

ESTUDO MATERIAL

Ana Claro

CHAM-Centro de Humanidades

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6825-8807>

Estrutura do manuscrito

O texto consiste num manuscrito encadernado, com as seguintes dimensões (altura × largura × espessura): 21 × 14 × 2,5 cm. Tem encadernação característica do século XVI, com pastas de cartão, forradas em pele curtida e de tonalidade escura, e vestígios de fechos de fita, o que indica ser a encadernação original. O uso de fechos metálicos entrou em declínio no século XVI, principalmente porque não ficavam bem seguros nas pastas de cartão que substituíam, cada vez mais, as anteriores de madeira. Eram usadas em pares, coladas perto da borda da frente, com o intuito de evitar que as capas empenassem ou abrissem. Geralmente eram de linho e de cor verde, colocadas através de um orifício na pasta e presas à entrada do couro. Foram muito utilizadas em encadernações mais luxuosas entre 1530 e 1640 ^{1 2 3}.

¹ MIDDLETON, Bernard C. — *A history of English craft bookbinding technique*. New York: Hafner, 1963.

² <https://www.ligatus.org.uk/lob/alphabetical> (acesso 27-10-2020).

³ <https://cool.culturalheritage.org/don/dt/dt0709.html> (acesso 27-10-2020).

Esta encadernação está bastante fragilizada (Figuras 11, 12a e 12b), sendo uma das razões por que o manuscrito se encontra com acesso reservado.

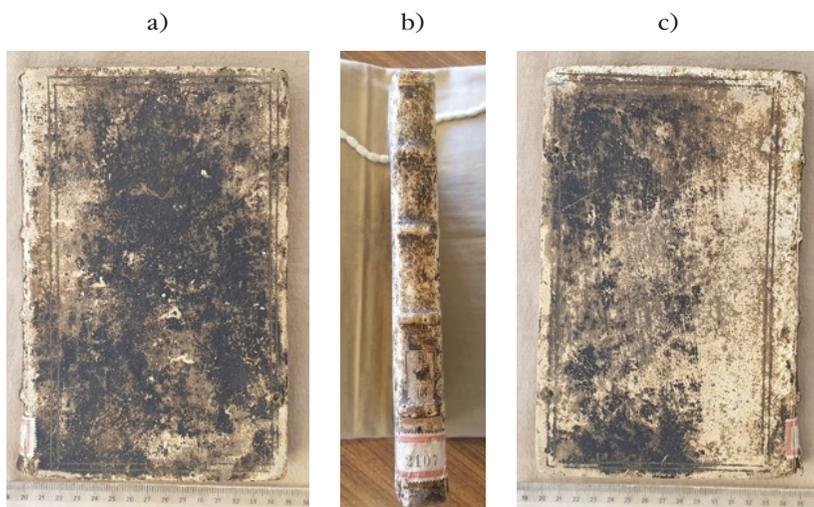


Figura 11. A encadernação do manuscrito: a) capa; b) lombada; e c) contracapa

A encadernação apresenta uma cercadura estampada na capa e na contracapa, que parece ter sido impressa a seco, ou seja, gravada por um metal quente colocado diretamente sobre o couro⁴ e posteriormente aplicado um pigmento verde, provavelmente à base de cobre⁵ (Figuras 12a e 12c).

⁴ PERSUY, A. — *A Encadernação, Coleção Cultura e Tempos Livres*, 2ª edição, Tradução de Maria do Carmo Cay Lisboa: Editorial Presença, 1985.

⁵ Até à data ainda não se efetuaram análises na encadernação.

Tamanho real (a)

Observação com microscópio

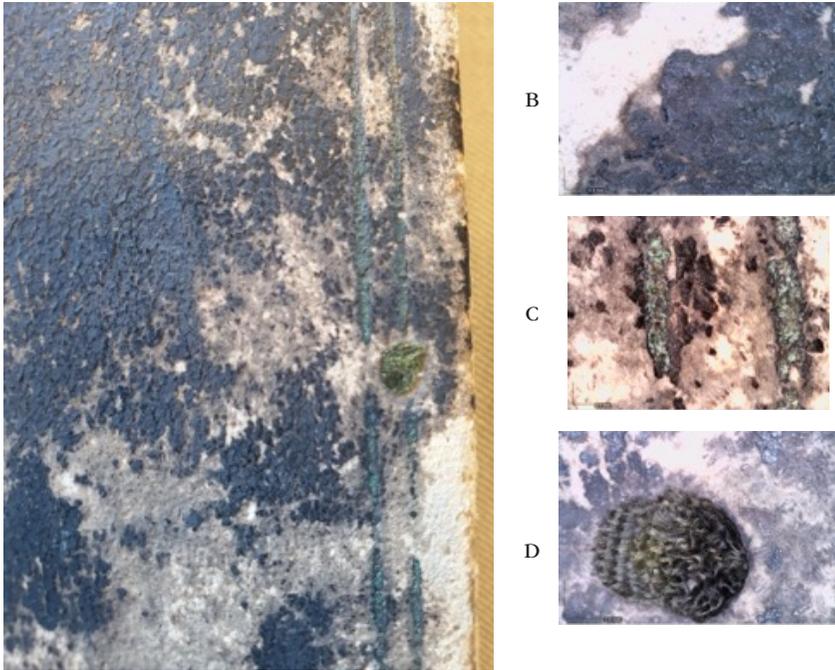


Figura 12. Pormenor da capa da encadernação do manuscrito (a) e detalhes com maiores ampliações: b) pele (ampliação 65×); c) cercadura (ampliação 65×); d) fita (ampliação 55×).

