnica promissora para

a análise material destes códices [53]. Devido à sua elevada sensibilidade, com esta técnica poderia ser possível traçar a origem do alúmen utilizado, uma vez que existiam diversos locais de extração do alúmen e cada minério teria uma composição em elementos-traço com características específicas, proporcionando assim uma possível identificação do local de origem material. De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada, um estudo desta natureza nunca foi feito.

Com este levantamento foi possível constatar que os autores que mencionam a identificação de alúmen através de métodos analíticos, não apresentam resultados sólidos que possam comprovar, definitivamente, a utilização do mesmo em peles transformadas. Permitiu-nos ainda delinear a estratégia e realizar o desenho experimental a adotar para os casos de estudo escolhidos.

### 3.1.2 Origem Animal

A identificação do tipo de pele utilizada nas encadernações reveste-se de todo o interesse para os estudos de caracterização material no âmbito da tecnologia de produção destas encadernações, além de contribuir para um eficiente trabalho de conservação e/ou restauro, já que cada tipo de pele apresenta determinadas características como poder de absorção, flexibilidade, orientação de fibras; que irão influenciar a tomada de decisões bem-sucedidas [54].

Os animais vertebrados têm peles estruturalmente semelhantes e a diferença entre elas consiste no padrão de organização das fibras [26]. Este aspeto tem uma considerável influência nas propriedades finais da pele curtida ou semi-curtida, assim como a espessura da pele e dimensão do aglomerado das fibras [26]. Estas variações originam diferentes padrões foliculares<sup>10</sup> entre cada tipo de espécie animal, possibilitando assim a identificação animal através da análise e comparação dos mesmos [27].

A determinação da espécie animal utilizada para a produção da encadernação pode ser realizada de diferentes formas, sendo estas a observação microscópica, através da sequência proteica ou análise do DNA animal [55].

#### Observação ao microscópio portátil

Quando a pele é transformada em couro para encadernação, os pelos são removidos de forma física e química, deixando os folículos de pelos vazios na superfície do grão da pele (figura 8). Estes folículos apresentam uma textura padrão característica para cada espécie animal, que

---

<sup>10</sup> Padrões de poros em que se inserem os pelos na pele animal [27].

podem ser observados microscopicamente de forma a conseguir realizar-se a identificação do animal empregue na produção de couro [27,54].

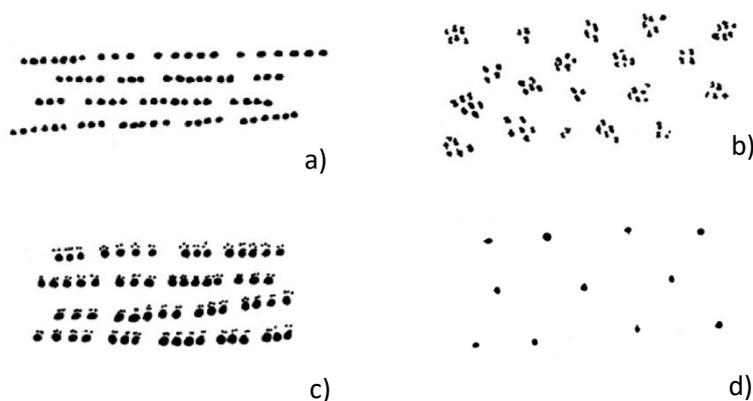


Figura 8 - Exemplos do padrão folicular de peles animais comumente utilizadas para encadernações históricas. a) Padrão folicular de bezerro; b) Padrão folicular de ovelha; c) Padrão folicular de cabra; d) Padrão folicular de porco [56].

Este método apresenta algumas dificuldades e limitações. Existe pouca bibliografia sobre o tema onde sejam apresentados resultados concretos; e não há um banco de imagens que permita retirar conclusões seguras. A maneira como a pele foi esticada para fazer a encadernação e a ocorrência de processos de deterioração e/ou revestimentos aplicados ao longo da vida do objeto, podem também ter influência na visualização do padrão e, conseqüentemente, na interpretação e leitura do mesmo [56].

### Estudos Proteicos

Para além da microscopia para a identificação de espécie animal, existem métodos analíticos para proceder à identificação da espécie animal, como métodos de estudos proteicos, que consistem na determinação da sequência proteica, existindo um padrão dos peptídios característico para cada espécie [55].

### Estudos ADN

Esta análise é baseada na “leitura” do DNA extraído da amostra de pele. Depois deste procedimento laboratorial, o DNA é multiplicado pelo processo de PCR (Polymerase Chain Reaction) e através de *primers* específicos para cada espécie ou *primers* universais é possível identificar a espécie animal em causa [57].

Contudo, este método, além de laborioso e dispendioso, apresenta dificuldades para a identificação de peles tratadas com curtimenta, uma vez que esta transformação é responsável pela degradação do DNA e, assim, deixa de haver material disponível para amplificação e leitura. Assim, é uma técnica muito difícil para replicar com sucesso [58].

### 3.1.3 Brochos metálicos

#### **EDXRF**

A técnica analítica de EDXRF é recorrentemente utilizada para a análise de elementos metálicos, por ser não invasiva que possibilita facilmente a identificação do perfil elementar de matérias inorgânicos, como os metais [59]. Estes materiais são especialmente adequados para este tipo de técnica dado o seu alto número atômico e a sua densidade. Facilitando a aquisição até de picos secundários identificativos dos elementos com uma baixa intensidade da fonte de excitação eletrónica. No caso das ligas metálicas, podem ser detetadas linhas de emissão de todos os elementos incluídos na liga [59].

## 3.2. Metodologias selecionadas

Neste subcapítulo são apresentados os procedimentos possíveis de utilizar na caracterização material do conjunto de cinco códices selecionados, cuja encadernação branca parece tratar-se de uma semi-curtimenta com alúmen e discutidos os resultados obtidos.

### 3.2.1 Alúmen

#### **EDXRF**

Foram utilizados dois aparelhos distintos de EDXRF, o primeiro em formato portátil para realizar a análise *in situ*, e o segundo em contexto laboratorial em que foram analisadas amostras dos códices.

A análise das peles *in situ* foi realizada no âmbito de uma campanha de identificação das ligas metálicas dos elementos decorativos (brochos e fechos) que ornamentam os códices de Alcobaça. Aproveitando-se também para analisar a pele de modo a tentar identificar a presença de alumínio na mesma. Foram analisados os elementos metálicos e pele de encadernação dos cinco códices em estudo (Pontos de análise no Anexo III). Apesar de se saber de antemão que

este equipamento tem limitações relativamente à atmosfera de análise para elementos leves, como é o caso do alumínio, foi feita uma primeira tentativa.

Estas análises foram realizadas utilizando o espectrómetro portátil Tracer III-SD (Bruker), equipado com 10mm<sup>2</sup> XFlash® SDD, um detetor arrefecido Peltier com uma resolução típica de 145 eV a 100,000cps, e um alvo Rh, com uma voltagem máxima de 40kV. As análises foram realizadas a 40kV e 12.5 Å, com um filtro Al/Ti, um tempo de aquisição de 30s, e um *spot size* de 12mm<sup>2</sup> (3 mm x 4mm). O instrumento foi colocado num tripé e posicionado aproximadamente com 2-3mm de distância da superfície em análise. Os espectros de EDXRF foram adquiridos utilizando o software S1PXRF e analisados com o software ARTAX.

Quanto ao segundo equipamento de EDXRF, este foi eleito por ter a vantagem de permitir modelar a atmosfera com hélio, e assim ter uma maior sensibilidade do que o aparelho de EDXRF anteriormente mencionado. Foram coletadas e analisadas amostras (Pontos de análise no Anexo III) dos cinco códigos em estudo.

Foi utilizado o espectrómetro portátil Bruker – ArtTAX 800, com lente policapilar, resolução de feixe de 70µm, ampola de molibdénio (Mo), potencial máximo de 50kV e potencia máxima de 30 Watt, intensidade máxima de corrente de 600mA, detetor de semiconductor de silício. As amostras foram analisadas com fluxo de hélio, um potencial de 15kV, intensidade de corrente de 250 uA, tempo de aquisição de 200s. Os espectros foram analisados com o software ArtTAXSpectra.

## **SEM-EDS**

Com a técnica de SEM-EDS foram analisadas sete amostras distintas, uma de pele aparentemente tanada (ALC 239) para comparação, cinco de pele que se supõe ser transformada com alúmen (ALC 159, 244, 245, 338, 426) e uma de pele atual transformada com alúmen (fornecedor: J. Hewit & Sons Ltd.). As análises a estas seis amostras foram realizadas de forma distinguir eventual presença de alumínio entre peles tanadas e peles semi-curtidas.

Foi utilizado um suporte de alumínio para colocar as amostras, que foi revestido com uma fita de cobre de forma a inibir a sua identificação. Este foi analisado e verificou-se que não era identificado alumínio. Aquando da análise das amostras verificou-se a identificação do cobre, de forma a certificar que esta identificação não era da fita de cobre, esta foi coberta com uma fita de carbono (da mesma dimensão da amostra), para se ler apenas esta fita e não a do cobre. O resultado confirma a capacidade de isolamento da fita de carbono. Contudo, a presença deste elemento persistiu, e também com o EDXRF a presença deste elemento foi verificada.

A caracterização microestrutural foi realizada com SEM-EDS no modo de imagem de elétrons utilizando o microscópio eletrónico de varredura com um filamento de tungsténio convencional (Zeiss DSM 962). Este equipamento tem um espectrómetro de energia dispersiva Oxford Instruments INCAx-vista. As análises foram realizadas com uma voltagem de aceleração de 20 kV, corrente de filamento de aproximadamente 3A, e corrente de emissão de 70  $\mu$ A. A caracterização elementar foi realizada com um Hitachi S3700N SEM-EDS, com uma tensão de aceleração de 30 kV. Os dados de composição foram obtidos com Sistema de microanálise Bruker AXS com um Detector XFlash 5010.

### 3.4.2. Origem Animal

A atribuição do tipo de pele foi realizada com base na tradicional observação microscópica (microscópio portátil e lupa) dos padrões foliculares das peles de encadernação sob estudo, abaixo descrita. Os resultados foram comparados com padrões foliculares apresentados na bibliografia [56].

#### **Dino-Lite**

De forma a magnificar a superfície das cinco encadernações para uma identificação preliminar microscópica da espécie de animal utilizada, para a produção das encadernações e revestimentos interiores, foi utilizado o Dino-Lite 5MP Edge AM7915MZTL com um campo de magnificação de 10x-140x. Foram utilizadas duas coberturas/tampas, uma longa (N3C-L) e uma para a extremidade (N3C-O) de forma a garantir um bom foco quando utilizado manualmente sob a superfície da encadernação. A captura das imagens foi obtida com o software DinoCapture 2.0.

#### **Pancellent**

Uma vez que com o Dino-Lite foi difícil presumir a origem animal da pele empregue nos códices foi feita uma tentativa com o microscópio portátil *Pancellent*, que permite ampliações até 1000x mas que tem a desvantagem de não indicar qual a ampliação final da imagem capturada. O procedimento de utilização deste equipamento é simples, requerendo apenas a colocação do aparelho na área a ampliar e a imagem é observada e capturada através de uma aplicação telemóvel (Inskam).

### 3.4.3 Brochos metálicos

#### EDXRF

Esta técnica foi eleita para a realização de uma campanha de identificação das ligas metálicas dos elementos decorativos (brochos e fechos) que ornamentam os códices de Alcobaça. Como mencionado, estas análises foram realizadas *in situ* com o espectrómetro portátil Tracer III-SD (Bruker) também utilizado nas peles de encadernação, com as mesmas condições de análise, mas com mais tempo de aquisição (60s.) Os espectros de EDXRF foram adquiridos utilizando o software S1PXRF e analisados com o software ARTAX.

### 3.3 Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização material das peles de encadernação, com a técnica analítica EDXRF e SEM-EDS.

#### 3.3.1 Alúmen

#### EDXRF

Não foi possível identificar alumínio com esta técnica nos códices analisados o que pode ser justificado pela limitação do aparelho anteriormente mencionada. Contudo, foi possível identificar alguns elementos que podem estar associados ao agente de semi-curtimenta e à mistura a ele adicionada pelo *tawer* (tabela 1), como é o caso do enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca) e ferro (Fe), cobre (Cu) silício (Si), fósforo (P) e manganês (Mn) que podem estar associados ao mineral onde se extrai o alúmen.

Tabela 1 - Elementos identificados com a técnica de EDXRF e respetiva proposta de atribuições [16,31].

Elemento	Atribuição
Si	Associado ao mineral onde se extrai o alúmen
P	Associado ao mineral onde se extrai o alúmen
S	Do agente de curtimenta (a.c) - sulfato
Cl	Do sal (adicionado na mistura com o a.c.). Com este equipamento não foi possível determinar o conteúdo em Na.
K	Do a.c (sulfato de potássio)
Ca	Da cal (pré-curtimenta).

Mn	Associado ao mineral onde se extrai o alúmen
Fe	Associado ao mineral onde se extrai o alúmen
Cu	Pode estar associado a um mineral (Calcantite) encontrado também nos depósitos de alúmen [16]. Pode também estar associado à presença de coadjuvantes na curtimenta [18].

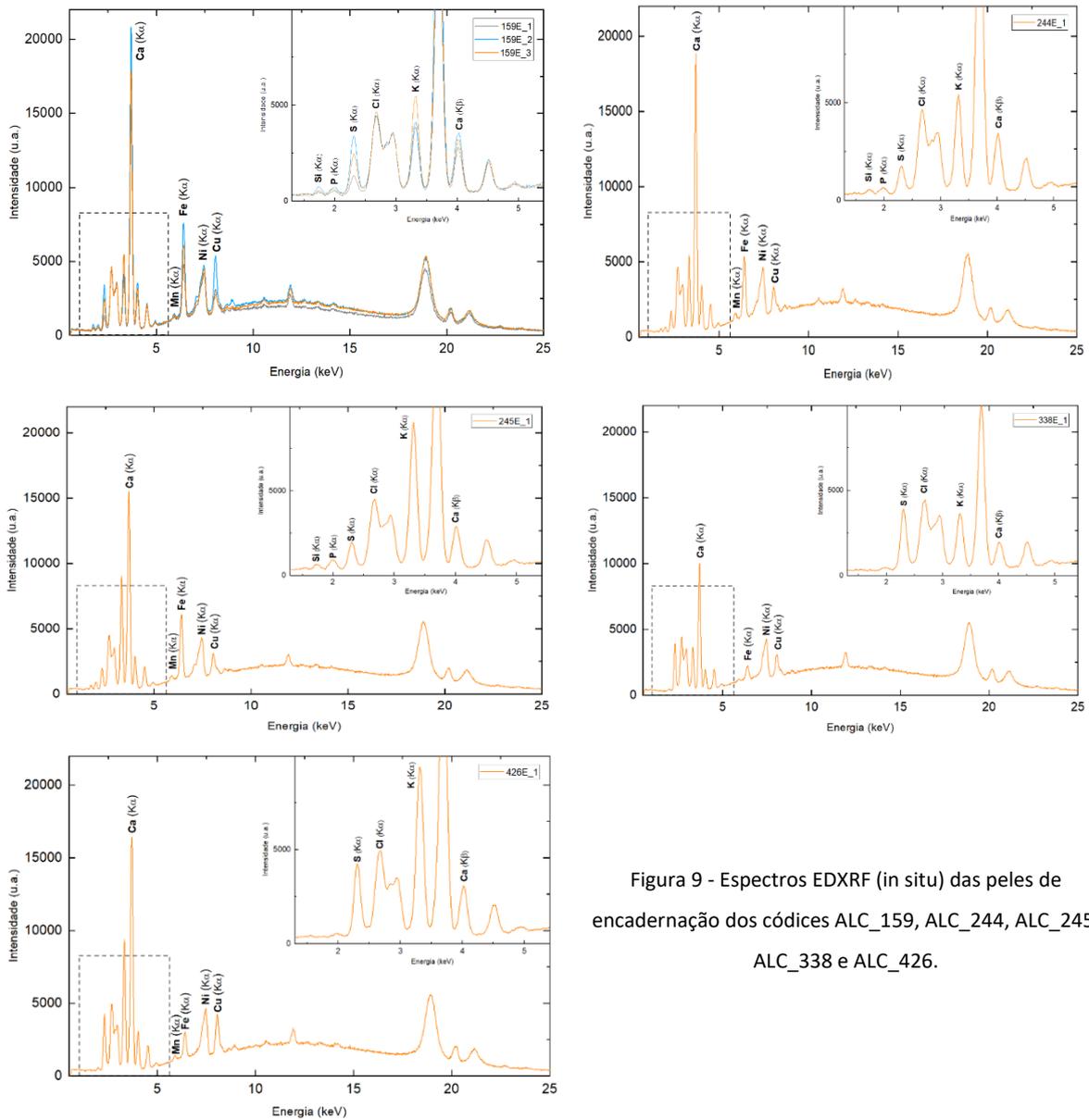


Figura 9 - Espectros EDXRF (in situ) das peles de encadernação dos códigos ALC\_159, ALC\_244, ALC\_245, ALC\_338 e ALC\_426.

Apesar da utilização da atmosfera de hélio para aumentar a sensibilidade da análise com o segundo aparelho de EDXRF, não foi possível identificar a presença de alumínio nas amostras. Com as definições assumidas na análise, tidas como as ideais para o equipamento em uso e para o elemento em causa<sup>11</sup>, não é possível sustentar a afirmação de Carsote (2018) que atribui grande eficácia a esta técnica para a identificação de alumínio em peles de encadernação semi-curtidas. Contudo, foram identificados elementos associados à mistura com alúmen utilizada tal como no aparelho de análise *in situ* (S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Mn).

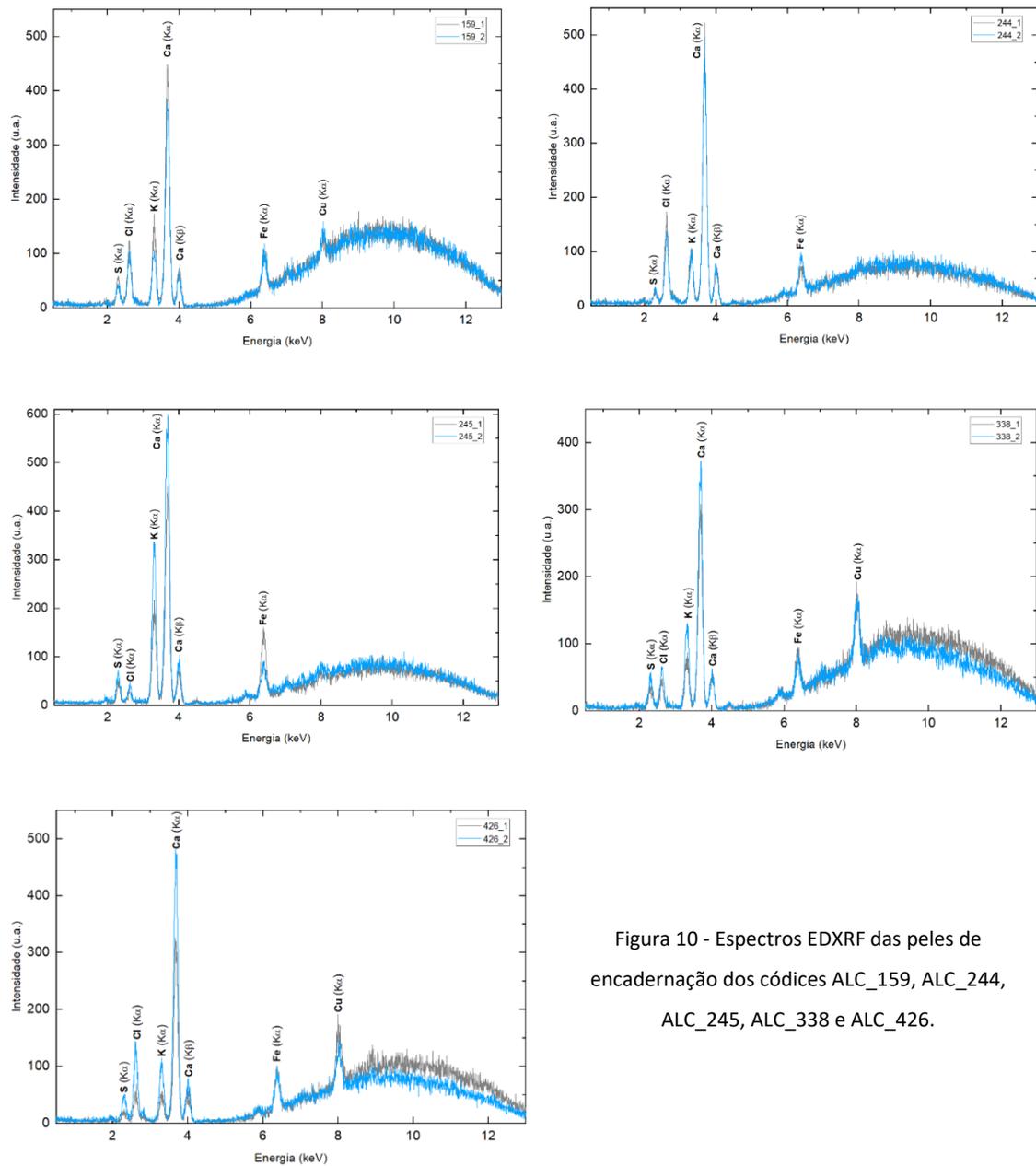
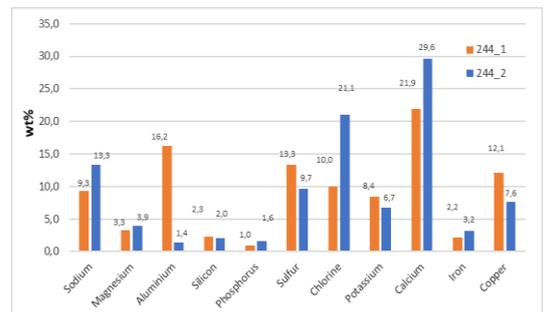
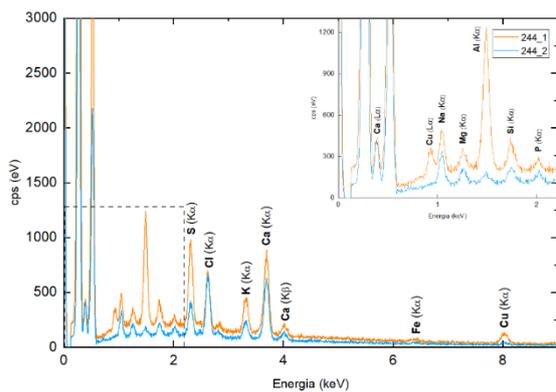
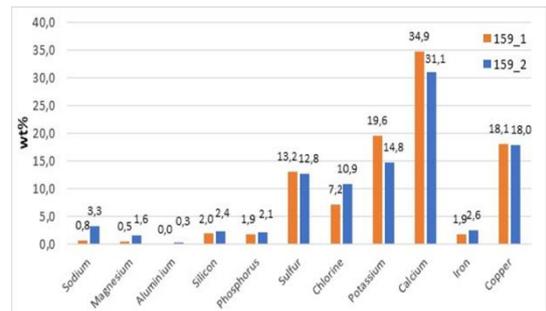
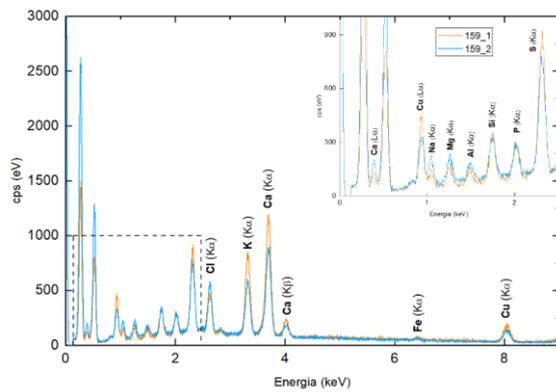
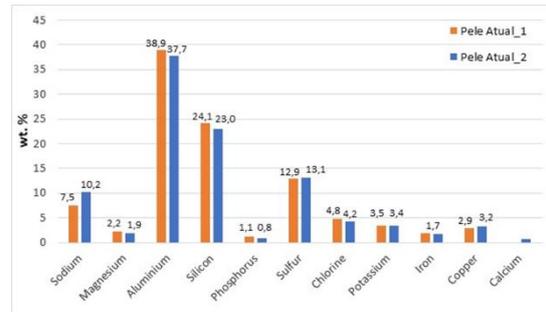
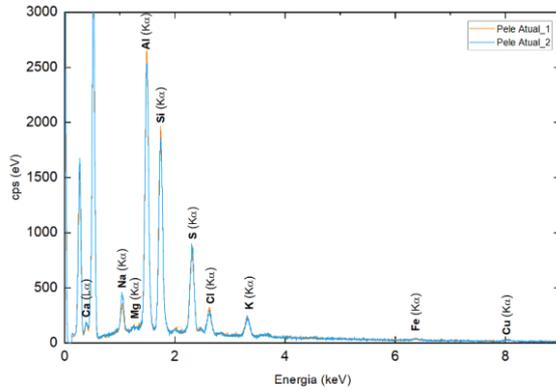


Figura 10 - Espectros EDXRF das peles de encadernação dos códigos ALC\_159, ALC\_244, ALC\_245, ALC\_338 e ALC\_426.

<sup>11</sup> Em análises anteriores (dados não incluídos nesta dissertação), o equipamento permitiu a leitura de alumínio em pele branca atual. Foram usadas as mesmas condições neste teste.

## SEM-EDS

Com a técnica de SEM-EDS foi possível identificar, com sucesso e de forma nítida, a presença do alumínio nas cinco amostras dos códigos de encadernação de cor branca e comprovar assim a utilização do alúmen como agente de curtimenta. Foram também identificados os elementos constatados no EDXRF e  $\mu$ -EDXRF que pressupomos estarem aliados na mistura de alúmen.



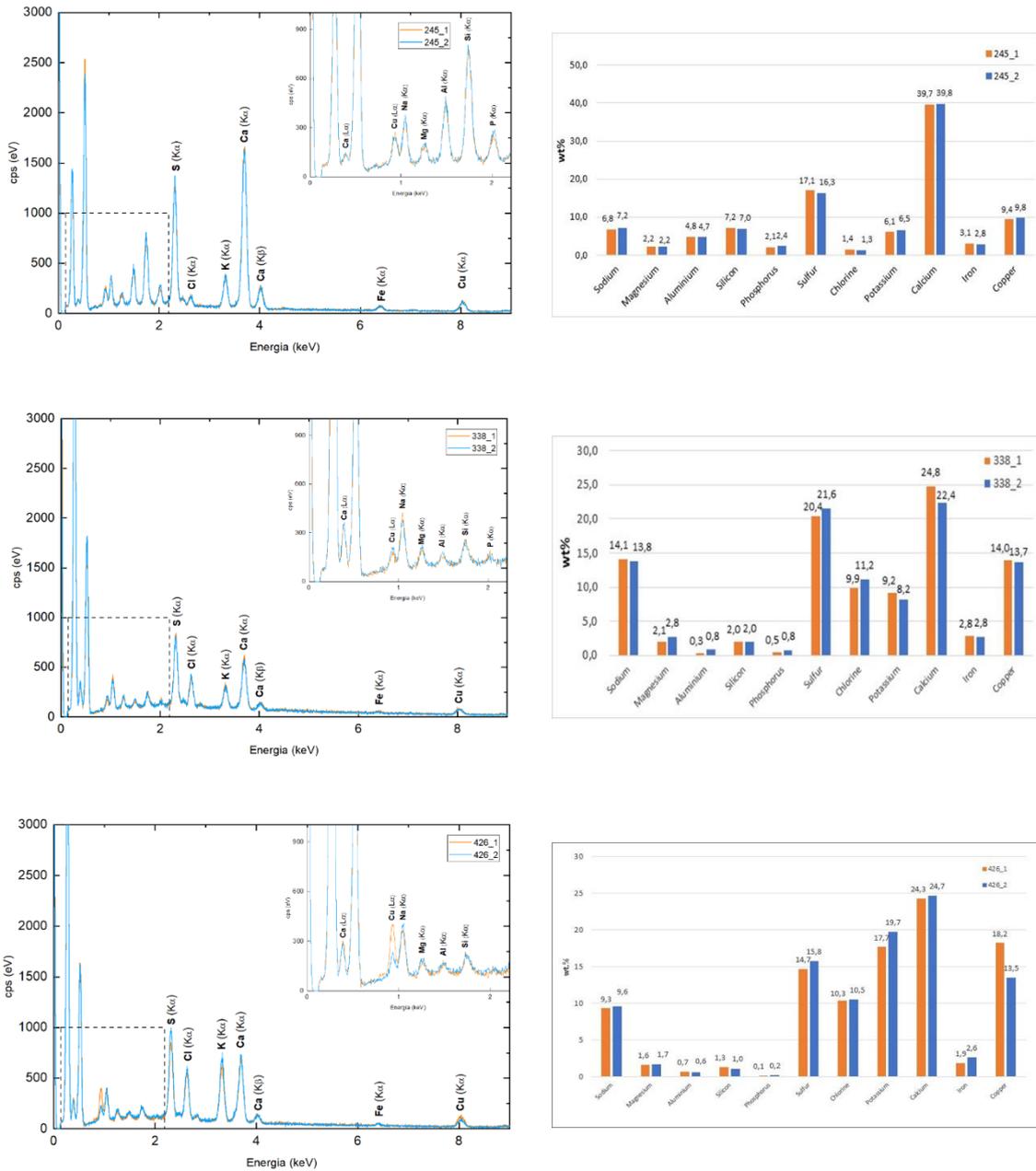


Figura 11 - Espectro EDS e respetiva quantificação das áreas analisadas da pele atual, ALC. 159, 244, 245, 338 e 426.

Uma vez que a bibliografia refere a utilização de alumínio como agente de semi-curtimenta da pele, era de esperar que a percentagem de alumínio presente nas peles brancas fosse mais elevada do que foi constatado. Tal não aconteceu e as percentagens relativas são, até, bastante baixas. Isto pode dever-se a duas razões principais: uma limitação do método, dado que capacidade quantitativa do SEM-EDS está dependente da zona que estamos a amostrar e esta nunca será totalmente fidedigna da totalidade da amostra mas também ao facto de haver uma distribuição desigual/heterogénea do alumínio na pele, uma vez que o alumínio era aplicado de

forma manual. Isto poderá explicar o porquê de se encontrarem zonas com partículas com grande teor de alumínio e outras zonas onde este é dificilmente identificado.

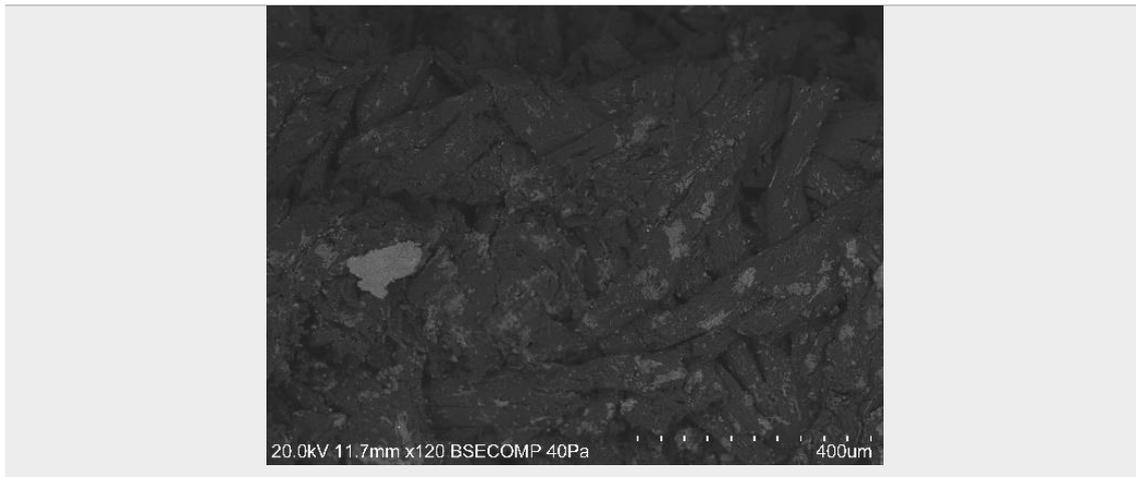
Um aspeto muito curioso que foi constatado em todas as amostras de pele branca é a quantidade percentual alta do elemento cobre (Cu), que nas áreas analisadas apresenta um valor que varia entre ~9,4% a ~18%<sup>12</sup>. Apesar de não se poder assumir estas percentagens para toda a amostra, pois trata-se de uma fração da amostra, este resultado de uma percentagem elevada de Cu não era expectável. Depois de revista novamente toda a bibliografia referente à produção e análise de pele semi-curtidas com alúmen não foi possível verificar a menção deste elemento por si só como tendo um papel importante neste tipo de transformação de peles. Todavia, Picon (2005) menciona o facto de aquando da formação da alunite em ambiente subvulcânico, os vapores vulcânicos assumirem um papel importante, e a quantidade de elementos metálicos neles presentes pode ser oscilante e dependente da composição do magma [16]. O autor refere que a concentração de elementos metálicos em magmas basálticos são particularmente ricos em Al e noutros elementos como por exemplo em cobre (Cu) [16]. O alúmen de alunite pode ser o resultado da ação de fluidos ácidos em rochas vulcânicas como o andesito, uma vez que este pode ser originário de magmas basálticos ricos em Al e também Cu [16]. Isto poderia explicar a elevada presença de cobre identificada nas amostras. Uma outra possibilidade passaria mistura do alúmen com outros produtos como o *vitriol* para redução de custos, sendo que neste caso o *vitriol* usado seria o sulfato de cobre [18].

É interessante também analisar imagens adquiridas pelo SEM-EDS tendo em consideração estas duas hipóteses propostas para justificar a elevada quantidade de cobre. Estas imagens refletem a distribuição elementar na amostra do ALC. 159 (figura 12), em que é possível constatar a presença de alumínio e cobre em grande concentração numa partícula muito evidente.

---

<sup>12</sup> Essencial referir que estas percentagens são calculadas tomando como 100% a área de análise, que não é representativa da totalidade da amostra. Pode representar uma área que tenha uma maior percentagem de um determinado elemento, mas que na totalidade da amostra este não seja o elemento mais predominante.

### Área Analisada



Mapeamento Cu

Mapeamento Al<sup>13</sup>

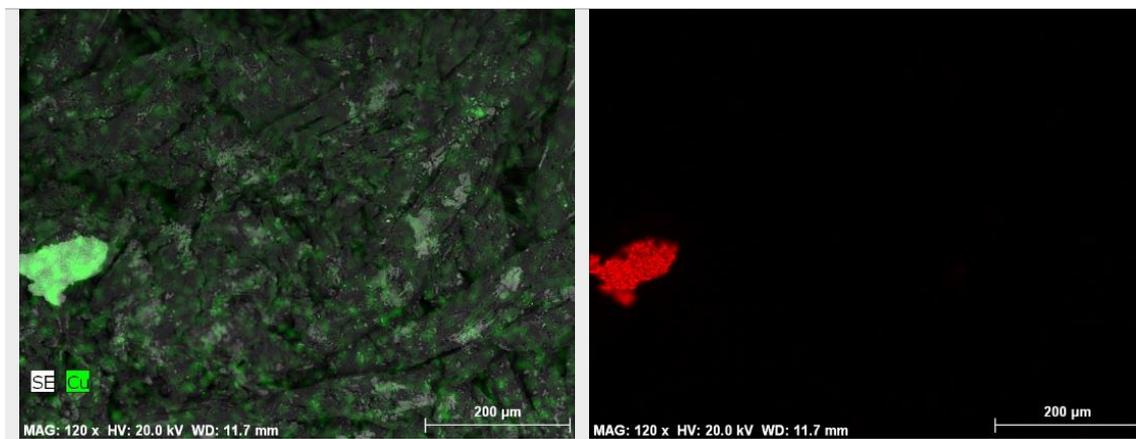


Figura 12 - Imagens adquiridas por SEM-EDS da distribuição elementar de Cu e Al em parte da amostra analisada do ALC. 159. É possível observar a presença destes dois elementos na partícula nitidamente distinguível nas fibras<sup>14</sup>.

A pele castanha analisada apresenta uma composição elementar muito semelhante à das peles brancas (figura 13), com a presença de Ca, Na, Al, Si, S, Cl, K, Fe e Cu. Sendo apenas conhecida a possível origem do Ca, da cal utilizada na pré-curtimentas das peles.

Esta observação é interessante uma vez que a sua presença não é mencionada na bibliografia consultada. Como referido anteriormente, o alúmen era também utilizado como mordente para fixar as cores de tingimento, podendo esta ser uma justificação para a presença de alumínio na pele de encadernação tanada. Klockernes (2007) cita ainda que o alúmen era utilizado por vezes

<sup>13</sup> O equipamento de SEM-EDS utilizado apresentava um problema no dia desta análise, razão pela qual apenas aparecer mapeado o Al na zona da partícula identificada, o que não significa que não estivesse identificado na área em redor.

<sup>14</sup> A imagem aqui apresentada não corresponde ao gráfico do ALC. 159 acima apresentado, mas sim a um teste realizado num corte transversal numa amostra de pele do ALC. 159 para ver se havia cobre no interior ou se podia ser de algum material utilizado no tratamento das peles.

em pré-tratamentos de peles como ocorria na cultura Sámi<sup>15</sup> [60]. Enquanto Thomson (2006) menciona receitas históricas datadas c. de 1000 a.C, em que alúmen era adicionado às peles transformadas com taninos [36]. E, nesta pele, temos novamente a presença indiscutível do cobre.

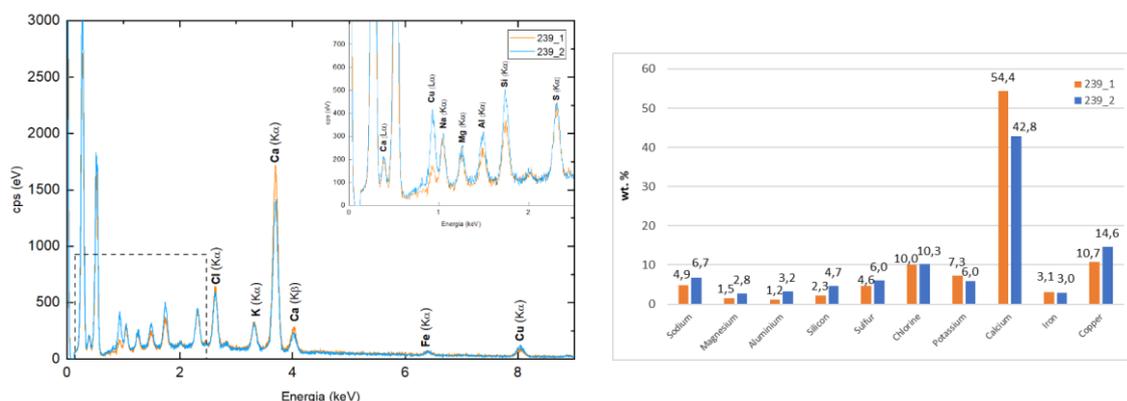


Figura 13 - Espectro EDS e respetiva quantificação da pele de encadernação do ALC. 239, onde é também possível observar a presença de alumínio

## LA-ICP-MS

A situação de pandemia já aqui referida restringiu a realização de análises laboratoriais. No entanto, dada a grande vantagem deste método aplicado a este contexto em particular, foi remetido para Anexo V o protocolo que iria ser testado no âmbito desta investigação.

### 3.3.2 Animal

Os animais vertebrados têm uma semelhança estrutural da pele, a diferença entre elas consiste no padrão de organização das fibras [26]. Este aspeto tem uma considerável influência nas propriedades finais da pele curtida ou semi-curtida, assim como a espessura da pele e dimensão do aglomerado das fibras [26]. Estas variações originam diferentes padrões foliculares<sup>16</sup> entre cada tipo de espécie animal, possibilitando assim a identificação animal através destes padrões foliculares [27].

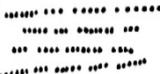
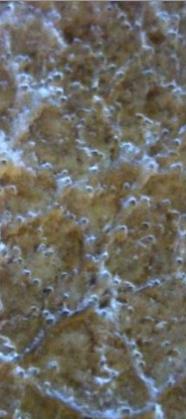
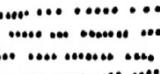
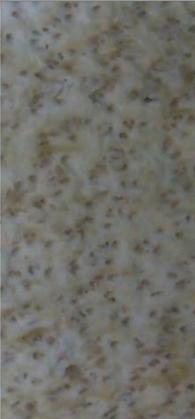
<sup>15</sup> Povo indígena do norte da Noruega [60].

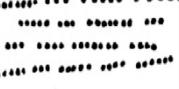
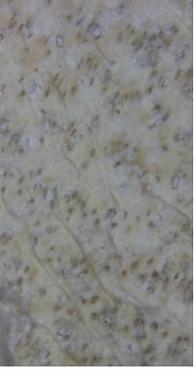
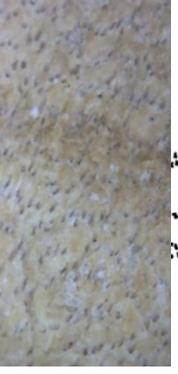
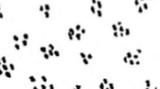
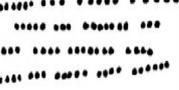
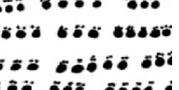
<sup>16</sup> Padrões de poros em que se inserem os pelos na pele animal [27].

**Dino Lite:** Surpreendentemente, não foi possível adquirir imagens representativas para sugerir uma proposta do tipo de animal utilizado para a produção das peles de encadernação em estudo.

**Pancellent:** A vantagem de ser um equipamento pessoal, no entanto, sobrepôs-se à limitação de não dispormos de uma escala e a sua utilização permitiu retirar algumas conclusões interessantes (tabela 2). As peles de encadernação parecem ter sido realizadas com pele de bovino (boi, vaca ou bezerro), enquanto que os reforços parecem tratar-se de pele de ovelha ou cabra. Quanto ao tipo de pele utilizado nos fechos, esta parece ser de ovelha.

Tabela 2 - Resultados da observação das peles por microscopia ótica, com o auxílio do microscópio portátil Pancellent e lupa, e respetivas propostas de atribuição do tipo de pele animal empregue nos códigos

Código	Padrão pele Encadernação	Proposta de atribuição	Padrão pele Reforço	Proposta de atribuição	Padrão pele Fecho	Proposta de atribuição
ALC. 159		Bovino 	-	-	-	-
	*Com lupa, não foi possível obter imagens representativas com maior ampliação					
ALC. 244		Bovino 		Ovelha 	-	-
ALC. 245		Bovino 		Ovelha 	-	-
	*Com lupa, não foi possível obter imagens representativas com maior ampliação					

ALC. 338		Bovino 		Ovelha 		Ovelha 
ALC. 426		Bovino 		Caprina 	-	-

**Nota:** As imagens em falta não foram apresentadas uma vez que não foi possível retirar quaisquer conclusões

A atribuição animal dada reveste-se de alguma incerteza por se tratar de uma área de conhecimento extremamente complexa e porque as próprias características e alterações à pele original podem ter um grande impacto no padrão visualizado [61]. Foi feito um investimento nesta área de conhecimento, mas reconhece-se a necessidade de maior dedicação à mesma no futuro, para se poder assumir com toda a certeza as observações feitas na tabela acima.

### 3.3.3 Brochos metálicos

Foi identificada a liga dos elementos metálicos (figura 14) composta por cobre (Cu), estanho (Sn) e chumbo (Pb) e por isso trata-se de um bronze<sup>17</sup>.

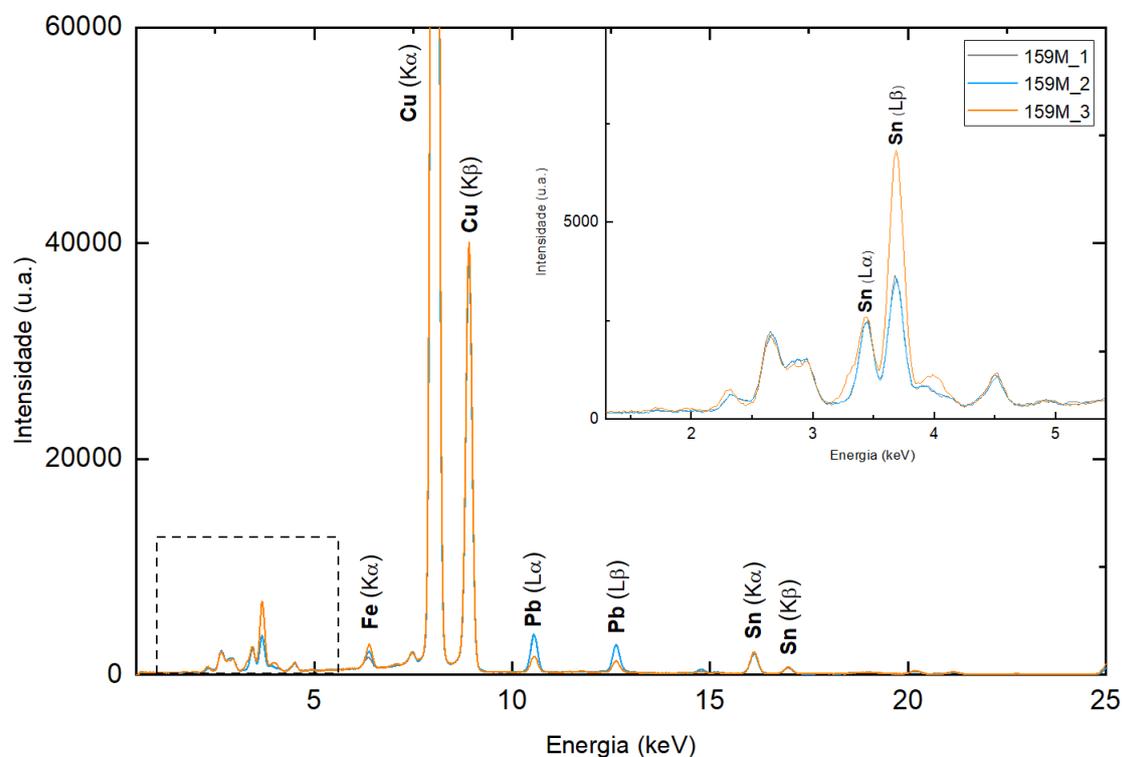


Figura 14 - Espectro EDXRF dos elementos metálicos do ALC. 159, onde são observados os principais elementos: Sn, Cu e Pb.

## 4. Estado de conservação

### 4.1. Mecanismos de deterioração: Estado da Arte

Antes do levantamento do estado de conservação dos cinco códices selecionados, foi realizada uma recolha bibliográfica exaustiva, focada nos fenómenos de degradação de peles transformadas, concretamente, nas alterações que ocorrem, as suas causas e onde e como sucedem as modificações a nível físico-químico. Com este procedimento foi novamente possível constatar que as peles transformadas com taninos e os seus fenómenos de degradação se encontram muito mais bem estudados do que as peles tratadas com alúmen. Isto pode estar

<sup>17</sup> Dada a similitude espectral entre todas as análises dos cinco códices apenas é apresentado um dos resultados e os restantes encontram-se no Anexo IV.

relacionado com a reputação adquirida, ao longo dos tempos, de grande estabilidade e, nos dias de hoje, muito bom estado de conservação, pelas peles semi-curtidas com alúmen, comparativamente, com as tanadas [26]. Os materiais resultantes de cada tipo de transformação de pele, que envolve uma mistura química complexa e resulta do agente de curtimento utilizado, são diferentes e, conseqüentemente, a resposta de cada material aos vários fatores de degradação, internos e externos, vai ser distinta [62]. A falta de conhecimento aprofundado sobre os mecanismos de deterioração destas peles, revela-se prejudicial, sobretudo para a tomada de decisão de conservação e as boas práticas de preservação deste tipo de peles.

Vest realizou um estudo de investigação em peles de encadernação semi-curtidas com alúmen, concluindo que, tal como nas peles tanadas, a deterioração deste tipo de peles ocorre através de dois mecanismos químicos: hidrólise ácida e oxidação [31]. Florian também refere que estas são as causas da deterioração de peles semi-curtidas com alúmen [62]. Segundo os autores estes mecanismos podem ocorrer de forma independente ou em conjunto, tendo a poluição como fator de origem. Estas reações têm sido descritas, de forma detalhada, relativamente à degradação de pele transformada com taninos.

A degradação do colagénio por **hidrólise** é responsável pela quebra hidrolítica da proteína e ocorre, maioritariamente, devido à poluição atmosférica. Na reação de hidrólise, o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) proveniente da poluição atmosférica atua como a principal fonte de deterioração, causando um ambiente ácido, responsável por esta reação<sup>18</sup>; mas também pode ser causado pela ação de ácidos fortes, particularmente ácido sulfúrico, que pode ter sido adicionado à pele durante o processo de transformação [41,62,63]. Este mecanismo de deterioração é visivelmente constatado em peles tanadas, em que num estado avançado se dá o colapso das fibras tornando-se, irreversivelmente, num pó cuja cor é caracteristicamente avermelhada - este tipo de deterioração denomina-se úlcera vermelha ou *red rot* [65]. Alguns autores especificam que nas peles semi-curtidas, esta degradação promove uma quebra na cadeia principal do colagénio e tem efeitos químicos nas peles, tais como uma diminuição do valor de pH e aumento do teor de sulfatos (o que justifica a adsorção de gases atmosféricos) [31,62]. Já Klockernes explora o porquê da suscetibilidade deste material à poluição [60], já que este material é referido como resistente a este fator [26]. A autora assume que a sensibilidade deste tipo de

---

<sup>18</sup> As peles transformadas são suscetíveis ao dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) proveniente da poluição atmosférica, este é transformado em trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) por ação da luz. De acordo com Florian (2006) o SO<sub>3</sub> é adsorvido pelos taninos na pele e nesta são hidratados formando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que se dissolve em iões ativos de hidrogénio [H<sup>+</sup>] e quebram as ligações entre os aminoácidos do colagénio (Florian, M. L., 2006, p.38).

peles à presença da água remove a ligação fraca entre o alumínio e a cadeia proteica; desta forma o semi-couro é enfraquecido e assiste-se à redução da sua resistência à poluição [60].

A bibliografia não faz referência a uma qualquer patologia observável em peles semi-curtidas com alúmen que seja causada através deste mecanismo.

Quanto à reação por **oxidação**, esta também pode ser causado por fatores como a luz, calor e poluentes atmosféricos que aumentam também a taxa de desenvolvimento das reações químicas nas peles transformadas [31,62]. Este processo envolve uma quebra dos aminoácidos da cadeia do colagénio, promovendo o aumento de cadeias laterais ácidas (Figura 15) [31].

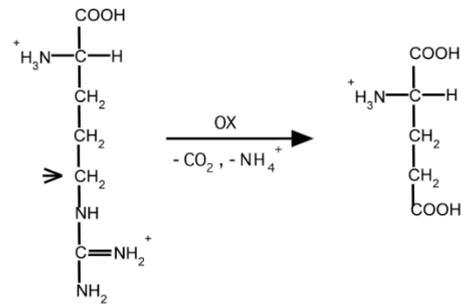


Figura 15 - Esquema da quebra da cadeia principal de colagénio por oxidação. Exemplo da transformação por oxidação de um aminoácido Arginina em Ácido Glutâmico [63].

Alguns autores especificam que tanto a deterioração por oxidação como por hidrólise ácida podem ser refletidas nas medições da temperatura de encolhimento e pH do material [31,62]. Estes são dois valiosos indicadores para definir o grau total de deterioração das peles transformadas [31].



Figura 16 - Esquema síntese dos fenómenos de degradação associados às peles curtidas e sem-curtidas.

## 4.2. Métodos de avaliação do estado de conservação

Como já referido, o levantamento bibliográfico sobre métodos para avaliar o estado de conservação deste tipo de materiais permitiu constatar a realização recorrente de dois testes químicos nas peles curtidas com taninos: o cálculo do pH e da temperatura de encolhimento da fibra [41].

### Cálculo do valor de pH

A medição do pH de peles históricas transformadas é tipicamente realizada de forma a indicar a presença de ácido no material e deste modo identificar se a quantidade de ácidos presentes na pele é nociva ou não. Esta análise pode contribuir para a avaliação do estado de conservação material [60,63].

A presença de acidez nas peles históricas é influenciada por diversos fatores externos, como os tratamentos de pré-curtimenta e curtimenta a que as peles foram sujeitas, a sua utilização ao longo do tempo e as condições atmosféricas de que foram alvo até ao presente [60]. Fatores internos também terão uma extrema influência no pH das peles, como é o caso de produtos de degradação libertados, como amónia (originada pela oxidação dos aminoácidos) [60,63]. A libertação destes produtos de degradação podem influenciar a veracidade dos resultados relativamente à origem e causa da degradação, podendo esta ser confundida com a deterioração causada por poluentes atmosféricos [60,63].

Thomson refere os estudos de Wouters e Claeys (1997) para sublinhar a falta de concordância entre a medição do pH e os restantes testes químicos [41]. Os autores estudaram couros tanados do séc. XVIII e constataram que, apesar da baixa temperatura de encolhimento e do elevado conteúdo de sulfato (indicação de deterioração) o valor de pH era elevado (indicação de ausência de deterioração por ácido) (figura 17) [41].



Figura 17 - Esquema síntese das informações fornecidas com testes químicos distintos para averiguar estado de conservação de peles transformadas. Testes recorrentemente utilizados para peles tanadas.

Dada esta incoerência, surgiram diferentes abordagens para a realização da medição do pH em peles transformadas, tendo em conta estas dificuldades e desafios. Larsen (2008) realizou a medição do pH aliado à cromatografia líquida com o propósito de calcular a quantidade de sulfato de amónio presente na pele, deste modo consegue garantir deterioração da pele através da presença deste composto ácido. Thomson (2006), novamente com base em Wouters (1992), apresenta uma outra perspetiva analítica. O autor explica que Wouters (1992) no seu estudo sugere que os couros analisados tiveram um pH baixo, devido à presença de ácido sulfúrico num determinado momento; porém, num estado mais avançado da deterioração, o ácido foi neutralizado [41]. Wouters (1994) constatou que a medição do pH por si só não é um bom método para determinar a ocorrência de deterioração da pele, havendo a necessidade do cálculo da concentração total de sulfatos para que se possa obter uma boa demonstração de resultados [62]. Com base nos resultados de Wouters Thomson propõem o desenvolvimento de um procedimento de cálculo do pH onde se assume que todo o sulfato presente a um determinado momento no couro, existe como ácido sulfúrico livre [41]. Assim, importa determinar se os couros contêm quantidades de ácidos fortes significativas [41]. Para tal o autor propõe o cálculo da diferença de pH que consiste, essencialmente, em utilizar um alíquota<sup>19</sup> do extrato aquoso para determinar o pH do couro, a qual é depois diluída dez vezes (*tenfold dilution*), obtendo-se um novo pH. A diferença entre o valor de pH da primeira medição (a menos diluída) e a última (mais diluída), resulta em dois cenários possíveis: se o resultado for superior a 0,7 considera-se que quantidades perigosas de ácido forte estão presentes; caso seja inferior a 0,6 ácidos é assumido que os ácidos mais nocivos estão ausentes [41].

### **Temperatura de encolhimento das fibras (Ts)**

A Ts da pele consiste numa alteração estrutural físico-química irreversível que ocorre como resultado cumulativo de vários processos intermoleculares, que mede a estabilidade hidrotérmica das fibras de colagénio. [12, 60]. Este teste hidrotérmico é, recorrentemente, utilizado no campo do estudo de couros históricos, com dois propósitos: (i) de medir a condição das fibras de colagénio; (ii) obter um indicativo do material de curtimenta utilizado na sua transformação.

Como mencionado anteriormente, a molécula do colagénio apresenta uma longa cadeia polipeptídica, que é mantida por ligações de hidrogénio. Quando o colagénio é sujeito a um aquecimento, a molécula atinge um ponto em que a energia absorvida excede a energia das

---

<sup>19</sup> Termo geralmente utilizado quando se retira uma fração exata de um volume total. É uma amostra ou parte de uma quantidade total de uma solução [65-66].

ligações de hidrogénio; deste modo ocorre uma libertação de energia através da quebra de ligações, resultando num encolhimento irreversível da fibra [33,60].

Posto isto, a reação que se manifesta como encolhimento da fibra, em água e sujeita a calor, corresponde a quebra das ligações de hidrogénio no colagénio, independentemente do agente de curtimenta utilizado. Contudo, a Ts é diferente para cada agente de curtimenta sem que o mecanismo de encolhimento seja alterado. A teoria que poderá explicar a causa do incremento da Ts por parte dos agentes de curtimenta passa pela relação do tamanho da unidade cooperante (quanto maior a unidade cooperante for maior é a Ts) [35]. A natureza destas unidades não é clara, contudo, uma vez que é conhecido o facto do agente de curtimenta utilizado promover novas ligações cruzadas (variando consoante o agente utilizado) gera-se, possivelmente, uma nova estrutura na hélice tripla do colagénio. De acordo com alguns autores [27,33] estas novas ligações poderão justificar a variação da Ts consoante o agente de curtimenta utilizado [33,35]. Deste modo, a determinação da Ts de uma pele transformada pode auxiliar na determinação do tipo de tratamento que a pele sofreu [12]. Porém, diversos fatores internos e externos podem influenciar esta temperatura, desde fatores biológicos (espécie e idade do animal) até a aspetos relativos à referida transformação da pele (tratamentos de pré-curtimenta e curtimenta ou semi-curtimenta mineral) [12]. Processos como a alcalinização (para ajudar à remoção dos materiais não colagénios) causam mudanças nos aminoácidos do colagénio, reduzindo as ligações de hidrogénio na molécula e, conseqüentemente, provocando o decréscimo da Ts [33]. Em suma, além da condição das fibras o fenómeno é afetado também pela estrutura da molécula do colagénio, a transformação que a pele sofreu, métodos de conservação a que o material pode ter sido sujeito [60].

Ainda assim este é o teste reconhecido para avaliar o estado de conservação de peles transformadas, uma vez que condições de envelhecimento do colagénio, como a degradação hidrolítica e oxidativa desta molécula, causam quebras na sua cadeia e promovem mudanças na composição química das cadeias laterais. Assim, uma pele fortemente deteriorada pode apresentar uma Ts tão baixa quanto 20°C (figura 18) [33,62].

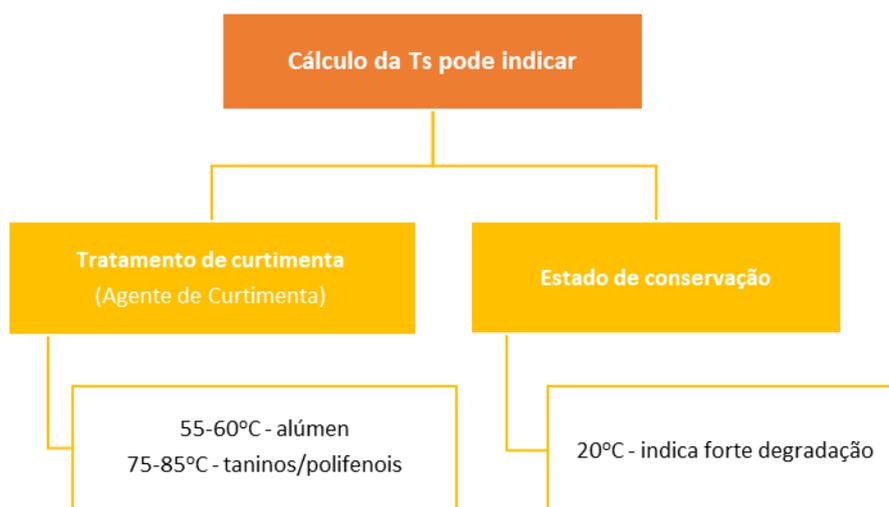


Figura 18 - Esquema síntese das informações obtidas com o cálculo da Ts.

### 4.3. Metodologias selecionadas

De forma a caracterizar, a nível físico-químico, o estado de conservação das peles de encadernação da amostra selecionada, foi realizados o diagnóstico das principais patologias observadas e foram realizados os dois testes anteriormente apresentados. Os procedimentos utilizados são apresentados nos subcapítulos seguintes.

#### 4.3.1. Avaliação visual do estado de conservação na amostra selecionada

Para além das análises químicas a seguir descritas, esta dissertação envolveu a realização de um exame à vista desarmada do estado de conservação das encadernações dos cinco códigos da amostra selecionada, por forma a desenvolver uma ferramenta de diagnóstico e análise de dano de encadernação de pele semi-curtida com alúmen. Esta análise visual consistiu no levantamento e registo das principais patologias observadas nos códigos da amostra a olho nu e com recurso a magnificação microscópica (uso do Dino-lite).

Uma vez que se desconhece a existência de um glossário que compile os danos comuns em pele semi-curtida com alúmen, com base na amostra selecionada dos cinco códigos, foi criado pela primeira vez no âmbito desta dissertação, um glossário que teve por base inicial o Glossário do IDAP - *Improved Damage Assessment of Parchment*, denominado por DUPDA - *Digitised User-friendly Parchment Damage Atlas* [56], nomeadamente a ferramenta de avaliação do estado de

conservação de pergaminho macroscopicamente, com o auxílio de um conjunto de análises visuais, utilizando métodos não-invasivos. A definição das principais patologias foi ainda auxiliada pelo uso do *Archives Damage Atlas - A tool for assessing damage* decorrente do projecto Metamorfoze [67], desenvolvido pela Biblioteca e Arquivos Nacionais da Holanda e a ferramenta desenvolvida no Arquivo Histórico Ultramarino – Portugal [68].

Para a quantificação das patologias, foi considerada a quantificação da presença das patologias com dois métodos distintos: (i) fotografia dos planos de encadernação e utilização de software *ImageJ*<sup>20</sup> para calcular a percentagem das áreas de ocorrência das patologias principais identificadas nas encadernações; (ii) utilização de uma escala de 0 a 4, do intacto ao fortemente danificado, dando-se uma ponderação a cada tipo de dano, conforme a sua intensidade e extensão na peça [68]. Porém, o primeiro método não se revelou como prático para o pretendido, uma vez que nas fotografias e tratando-se de uma superfície branca (cor da pele com sais de alúmen) era por vezes difícil fazer a distinção entre as diferentes patologias, tornando a análise não tão precisa quanto o necessário. Optou-se assim pelo segundo método.

Foi então realizada a classificação percentual da presença de cada patologia numa escala de 0 a 4, em que 0 corresponde a não ocorrência da patologia, o 1 indica a menor percentagem (<15%) da presença de uma dada patologia na encadernação, 2 e 3 valores intermédios e 4 a maior percentagem (>85%) da presença da patologia (tabela 3). Esta classificação foi dividida pelas zonas principais de ocorrência no códice (plano anterior, plano posterior, lombada e abas) em que cada uma destas partes representa os 100%, de forma a apresentar resultados mais precisos para cada zona que compõe o códice.

Tabela 3 - Escala utilizada para quantificar as patologias presentes nos códices em estudo

<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Ausente</b>	<b>&lt;15%</b>	<b>≈16-50%</b>	<b>≈ 51-85%</b>	<b>&gt;85%</b>

#### 4.3.2. Cálculo do valor de pH

Pretende-se reproduzir o método mencionado por Thomson (2006) para a medição do valor de pH das peles de encadernação em estudo, com uma proporção de 50 ml por 1gr de couro.

---

<sup>20</sup> Programa de processamento e análise de imagens em Java, versão 1,50, um programa de quantificação de acesso aberto desenvolvido pelos Institutos Nacionais de Saúde nos Estados Unidos. Com esta ferramenta é possível o cálculo estatístico de área e valor de pixel de uma determinada seleção na foto definida pelo utilizador [7].

Foram utilizadas 3 amostras de 3 códigos (ALC. 245, 338, 426) com ~0,04g cada. Cada uma foi deixada em recipientes individuais com 2ml de água Milli-Q® durante 24h. Foi medido este primeiro pH, e de seguida diluído novamente, 1ml da solução de extração em 9ml de água Milli-Q®, e foi novamente medido o pH da solução. Foi calculada a diferença entre os dois valores de pH, de forma a ter um indicativo da presença de ácidos nocivos nas amostras.

Infelizmente a situação de pandemia atual levou ao atraso na realização destas análises, pelo que os resultados obtidos até à data não podem ainda ser considerados como representativos. Porém uma medição preliminar das soluções obtidas após 24h de dissolução para 3 dos códigos foram já realizadas.

#### 4.3.3. Temperatura de Encolhimento das fibras ( $T_s$ )

A análise da temperatura de encolhimento das fibras das encadernações foi baseada num protocolo utilizado por Larsen (2008).

Foram analisadas amostras dos cinco códigos estudados e ainda da pele atual semi-curtida analisada também por SEM-EDS. Para a preparação das amostras foram raspadas fibras da zona do cório para uma lâmina concava, estas foram de seguida embebidas em água destilada durante 10 minutos. Inicialmente, as zonas das concavidades foram cobertas com uma lamela, mas com o decorrer da análise foi possível verificar que a água evaporava à medida que a temperatura aumentava. Para tentar evitar esta situação as quatro extremidades da lamela foram isoladas com fita-cola para a água não evaporar mas o método que se revelou mais útil foi o de realizar a análise sem lamela de forma a corrigir o conteúdo de água na lamina aquando da evaporação da mesma, no decurso da análise.

A lâmina preparada foi colocada sob aquecimento numa placa Mettler FP82 HT Hot Stage, controlada pelo processador central Mettler FP90, programado para aquecer a Hot Stage no intervalo entre 30°C e 70°C a uma taxa de 2°/min. A precisão da observação é assim de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Para observar o movimento de encolhimento das fibras a Hot Stage é colocada sob um estereomicroscópio com uma objetiva de 10x, em modo de transmissão, com polarizadores. A  $T_s$  pode ser considerada pela temperatura na qual pelo menos duas das fibras encolhem simultaneamente [63].

## 4.4. Resultados e discussão

### 4.4.1. Caracterização das principais patologias

Um dos principais contributos desta dissertação refere-se à identificação das patologias que ocorrem com maior frequência neste tipo de peles, estudo desconhecido até a data. Assim, na tabela 4 são apresentadas as principais patologias identificadas nos códices analisados.

Como patologias com maior impacto no estado geral de conservação dos códices e que se poderão relacionar com o pH e o teste de encolhimento, para uma melhor caracterização da estabilidade físico-química destas peles, foram observadas 6 patologias:

- a) **enrijecimento e deformação da pele**, muito notório sobretudo nas zonas mais externas do códice, abas que cobrem a goteira;
- b) **encarquilhamento da pele** causada provavelmente pelo enrijecimento e deformação nas mesmas zonas que a patologia anterior;
- c) pequenas **fissuras** formação de **craquelure** causadas por forças mecânicas, sobretudo nos cantos dos planos dos códices (como em redor dos elementos metálicos que os decoram) e na lombada;
- d) um **escurecimento superficial** devido a sujidade acumulada e possível oxidação de materiais de revestimento posteriores em muitos dos códices;
- e) zonas com **perdas de flor da pele** (camada superior da estrutura da pele) localmente ou de forma generalizada surge também com alguma frequência. Esta última patologia por vezes verifica-se como difícil de diagnosticar e diferenciar de zonas que não se encontram escurecidas;

Patologias mais pontuais e localizadas que resultam essencialmente de fatores externos como uso frequente, alguma incúria e ação biológica encontram-se apresentadas no Anexo VI. Estas representam sempre danos menores que 15%, não foram quantificados apesar de assinalados.

Tabela 4 - Proposta de patologias associadas às peles semi-curtidas com alumínio, respetiva descrição da mesma e indicação da sua ocorrência nos cinco códigos estudados.

Imagem exemplo	Patologia	Descrição	Códices
	Enrijecimento e Deformação	Surge sobretudo em zonas mais externas, por norma mais desidratadas das peles de encadernação, nomeadamente nas abas que cobrem a goteira	ALC. 159 (A) ALC. 244 (A) ALC. 245 (A) ALC. 338 (PA,A) ALC. 426 (A)
	Áreas de encarquilhamento	Geralmente presentes nas zonas de dobra e mais externas da pele dos códigos	ALC. 159 (A) ALC. 244 (A) ALC. 245 (A) ALC. 338 (PA) ALC. 426 (A)
	Áreas de fissuração e <i>craquelure</i>	Pequenas fissuras localizadas e formação de <i>craquelure</i> mais visíveis em zonas sujeitas a forças mecânicas	ALC. 159 (PA, PP, L, A) ALC. 244 (PA, PP, L, A) ALC. 245 (PA, PP, L) ALC. 338 (PA, PP, L) ALC. 426 (PA, PP, L, A)
	Escurecimento da superfície	Zonas escurecidas da pele devido à sujidade acumulada e possível oxidação de materiais de revestimento posteriores	ALC. 159 (PA, PP, L, A) ALC. 244 (PA, PP, L, A) ALC. 245 (PA, PP, L) ALC. 338 (PA, PP, L, A) ALC. 426 (PA, PP, L)
	Perdas de flor da pele	Perda local/pontual ou generalizada da camada superior da estrutura da pele que por norma apresenta um tom escurecido (oxidado)	ALC. 159 (PA, PP, L, A) ALC. 244 (PA, PP, L, A) ALC. 245 (PA, PP, L, A) ALC. 338 (PA, PP, L) ALC. 426 (PA, PP, L, A)
	Lacunas	Perdas que por norma ocorrem com maior frequência nas zonas mais externas e secas das peles de encadernação, nomeadamente nas abas que cobrem a goteira e zona da lombada.	ALC. 159 (L, A) ALC. 244 (A) ALC. 245 (PA, A) ALC. 338 (PA, PP, A) ALC. 426 (A)

PA – Plano Anterior; PP – Plano Posterior; L – Lombada; A – Abas

É de notar que quatro das cinco coberturas de encadernação estudadas apresentam as abas removidas, parcial ou totalmente. O ALC. 159 não tem a aba que cobria a goteira, nem a do pé; o ALC. 245 não tem a aba da cabeça e goteira; o ALC. 338 tem ausente todas as abas, zona da cabeça, pé e goteira; por fim, o ALC. 426 não apresenta a aba da zona do pé. Isto pode ter ocorrido devido ao enrijecimento que apresentam que as torna quebradiças e mau estado de conservação que levou à sua remoção. Porém, os códices eram outrora armazenados na horizontal respeitando a tradição medieval de armazenamento, mas no final do séc. XVI, com o aparecimento da estante moderna, os códices passaram a ser armazenados na vertical [15]. Porter (2005) menciona o corte das abas destes objetos de forma a armazená-los na vertical, sendo esta uma possível razão da sua ausência nos dias de hoje [15].

Uma hipótese proposta para justificar o enrijecimento acentuado deste tipo de peles passa pela propriedade de adstringência do alúmen já anteriormente mencionada. É citado que o alúmen utilizado por si só, produzia materiais muito rígidos e que apenas com a mistura de farinha, ovo e sal se tornava maleável [31]. A hipótese proposta passa pela possibilidade de que, com o decorrer do tempo, esta mistura possa perder a sua funcionalidade e a propriedade adstringente do alúmen prevaleça, daí ocorrer enrijecimento muito acentuado.

A lombada parece ser uma área com recorrentes zonas de fissuração a *craquelure*, escurecimento e perdas de flor da pele que pode também estar relacionado com factores externos de degradação (tabela 5).

Relativamente aos planos (anterior e posterior) dos códices, são observadas patologias como escurecimento superficial, perdas de flor da pele e nos cantos são muito frequentes áreas de fissuração e *craquelure*, talvez devido à tensão a que a pele nestas zonas está sujeita, pela fixação dos elementos metálicos.

Tabela 5 - Resultados da quantificação da ocorrência das patologias observadas a vista desarmada, utilizando a escala de 0 a 4 previamente apresentada.

ALC	Área	Enrijecimento e Deformação	Áreas de Encarquilhamento	Áreas de fissuração e <i>craquelure</i>	Escurecimento da Superfície	Perdas de flor da pele	Lacunas
159	PA	0	0	2	3	2	0
	PP	0	0	1	2	2	0
	L	0	0	4	4	4	1
	A	3	4	0	0	2	3
244	PA	0	0	2	4	1	0
	PP	0	0	2	4	1	0
	L	0	0	3	4	3	0
	A	3	4	2	1	2	1
245	PA	0	0	2	3	3	1
	PP	0	0	2	3	3	0
	L	0	0	3	1	2	0
	A	2	3	0	0	3	3
338	PA	1	1	1	1	2	2
	PP	1	0	2	2	2	1
	L	0	0	4	2	2	0
	A	4	*	*	0	*	4
426	PA	0	0	1	2	3	0
	PP	0	0	1	1	2	0
	L	0	0	4	3	4	0
	A	2	2	1	0	3	3

**Nota:** Espaços com "\*" deve-se ao facto de não ser possível retirar conclusões com base na parte atualmente existente, uma vez que nesta não há sinais deste fenómeno, mas poderia estar anteriormente presente.

A utilização desta escala revelou-se muito útil para ter uma perspetiva geral do estado de conservação dos códigos e o nível de incidência de cada patologia em cada área, de forma a tentar criar um padrão de ocorrência.

Na figura 18 é possível ter uma perceção global da incidência de cada patologia em cada uma das diferentes áreas constituintes dos códigos.

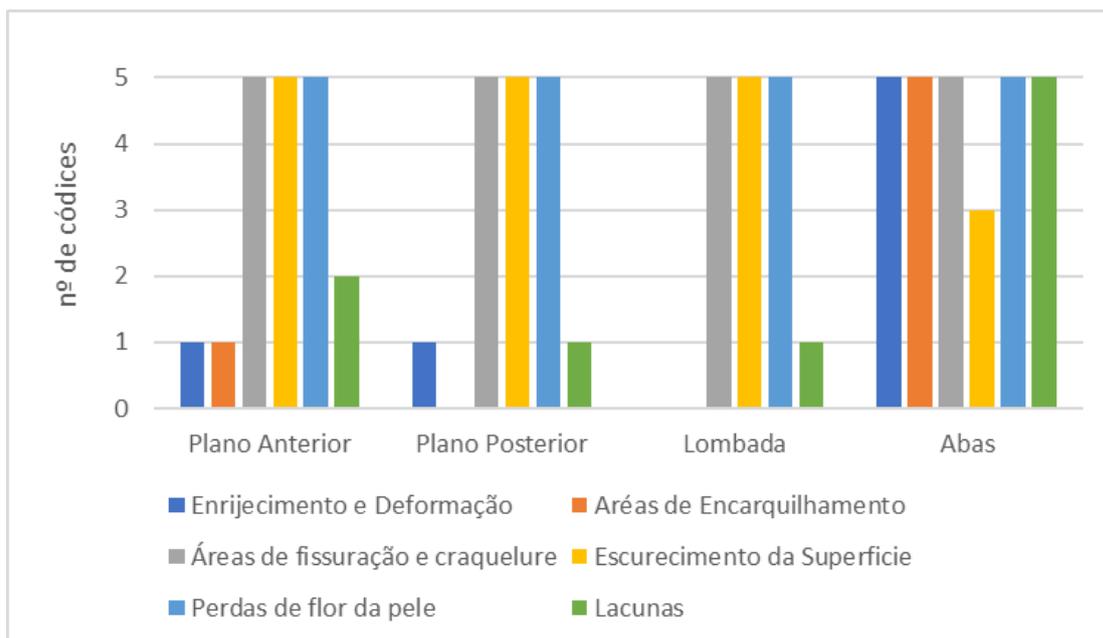


Figura 19 - Gráfico resumo da incidência de cada patologia ocorrente em cada zona dos cinco códigos analisados.

#### 4.4.3. Resultados da avaliação de pH

Como referido, devido à situação COVID-19 e a restrições de tempo e acesso limitado à faculdade para realizar análises práticas, ainda não foram recolhidos dados representativos em termos de amostragem com este teste. Porém, o mesmo será concretizado e os seus resultados irão constar na apresentação da presente dissertação. Numa abordagem preliminar, representada por 6 leituras em 3 amostras, antes e após diluição de acordo com o método proposto por Thomson, tudo indica que a degradação por hidrólise ácida destas peles é diminuta.

#### 4.4.2. Resultados dos testes da temperatura de encolhimento das fibras

Com a realização do teste da  $T_s$  foi possível constatar alguma dificuldade na identificação do encolhimento concreto da fibra em relação ao movimento que a água provoca nas mesmas ao evaporar. A fibra parece sofrer um movimento de contração gradual e não instantâneo como referido nas fontes bibliográficas. Nas seis amostras analisadas foi possível denotar um movimento de contração das fibras em apenas duas (tabela 6).

Tabela 6 - Resultados obtidos com o teste da Ts.

<b>Amostra</b>	<b>Intervalo de encolhimento</b>
Pele atual	×
ALC. 159	×
ALC. 244	51 -55°C
ALC. 245	×
ALC. 338	×
ALC. 426	52-54 °C

O procedimento usado revela dificuldades processuais que limitam muito a obtenção de resultados. No equipamento disponível a objectiva fornece uma ampliação demasiado elevada e perde-se a oportunidade de ver o campo inteiro, o que facilitaria a observação de mais do que um grupo de fibras. A razão pela qual não se obteve qualquer informação visual em quatro amostras analisadas, pode passar concretamente por isso, por se estar a ver uma zona em que as fibras não sofram qualquer encolhimento, mas não indica que noutra local da amostram essa contração não esteja a ocorrer. Além disso, o movimento da lamina durante a análise está muito limitado o que não permite que se tente visualizar outras áreas durante o decorrer da mesma.

Relativamente às duas amostras em que se constatou o encolhimento das fibras, foi possível verificar que o intervalo de temperatura em que se deu a contração das mesmas, apresenta valor ligeiramente inferiores ao referidos na bibliografia de peles semi-curtidas (53-57°C).

De acordo com Vest (1999) este fenómeno de deterioração pode revelar que as fibras do ALC. 244 e ALC. 426, possivelmente, exibem uma degradação por oxidação, muito ligeira.

## 5. Conclusão

---

São escassos os estudos que abordam as peles de encadernações semi-curtidas com alúmen, e menos os que tratam a sua caracterização material e fenómenos de deterioração associados. Esta lacuna poderá dever-se ao facto de se assumir antemão que foi utilizado alúmen como agente de semi-curtimenta, bem como por estas se apresentarem, nos dias de hoje, muito estáveis à vista desarmada, comparativamente com as peles tanadas que apresentam degradações preocupantes.

Os métodos analíticos utilizados para a caracterização material de peles semi-curtidas, consistem na técnica EDXRF e SEM-EDS, e poucos são os resultados práticos apresentados dos mesmos. Foi ainda possível averiguar a utilização de um teste microquímico para a identificação de alumínio e ferro, o Teste do *Aluminon*, mas que no caso desta dissertação nunca seria o indicado porque foi encontrado ferro nas amostras analisadas.

Para caracterização do agente de semi-curtimenta das peles, foi eleito EDXRF, SEM-EDS e uma técnica inovadora para esta área de estudo, o LA-ICP-MS. Devido à situação atual de pandemia, não foi possível testar esta última técnica analítica, apenas realizar uma proposta de protocolo a testar primeiro em peles atuais semi-curtidas, de forma a criar um padrão de análise para testar em peles históricas.

As análises por EDXRF, permitiram constatar a insuficiência deste método para se identificar a presença de alúmen nas peles semi-curtidas, dado o seu limite de deteção. Apesar de Carsote (2018) afirmar a viabilidade da identificação do alúmen por meio desta técnica, os resultados apresentados pelo autor levantam dúvidas. Nos casos de estudo, a presença concreta deste composto nas peles não pôde ser atestada, uma vez que não foi identificado um pico de atribuição ao alumínio. Contudo, foram identificados elementos, possivelmente, associados a este tipo de processo de transformação da pele, como enxofre, cloro, potássio, cálcio, ferro e cobre.

Por outro lado, as análises por SEM-EDS revelaram-se bem-sucedidas, por ser uma técnica com uma maior sensibilidade à deteção de elementos leves como o alumínio. Foi possível adquirir imagens da distribuição elementar dos elementos presentes na amostra, e foram ainda levantadas questões pertinentes quanto à utilização exclusiva de alúmen para a transformação deste tipo de peles. Efetivamente, foi constatada a presença significativa de cobre nas amostras

dos cinco códices estudados<sup>21</sup>. De acordo com a bibliografia, pode ser levantada a hipótese de a presença deste elemento se dever à utilização de uma mistura de alúmen com um composto de sulfato de cobre (*Vitriol*). É referido que na Península Ibérica existem registos da aquisição desta mistura, de forma a reduzir custos. Assim, esta pode ter sido utilizada na transformação de algumas peles semi-curtidas deste território. Outras hipóteses também se levantam. Poderá o cobre provir da extração do alúmen? Poderá servir como marcador de determinada área de extracção, nesse caso? E porque existe cobre nas peles castanhas também? É necessário aprofundar este campo de investigação com a análise de um maior número de amostras e recorrendo a amostras provenientes de outros centros de produção medieval de códices para comparação.

Relativamente ao diagnóstico de patologias, com a amostra selecionada, foi possível criar uma ferramenta de análise para este tipo de peles, identificando-se 6 patologias principais. Foram identificadas áreas intensas de “fissuração e *craquelure*” e de “perda da flor da pele” em todas as zonas da cobertura de encadernação, seguida do escurecimento da pele. Estes fatores podem estar associados a causas internas de degradação, mas também a externas como deficiente acondicionamento, manuseamento e intervenções inadequadas. O “enrijecimento e deformação” são mais visíveis nos planos e abas, mas o seu registo, mais parcial, tem que ser relacionada com as “falhas e lacunas”, mais significativas nas abas, que, entretanto, se perderam ou foram possivelmente removidas devido ao seu estado de conservação. Já as zonas de “encarquilhamento” ainda que presente em todos os códices da amostra, afigura-se uma patologia menos intensa, à exceção também da zona das abas.

Os testes da temperatura de encolhimento das fibras, que foram realizados em seis amostras, apenas se revelaram bem-sucedidos em duas, e o intervalo de temperatura a que se deu o encolhimento é, ligeiramente, inferior ao mencionado na bibliografia referente a peles semi-curtidas saudáveis. Por outro lado, os testes preliminares de pH, ainda que não definitivos, sugerem também que a acidez da pele não está no intervalo de deterioração acelerada referido por Thomson. Assim, estes resultados parecem indicar apenas uma ligeira degradação, possivelmente, pelo mecanismo de oxidação, eventualmente, causada por poluentes atmosféricos. Na verdade, tudo indica que umas das principais patologias, o “enrijecimento e deformação” que pode ter influenciado as “falhas e lacunas”, possa possivelmente estar relacionado com a propriedade de adstringência do alúmen, para além de uma provável causa pelos fenómenos de degradação. Assim, parece comprovar-se que estas peles semi-curtidas são

---

<sup>21</sup> As zonas amostradas não estavam em contacto com os brochos metálicos e não há conhecimento de produtos de desinfestação utilizados em arquivo que contenham cobre na sua composição.

efetivamente mais resistentes à degradação por oxidação e hidrólise ácida do que as tanadas; facto congruente com a número de códices medievais de Alcobaça que sobreviveram e mantêm as características de encadernação original.

## Referências

---

- [1] Pearson, D. (2013). Bookbinding. In: Suarez, M., Woudhuysen, H. R. (Eds) *The Book: A Global History*. Oxford, England: Oxford University Press, pp.249-257.
- [2] Pearson, D., Mumford, J., Walker, A. (2006) *Bookbindings*. London: The British Library - Preservation Advisory Centre.
- [3] Nascimento, A. & Diogo, A., (1984). *Encadernação Portuguesa Medieval: Alcobaça*, Lisboa: Imprensa Nacional-Casa da Moeda.
- [4] Szirmai, J. A. (1999). *The Archaeology of Medieval Bookbinding*. 1ª Ed. Aldershot: Ashgate.
- [5] Campagnolo, A., (2015). Transforming Structured Descriptions to Visual Representations. An Automated Visualization of Historical Bookbinding Structures. PhD thesis. University of the Arts, London.
- [6] Casanova, C. (2020) Novas abordagens para o estudo e conservação da Encadernação: O caso do Mosteiro de Alcobaça. In: Barreira, C., Pagará, A. (Eds.). *Estudos Monásticos Alcobacenses*. DGPC - Mosteiro de Alcobaça, Alcobaça (aceite).
- [7] Casanova, C., *et al* (2021) Study and Conservation of a 12<sup>th</sup> century codex from the Monastery of Alcobaça (aceite)
- [8] Thomas, S. (1983). Leathermaking in the Middle Ages. In Thomson, R., Beswick, J. A. (Eds). *Leather Manufacture Through the Ages*, pp. 1-10.
- [9] Falcão, L.; Araújo, M., (2011). Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. *Journal of Cultural Heritage*, 12(2): 149-156.
- [10] Driel-Murray, C. (2009). Tanning and Leather. In Oleson, P. (Eds) *The Oxford Handbook of Engineering and Technology in the Classical World*. Oxford University Press, pp.1-16.
- [11] Aslan, A. (2013). Improving the Dyeing Properties of Vegetable Tanned Leathers. *Ekoloji*, 22(86): 26-35.
- [12] Thomson, R. (2006a). The nature and properties of leather. In Kite, M, Thomson, R. (Eds.). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge, Taylor & Francis Group. pp. 1-3
- [13] Dirksen, V., (1997). Degradation and Conservation of Leather. *Journal of Conservation and Museum Studies*, 3, pp.6–10.
- [14] Covington, T. (2009). *Tanning chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- [15] Porter, C. (2005). The use of Alum in the preparation of tawed skin for book covers in the 11th – 15th centuries. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M. *L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp.391-8.
- [16] Picon, M. (2005) Des aluns naturels aux aluns artificiels et aux aluns de synthèse. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M. *L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp. 17-53
- [17] Balston, J., (1998) *The Whatmans And Wove Paper*. [Online] Available at: <<http://www.wovepaper.co.uk/alumessay1.html>> [Accessed 23 July 2020].
- [18] Córdoba de la Lhave, R. *et al* (2005) L'alun de la Péninsule Ibérique durant la période médiévale. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M. *L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp. 169-187
- [19] Halleux, R. (2005) L'alun dans la littérature des recettes du Ier au XIIe siècle. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M. *L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp. 12-17
- [20] Karadima-Matsa, C., *et al* (2005) L'alun de Macédoine. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M.

- L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp. 95-103
- [21] Tees Valley Wildlife Trust. (2013) *Alum History*. [online] Disponível em: <<https://www.teeswildlife.org/what-we-do/past-projects/alum-alchemy-and-ammonites/alum/alum-history/>> [Acedido a 1 Setembro 2020].
- [22] Picon, M., *et al* (2005) L'alun des oasis occidentales d'Égypte. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M. *L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp. 60-80
- [23] Boisseuil, D. (2005) L'alun en Toscane à la fin du Moyen Âge. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M. *L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp. 143-159
- [24] Archontidou, A. (2005) Un atelier de préparation de l'alun à partir de l'alunite dans l'île de Lesbos. In: Borgard, P., Brun, J., Picon, M. *L'alun De Méditerranée*. 1ª Ed. Nápoles: Publications du Centre Jean Bérard, pp. 116-122
- [25] Brückle, I. (1993) The role of alum in historical papermaking. *Abbey Newsletter* 17 (4): 53–57.
- [26] Haines, B. (1991) Mineral, Alum, Aldehyde and Oil Tannage. In Calnan, C. and Haines, B. (Eds.) *Leather: Its Composition and Changes with Time*. Northampton: The Leather Conservation Centre, 24 – 28.
- [27] Haines, B (2006a). The fibre structure of leather. In Kite, M, Thomson, R. (Eds.). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge, Taylor & Francis Group, pp. 11-21.
- [28] Clarkson, L. (1983). Developments in Tanning Methods during the post medieval period (1500-1850). In: Thomson, R., Beswick, J. (Eds). *Leather Manufacture Through the Ages*. Northampton, 1983. Pp. 11-21.
- [29] Brenntag (n.d.) *Hidróxido de Cálcio*. [Online]. Disponível em: <<https://www.brenntag.com/pt-pt/produtos/hidr%C3%B3xido-de-c%C3%A1lcio.html>> [Acedido a 24 Março 2020]
- [30] Wood, J. (1912). *The Puering, Bating & Drenching of Skins*. London: E. & F.N. Spon, Ltd. [Online].
- [31] Vest, M., (1999). White tawed leather - aspects of conservation. In: 9th International Congress of IADA. pp.67-72.
- [32] PD - Yale University (2015) *Medieval & Early Modern Manuscripts*. Special Collections Conservation.
- [33] Haines, B (2006b). Collagen: the leathermaking protein. In Kite, M, Thomson, R. (Eds.). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge, Taylor & Francis Group, pp. 4-10.
- [34] Elnaggar, A., *et al* (2016). The Characterization of Vegetable Tannins and Colouring Agents in Ancient Egyptian Leather. *Archaeometry* 59 (1): 133–47.
- [35] Covington, A. (2006). The chemistry of tanning materials. In Kite, M, Thomson, R. (Eds.). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge, Taylor & Francis Group. pp. 22-35
- [36] Thomson, R. (2006c). The manufacture of leather. In Kite, M, Thomson, R. (Eds.). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge, Taylor & Francis Group. pp. 66-81
- [37] Driel-Murray, C. (2002). Practical evaluation of a field test for the identification of ancient vegetable tanned leathers. *Journal of Archaeological Science* 29(1): 17–21
- [38] Carsote, C., *et al* (2018). Bindings of Rare Books of the Romanian Academy Library. *Leather and Footwear Journal*, 18(4): 307-320.

- [39] Baker, C. A.; *et al* (1990). Spot tests. in Maynor, D. van der Reyden (Eds) *Paper Conservation Catalog*. American Institute for Conservation Book and Paper Group. [Online]. Disponível em: <[https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/pcc/10\\_spot-tests.pdf](https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/pcc/10_spot-tests.pdf)>
- [40] Odegaard, N., *et al* (2005). *Material Characterization Tests for Objects of Art and Archaeology*. 2ªEd. London: Archetype publications.
- [41] Thomson, R. (2006b). Testing leathers and related materials. In Kite, M, Thomson, R. (Eds.). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge, Taylor & Francis Group. pp. 58-65
- [42] Bruker (n.d). *How does X-ray Fluorescence work*. [Online]. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/what-is-xrf.html>> [Acedido a 19 Outubro 2019].
- [43] Rousseau, R. (2001) Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF Results. *The Rigaku Journal* 18(2): pp. 33-47
- [44] Portable Spectral Services. (2019). *Why Light Elements Are Difficult To Measure With Portable XRF*. [online] Disponível em: <<https://www.portaspecs.com/why-light-elements-are-difficult-to-measure-with-portable-xrf/>> [Acedido a 5 Abril 2020].
- [45] Drake, (2018). *Helium*. [online] Disponível em: <<http://www.xrf.guru/Concepts/Helium/index.html>> [Acedido a 18 Setembro 2020].
- [46] Girão, A., *et al* (2017) Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS). Rocha-Santos, T, Duarte, A. (Eds). *Characterization and Analysis of Microplastics*. Elsevier.
- [47] Egerton, R. (2005). *Physical principles of electron microscopy*. New York: Springer.
- [48] Smith, K., Oatley, C. (1955). The Scanning Electron Microscope and Its Fields of Application. *British Journal of Applied Physics* 6(11): pp.391–99.
- [49] Lambert, J. & Mazzola, E. (2004). *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- [50] Levitt, M. (2008). *Spin dynamics*. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- [51] Romer, F., *et al* (2011). Tannin Fingerprinting in Vegetable Tanned Leather by Solid State NMR Spectroscopy and Comparison with Leathers Tanned by Other Processes. *Molecules* 16 (2): 1240–52.
- [52] Falcão, L., Araújo, M. (2018) Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers. *Molecules* 23 (5): 1081.
- [53] Koch, J., Günther, D. (2017). Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. In: Lindon, J., Tranter, G., Koppenaal, D. (Eds). *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, pp.526.
- [54] DCR (n.d.) *À Descoberta Da Cor Na Iluminura Medieval*. [online] Disponível em: <<https://www.dcr.fct.unl.pt/step-by-step>> [Acedido a 5 Setembro 2020].
- [55] Giuffrida, M., *et al* (2018) Deciphering cultural heritage secrets by protein identification. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102(13): 5445-55.
- [56] Larsen, R. (2007) Introduction to damage and damage assessment of parchment. In: Larsen, R. (Eds) *Improved Damage Assessment of Parchment IDAP*. Copenhagen: The Royal Danish Academy of Fine Arts, pp 17-19.
- [57] Zoller, S. *et al* (1999) PCR primers for the amplification of mitochondrial ribosomal DNA. *Lichenologist*. 31 (5): 511-6

- [58] Hollemeyer, K., *et al* (2012) MALDI-TOF combined with multidimensional scaling, identification of Neolithic keratin sequences. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26 (16): 1735-45.
- [59] Gigante, G & Cesareo, R. (1998) Non-destructive Analysis of Ancient Metal. *Radiation Physics and Chemistry* 51(4-6): pp. 689-700
- [60] Klokkernes, T., (2007). Skin Processing Technology in Eurasian Reindeer Cultures. PhD thesis. The Royal Danish Academy of Fine Arts - The School of Conservation, Copenhagen.
- [61] Pangallo, D., *et al* (2010) Identification of animal skin of historical parchments by (PCR)-based methods. *Journal of Archaeological Science* 37(6): 1202-1206.
- [62] Florian, M. (2006). The mechanisms of deterioration in leather. In Kite, M, Thomson, R. (Eds.). *Conservation of leather and related materials*. London: Routledge, Taylor & Francis Group, pp. 36-54.
- [63] Larsen, R. (2008). The Chemical Degradation of Leather. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 62(11): 899-902.
- [64] Falcão, L. (2007). Preservar Cabedais, *Museal – Revista do Museu Municipal de Faro*, nº2, pp.44-56.
- [65] McNaught, A., *et al* (1997). *Compendium of Chemical Terminology*. Cambridge, England: Royal Society of Chemistry.
- [66] Biology Online. (2019). *Aliquot*. [online] Disponível em: <<https://www.biologyonline.com/dictionary/aliquot>> [Acedido a 20 Julho 2020].
- [67] Most, P., *et al*. (2010) Archives Damage. The Hague: Metamorfoze.
- [68] Casanova, C., Moura, L., Canas, A. (2016) “Conservação versus Acesso: Mapeamento de coleções” Atas Instituto de Investigação Científica Tropical, Arquivo Histórico Ultramarino
- [69] Tourais, A. (2020). Development of a material characterization method for the medieval codices of the collection from the Monastery of Alcobaça. Masters thesis. FCT – UNL, Caparica.

### Anexo I – Amostra Seleccionada

Os códices seleccionados<sup>22</sup> apresentam características de encadernação medieval cisterciense, tais como:

- presença ou indicação da existência prévia de abas, fechos e brochos;
- pastas de madeira com ausência de seixas e suportes de costura fendidos em pele branca;
- elementos de execução que aparentem ser, especificamente, realizados no Scriptorium do mosteiro cisterciense de Alcobaça, nomeadamente o sistema de articulação com entrada em túnel e tipologias de prisão típica de Alcobaça (Nascimento e Diogo 1984) e tipologia de tranchefila medieval também presente em Alcobaça.
- A pele branca de encadernação. Tem-se constatado que as primeiras encadernações de livros produzidos na Idade Média (nomeadamente na Ordem Cisterciense, em comunidades monásticas como Mosteiro de Santa Maria de Alcobaça, Abadia de Claraval e Mosteiro de Cister) exibem um número significativo de capas em pele semi-curtida com alúmen [6,69]. Está ainda por esclarecer se este facto se deveu à predominância, à época, do uso deste material para a produção de encadernações em contexto monástico, ou à sua maior resistência e preservação ao longo dos tempos.

---

<sup>22</sup> Seleção feita pela Dra. Catarina Gonçalves no âmbito do projeto Cister-Hor.

Tabela I. 1 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 159 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.



Tabela I. 2 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 159

<b>Cota</b>	<b>Título</b>	<b>Autor</b>	<b>Data de publicação</b>	<b>Codicologia/Impaginação</b>	<b>Dimensões Totais</b>	<b>Notas</b>
<b>ALC. 159</b>	[HOMILIAE IN GENESIM, EXODUM ET LIBRUM REGUM / ORÍGENES ; COPIADO POR FERNANDO] [ MANUSCRITO]	Orígenes, ca 185-ca 254	[1201-1300]	[164] f. (24-26 linhas): pergaminho, il. color.	210x100x322	Cópia da mesma mão Texto em latim Letra carolina Estrutura dos cadernos: i-xx//8, xxi//4 Assinaturas no fim de cada caderno de 8 fólhos Rubricas Iniciais a vermelho, verde e vermelho escuro; algumas, maiores, folheadas, a cores Encadernação original Homilia in Genesim I-XVI / Orígenes (f. 1 v.-85). - Homilia in Exodum I-XIII / Orígenes (f. 85-150). - Homilia I in Librum Regnum / Orígenes (f. 150-163) Livraria de Alcobaça. Cota antiga: CIII

Tabela I. 3 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 244 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.



Tabela I. 4 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 244

<b>Cota</b>	<b>Título</b>	<b>Autor</b>	<b>Data de publicação</b>	<b>Codicologia/Impaginação</b>	<b>Dimensões Totais</b>	<b>Notas</b>
<b>ALC. 244</b>	[EXPOSITIO IN ECCLESIASTICUM / ATRIBUÍDO A HUGO DE SANCTO VICTORE] [MANUSCRITO]	Pseudo-Hugo de Sancto Victore	[1201-1300]	[1] f. papel, [198] f. (2 colunas, 30 linhas): pergaminho, il. color.	255x90x430	<p>Cópia da mesma mão, em letra carolina            Texto em latim            Estrutura dos cadernos: i-xxiv//8, xxv//6            Assinaturas, e em parte também reclamos, no fim de cada caderno de 8 fólhos            Rubricas            Iniciais a vermelho e verde, e iniciais folheadas a cores            Encadernação original, com badanas debruadas com tira de couro preto e brochos. Originalmente com o título cosido na aba de pé e cota de classificação (D, relativo a comentário escriturístico)            Mutilado no f. 48</p> <p>Livraria de Alcobaça. Cota antiga: LXXXI</p> <p>Folha de papel, em letra do séc. XVIII, com a identificação da obra. - Expositio in Ecclesiasticum / Pseudo- Hugo de Sancto Victore (f. 1 1a coluna-191 v. 1a coluna). - In primam Epistolam Johannis (f. 191 v. 1a coluna-198 1a coluna)</p>

Tabela I. 5 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 245 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.

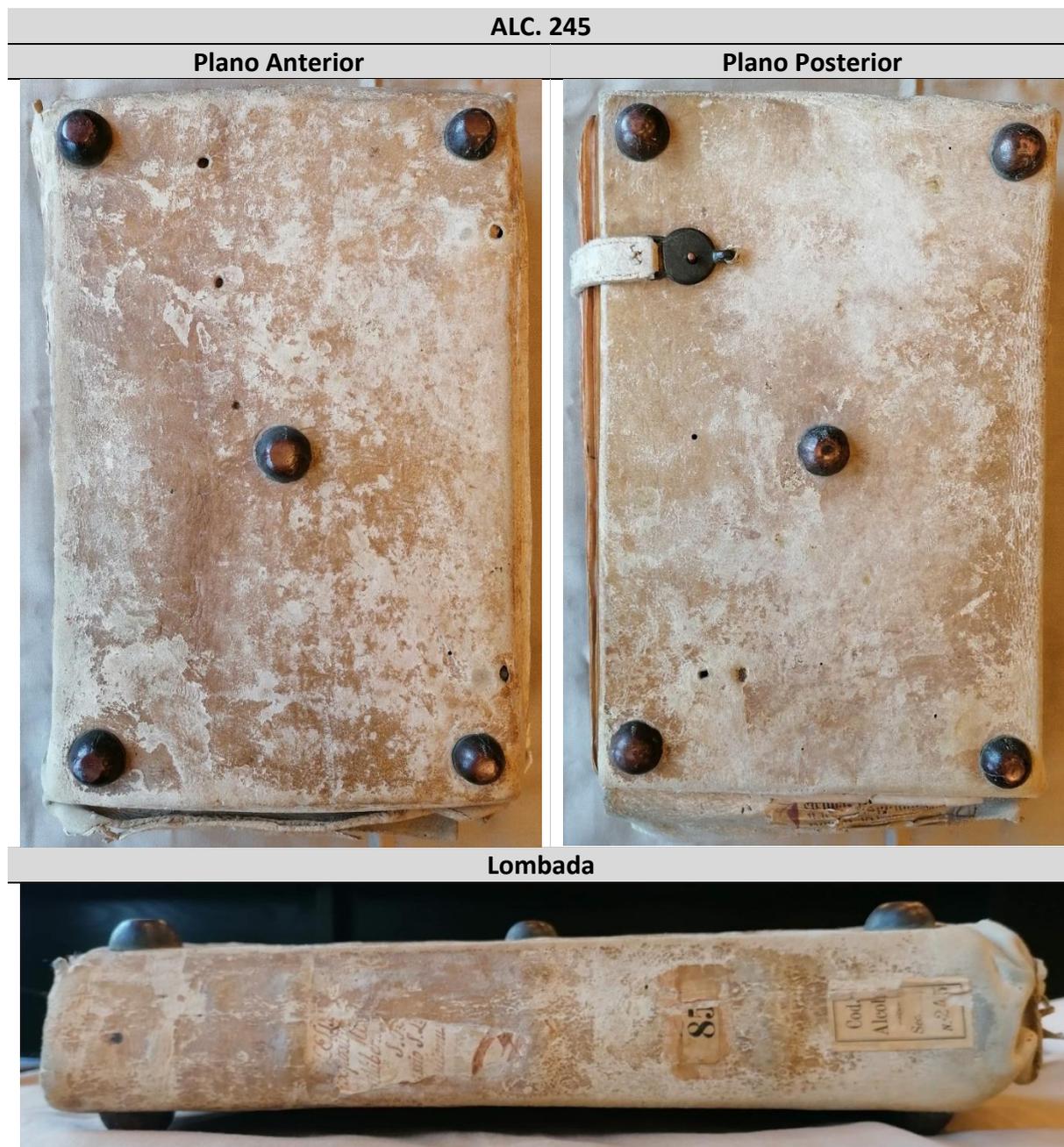


Tabela I. 6 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 245

<b>Cota</b>	<b>Título</b>	<b>Autor</b>	<b>Data de publicação</b>	<b>Codicologia/ Impaginação</b>	<b>Dimensões Totais</b>	<b>Notas</b>
<b>ALC. 245</b>	[LIVROS DE JEREMIAS E LAMENTAÇÕES COM A GLOSA ORDINÁRIA. OBRAS VÁRIAS / RUFINUS AQUILEIENSIS... [ET AL.] [MANUSCRITO]	Rufinus Aquileienseis, ca 345-410, co-autor; Hilário de Poitiers, Santo, ca 315-367, co-autor; Hildebertus Lavardinus, fl. 11- -, co-autor; Gregório de Tours, Santo, 538-594, co-autor; Julianus Toletanus, ?-690, co-autor; Marbodius Redonensis, ca 1035-1123, co-autor	[1201-1300]	[136] f. (2-3 colunas-1 de texto e 2 de glosa-, n.o de linhas variável) : pergaminho, il. color.	250x85x400	Cópia em letra carolina e gótica Texto em latim Estrutura dos cadernos: i-xvii//8 Assinaturas, ou assinaturas e reclamos no fim de cada caderno de 8 fólhos Rubricas Iniciais a vermelho, verde e amarelo, e iniciais folheadas a cores Encadernação da época Livreria de Alcobaça. Cota antiga: LXXXV Folha de papel, em letra do séc. XVIII, com a identificação da obra. - Livro de Jeremias com a Glosa Ordinária (f. 1-81 v.). - Livro das Lamentações com a Glosa Ordinária (f. 81 v. 2a coluna-105 2a coluna). - Commentarius in Symbolum apostolorum / Rufinus Aquileienseis (f. 105 v. 1a coluna-117 1a coluna). - Liber de synodis / Santo Hilário de Poitiers (f. 117 2a coluna-132 1a coluna). - Passio Sancti Laurentii (parte) / Marbod, bispo de Rennes (f. 132 1a coluna-132 v. 1a coluna) . - Passio Santi Vicentii / Hildebertus Lavardinus (f. 132 v. 1a coluna-134 1a coluna). - Liber in gloria martyrum / São Gregório de Tours (f. 134 2a coluna). - Prognosticarum futuri saeculi libri tres (excertos) / Julianus Toletanus (f. 134 2a coluna-135 2a coluna). - Florilégio de Patrística (f. 136 2a coluna-136 v. 2a coluna). - Poema a São Basílio (f. 136 v. 2a coluna)

Tabela I. 7 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 338 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.

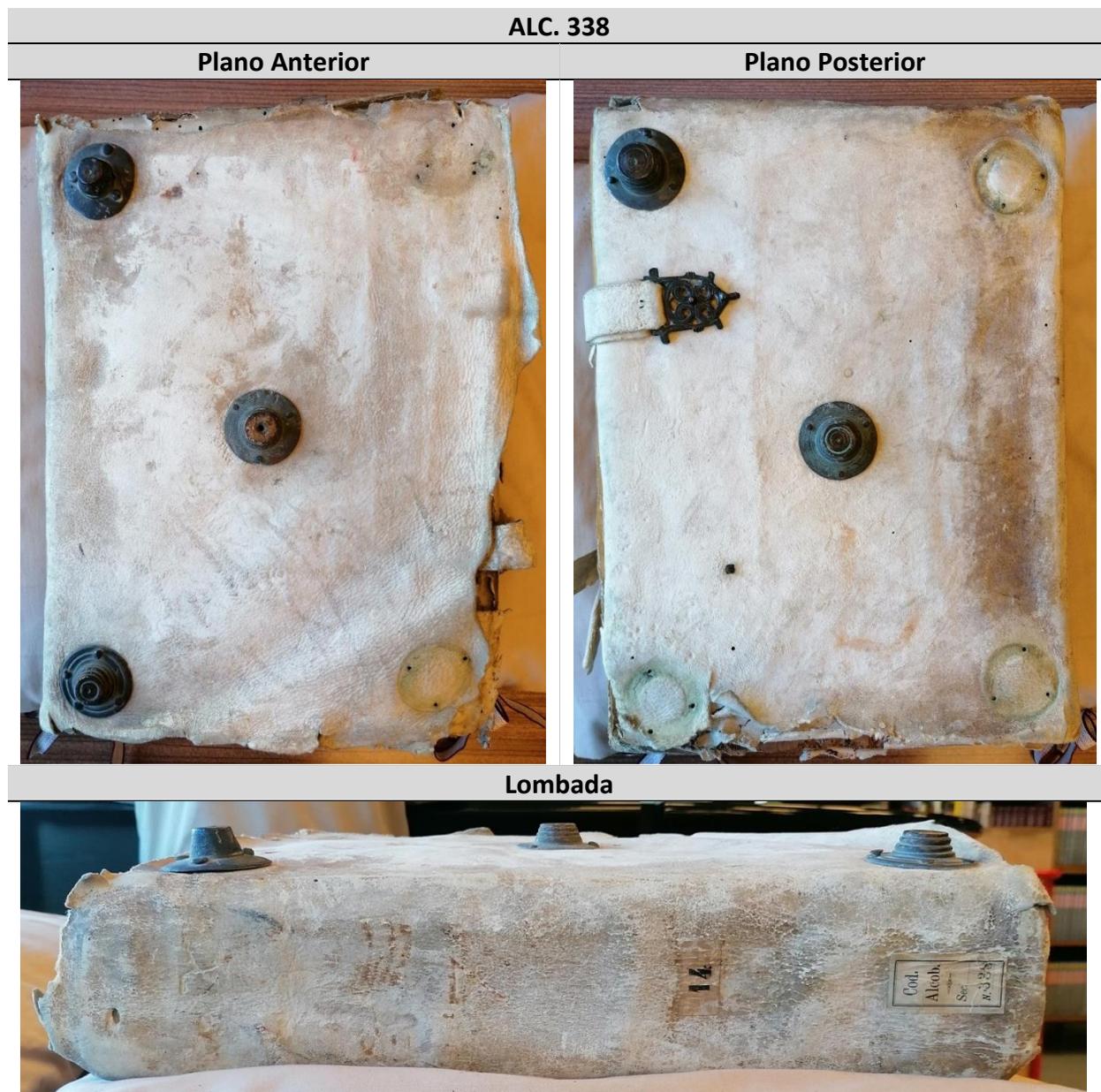


Tabela I. 8 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 338

<b>Cota</b>	<b>Título</b>	<b>Autor</b>	<b>Data de publicação</b>	<b>Codicologia/Impaginação</b>	<b>Dimensões Totais</b>	<b>Notas</b>
<b>ALC. 338</b>	[EXPLANATIONES IN PROPHETAS MINORES / SÃO JERÓNIMO] [MANUSCRITO]	Jerónimo, Santo, ca 343-420	[1201-1300]	[236] f. (2 colunas, 39 linhas) : pergaminho, il. color.	330x145x450	Texto em latim e algumas palavras em grego Estrutura dos cadernos: i-ii//8, iii//7, iv-xxix//8, xxx//5 Reclamos no fim de cada caderno de 8 fólhos Rubricas Iniciais a vermelho e azul, algumas maiores, folheadas, a cores Encadernação da época

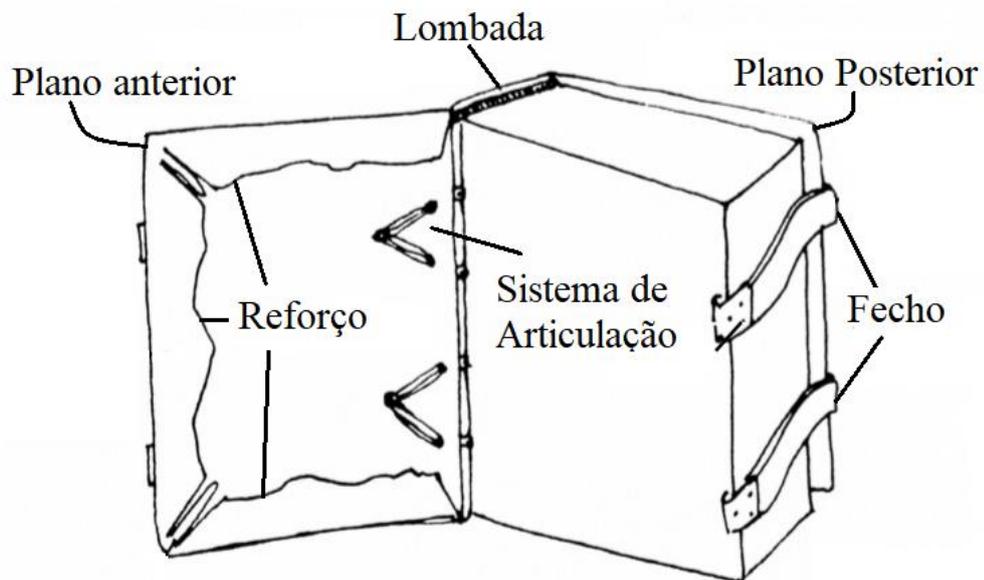
Tabela I. 9 - Fotografias dos planos e lombada do códice ALC. 426 escolhido para formar a amostra selecionada da presente dissertação.



Tabela I. 10 - Informações relativas à composição e conteúdo do ALC. 426

<b>Cota</b>	<b>Título</b>	<b>Autor</b>	<b>Data de publicação</b>	<b>Codicologia/Impaginação</b>	<b>Dimensões Totais</b>	<b>Notas</b>
<b>ALC. 426</b>	[GLOSSARIUM LATINUM : (Q-Z); DE ARTE GRAMMATICA / PAPIAS. TEXTOS DIDÁTICOS / SÃO JERÓNIMO... [ET AL.] [MANUSCRITO]	Papias, 10 ; Rabanus Maurus, 784?-856, co-autor; Jerónimo, Santo, ca 343-420, co-autor; Beda, O Venerável, 673-736, co-autor; Donato, Élio, fl. 3-- , co-autor; Alcuino, 735-804, co-autor	[1176-1225]	[259] f. (2 colunas, 30 linhas) : pergaminho, il. color.	310x125x405	Cópia da mesma mão nas obras principais, em letra gótica inicial Texto em latim Integra um conjunto de três códices (ALC. 424-426), sendo que os dois primeiros contêm a obra de Papias, Elementarium doctrinae rudimentum (letras A-P) Estrutura dos cadernos: i-xxxi//8, xxxii//8+3 Assinaturas no fim de cada caderno de 8 fólios Rubricas Iniciais folheadas a cores; no tratado de Rabanus Maurus, representação de mãos e de figuras humanas a meio corpo em diversas posições indicativas da contagem de números Encadernação original  Livraria de Alcobaça. Cota antiga: CCCXCIV

## Anexo II - Terminologia estrutural do códice medieval



### Brochos metálicos

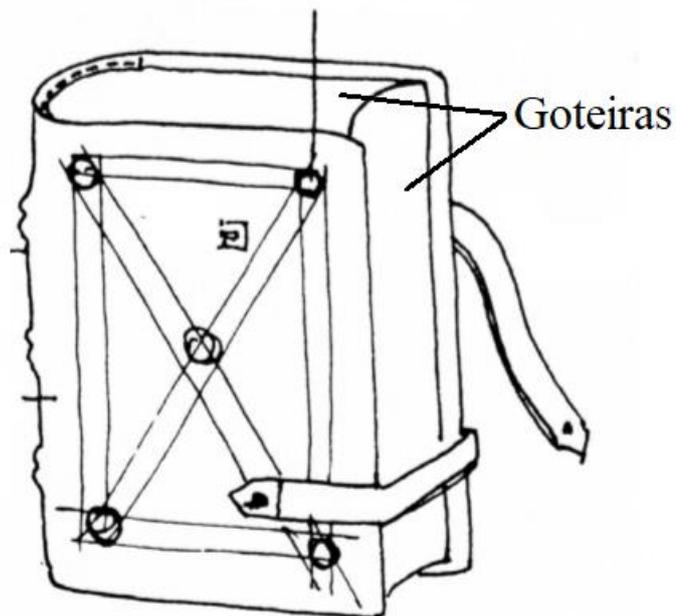


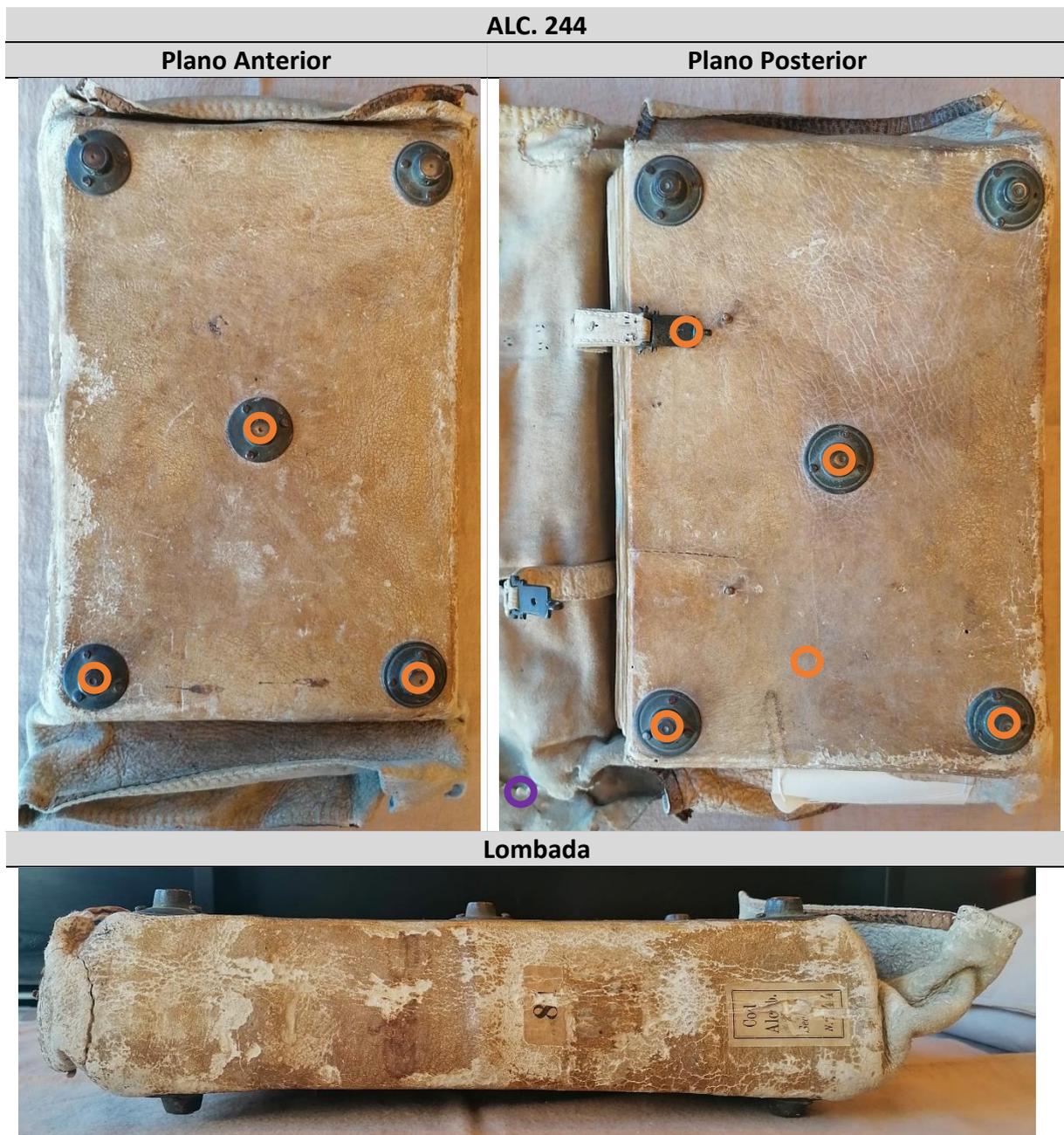
Figura II. 1 - Desenhos da estrutura de um códice medieval por Jane Greenfield, (Conservation Unit of the Preservation Department of Yale University Library 2015). As encadernações da época medieval eram habitualmente decoradas com brochos metálicos nos planos do códice e fechos metálicos para o manter fechado (Pearson, 2013, p.249). A tipologia dos plano de fixação das cintas dos fechos aqui ilustrada não é a mesma que no caso de Alcobaça.

## Anexo III – Pontos de análise

Tabela II. 1 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 159.



Tabela II. 2 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 244.



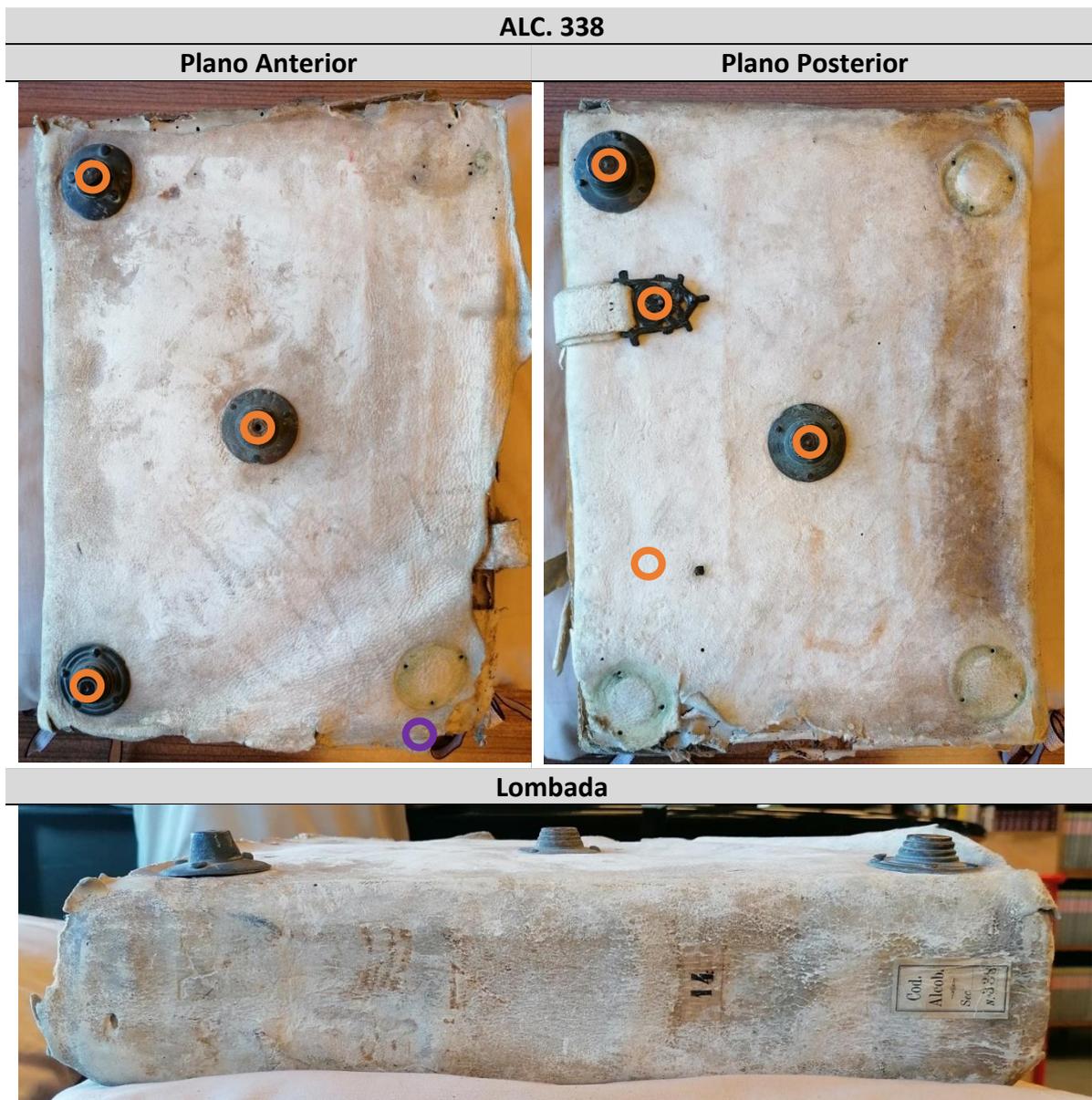
- Análise *in situ* - EDXRF
- Local de amostragem - EDXRF  
SEM-EDS  
Ts

Tabela II. 3 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 245.



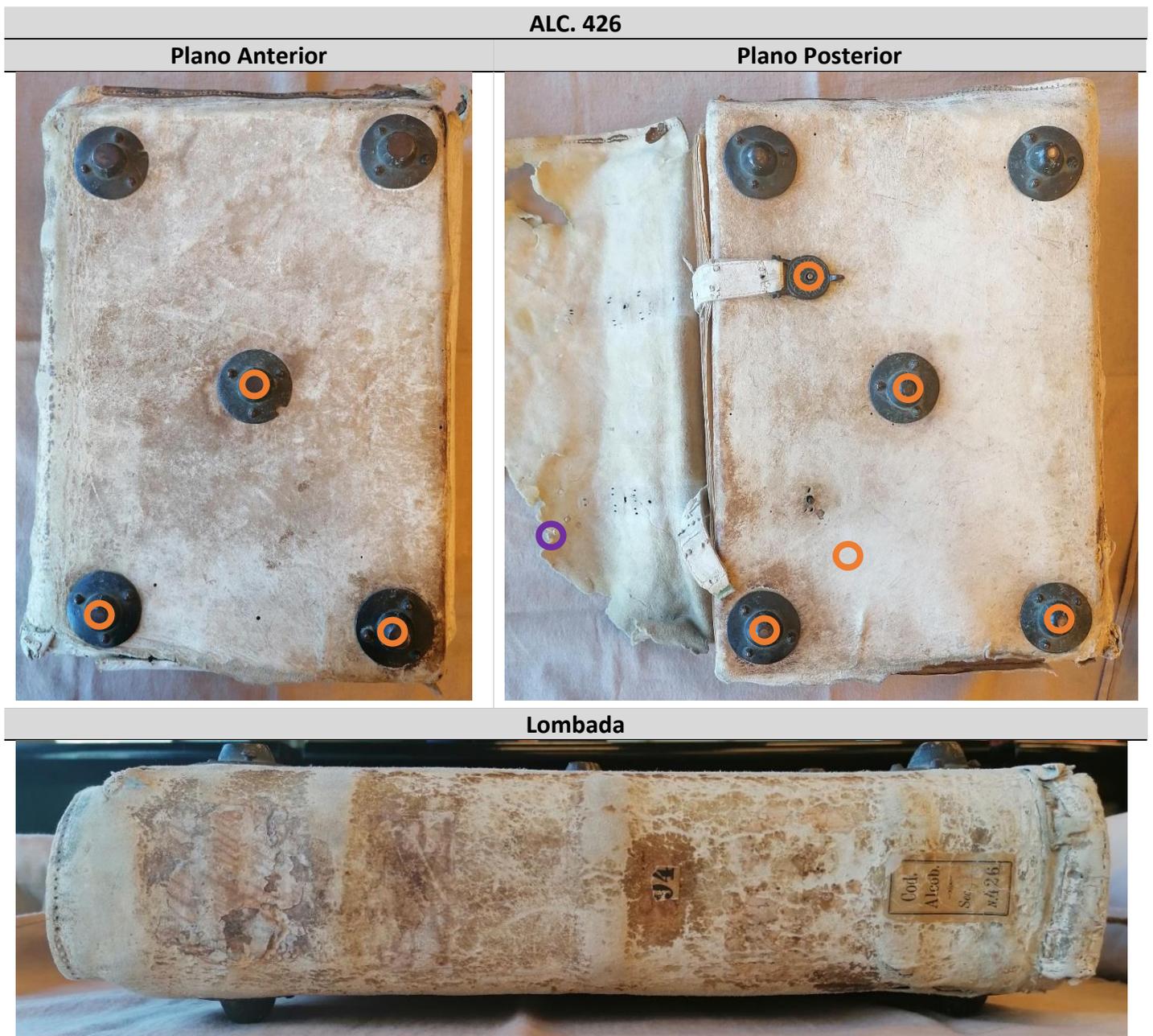
- Análise *in situ* - EDXRF
- Local de amostragem - EDXRF  
SEM-EDS  
Ts  
pH

Tabela II. 4 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 338.



- Análise *in situ* - EDXRF
- Local de amostragem - EDXRF  
SEM-EDS  
Ts  
pH

Tabela II. 5 - Pontos de análise a amostragem no ALC. 426.



- Análise *in situ* - EDXRF
- Local de amostragem - EDXRF  
SEM-EDS  
Ts  
pH

## Anexo IV – Resultados analíticos dos brochos metálicos com EDXRF

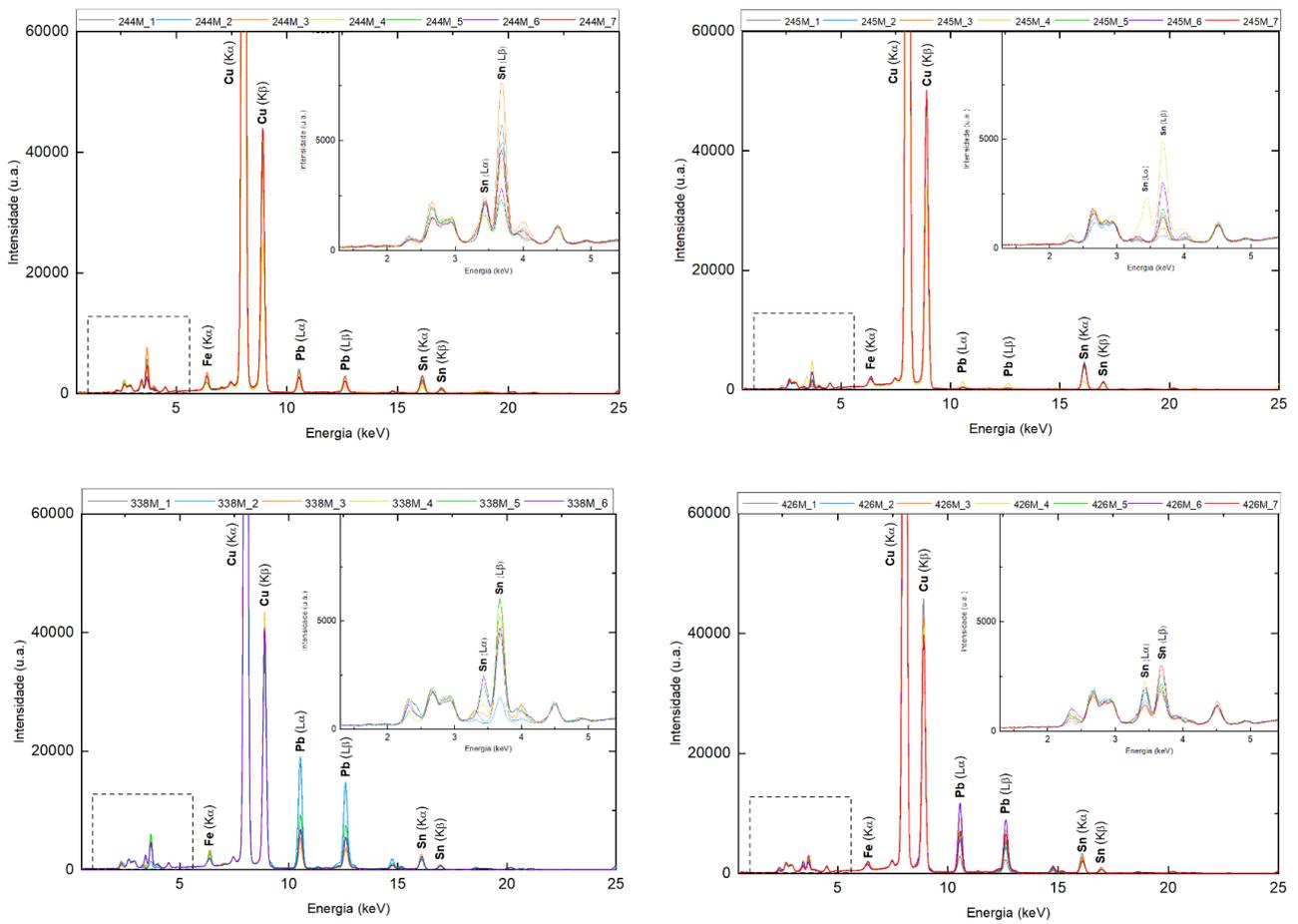


Figura IV. 1 - Espectros EDXRF (in situ) dos brochos metálicos dos códigos ALC\_244, ALC\_245, ALC\_338 e ALC\_426.

## Anexo V – Proposta de protocolo LA-ICP-MS

A primeira aplicação de uma técnica existente a um tipo específico de material, reveste-se de uma série de iniciais dificuldades que passam pelo aperfeiçoamento do método e de eventuais correções, vitais para que dele se possam extrair conclusões fidedignas e uteis para o trabalho em questão. Não tendo sido possível fazê-lo nesta ocasião, fica o seu design experimental para posteriores incursões nesta área.

O protocolo proposto tem início sem recurso ao laser, ou seja, seria apenas executada a análise do material digerido para obtenção do seu conteúdo químico total, utilizando um ICP-MS/MS (Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, Laboratório Hércules da Universidade de Évora), sendo que esta primeira parte pretende dar a conhecer a composição química aproximada da amostra. Para este efeito seriam também usados os dados já retirados com o SEM-EDS. Amostras devidamente pesadas (com cerca de 100mg) de pele branca actual seriam digeridas em ácido forte ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), a quente. Este processo decorreria durante uma semana, aproximadamente. O material digerido seria então analisado para se poder ter uma noção da composição elementar (qualitativa e quantitativa relativa) que poderemos esperar aquando da análise das peles históricas. O ideal para acompanhar este processo seria fazê-lo também a padrões de matriz semelhante (Certified Reference Materials, ou CRM) mas não existem, segundo as pesquisas executadas, quaisquer padrões para o tipo de material em estudo neste caso.

Para a análise com a técnica de LA-ICP-MS não é necessária destruição da amostra nem qualquer preparação especial. Convém realçar, no entanto, que o laser usado iria interagir directamente com a mesma só que o efeito seria ínfimo e não lhe retira qualquer integridade, pelo que é considerada uma abordagem microinvasiva.

O facto de não dispormos de um material de referência certificado compatível com a matriz química do material em estudo, implicaria o recurso a padrões de calibração externos multielementares alternativos como os NIST 610 e 612 (com concentrações aproximadas de elementos em traço de 500 e 50 ppm respetivamente), utilizando um padrão interno (um elemento maioritário e homoganeamente distribuído na amostra em estudo) para normalização e correção dos valores obtidos, algo que foi determinado na primeira fase do protocolo. Provavelmente, neste caso, seria o cálcio.

Para a análise com a técnica de LA-ICP-MS, seria utilizado sistema de ablação a laser CETAC LSX-213 G2+, acoplado a ICP-MS Agilent já mencionado. O laser do equipamento em questão opera

a 213nm. As condições específicas de análise, tanto nesta fase como na anterior, teriam que ser ajustadas de acordo com os resultados obtidos.

## Anexo VI – Patologias identificadas

Tabela VI. 1 - Proposta de patologias associadas às peles semi-curtidas com alúmen, respetiva descrição da mesma e indicação da sua ocorrência nos cinco códices estudados

Imagem exemplo	Patologia	Descrição	Códices
	Abrasão mecânica da superfície	Desgaste superficial causado por arrastamento em superfície ou instrumento abrasivo	ALC. 159 (PA, PP) ALC. 244 (PA, PP) ALC. 245 (PA, PP) ALC. 338 (PA, PP) ALC. 426 (PA, PP, L)
	Lacunas <sup>23</sup>	Perdas que por norma ocorrem com maior frequência nas zonas mais externas e secas das peles de encadernação, nomeadamente nas abas que cobrem a goteira e zona da lombada.	ALC. 159 (L) ALC. 244 (A) ALC. 245 (PA, PP) ALC. 338 (PA, PP) ALC. 426 (PA, PP, L)
	Vestígios Biodeterioração/lacunas	Lacunas na pele de desgastes causados por insetos	ALC. 159 (PA, PP, L) ALC. 244 (PA, PP, L) ALC. 245 (PA, PP, L) ALC. 338 (PA, PP, L) ALC. 426 (PA, PP, L)
	Vestígios Biodeterioração/manchas	Manchas arroxeadas causadas pela ação de micro-organismos	ALC. 338 (PA, pele de reforço e pergaminho)

<sup>23</sup> Ocorrem por vezes em mais de 15% das diferentes áreas constituintes do códice (como por exemplo, no caso de ausência das abas), mas é aqui considerado por não estar associado a possíveis patologias causadas pelos fenómenos de deterioração apresentados.



Manchas de tinta



Manchas e depósitos vários

Depósito de cera de vela



Depósitos de deterioração metal



Sujidade e/ou depósitos variados, de origem diversa. Ex.: Tintas; cera de vela; contacto com elementos metálicos

ALC. 159 (PA - sujidade superficial, PP - cera de vela, tinta preta)

ALC. 244 (PA - manchas castanhas origem desconhecida)

ALC. 245 (PP - Depósito de deterioração de metal – mancha castanha)

ALC. 338 (PA - Depósito de deterioração de metal – mancha verde e mancha castanha, mancha vermelha origem desconhecida, PP - Depósito de deterioração de metal – mancha verde)

ALC. 426 (PA - Cera de vela, tinta)

– Patologias causadas por agentes externos