Podem ver-se quatro pontos de tecido verde, que parecem ter sido cortados, alinhados dois a dois sobre a cercadura mais próxima da frente, tanto na capa como na contracapa, o que evidencia a presença de dois fechos de fita paralelos que serviam para fechar o manuscrito. As guardas são de cartão, que na época estariam a substituir as de madeira, tornando a encadernação mais leve. Os primeiros cartões eram feitos de papéis velhos colados ou de cordame recuperado, molhado e prensado⁶.

⁶ MIDDLETON, Bernard C. — *A history of English craft bookbinding technique*. New York: Hafner, 1963.

O livro tem quatro nervos na lombada, com a mesma distância entre eles, e que por serem nervos salientes são facilmente identificáveis. O requife está muito danificado, mas ainda é possível observar que era composto por fios de seda coloridos de carmim e azul (Figura 13), colocados alternadamente.

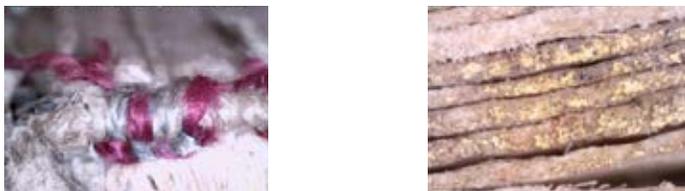


Figura 13. Pormenores do requife inferior, evidenciando as sedas de cor carmim e azul (a); e do corte dourado (b).

Todos estes dados permitiram projetar um esquema da possível encadernação original (Figura 14).

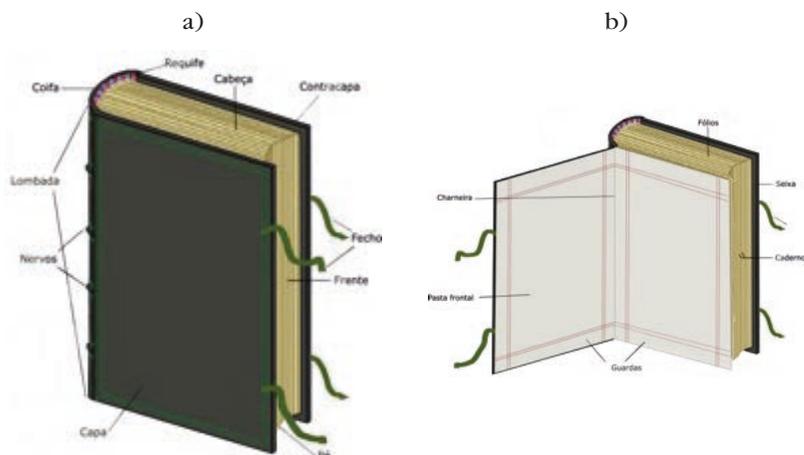


Figura 14. Esquemas da encadernação possível do tratado militar: fechada (a) e aberta (b).

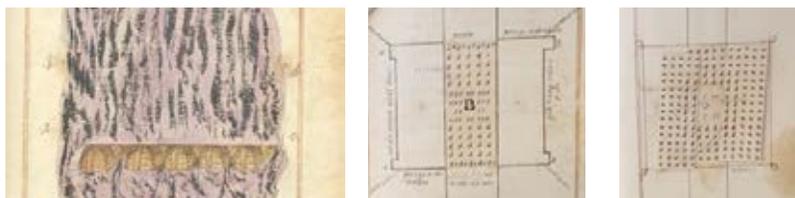
O manuscrito é composto por 13 cadernos, que variam no número de bifólios (Tabela 1). Antes do fólio 24 existiu um fólio que foi cortado a poucos milímetros da lombada, o que permite ver que estaria pintado com as mesmas tonalidades que aparecem no fólio 32 (verde, roxo e castanho).

Tabela 3. Organização dos cadernos que compõem o Tratado Militar.

caderno	1º fólio	fólios a meio	último fólio	nº bifólios	observações
1				2	1 fólio colado à capa + 1 fólio cortado + 2 fólhos
2	“Ao excelentíssimo...”	2v/3	6v	4	
3	7	11v/12	15v	1 fl. + 4	1 fólio e 4 bifólios (5 /4)
4	16	19v/20	23v	4	
5				1	Fólios cortados, o segundo tem vestígios de tinta e desenho
6	24	27v/28		4	31v
Fls 32/33v – fólio solto (onde está o desenho com a ponte e as estruturas móveis desaparecidas)					
7	33	35v/36	38v	3	
Fls 39/39v – fólio solto (esquema militar)					
8	40	41v/42	43v	2	
9	44	45v/46	47v	2	
10	48	51v/52	55v	4	
11	56	59v/60	63v	4	
Fls 64/64v – fólio solto					
12	65	68v/69	Antes do índice	4	
13	Índice penúltimo		Índice último	2	1 fólio colado à capa

Uma curiosidade encontrada neste manuscrito são as estruturas móveis em papel, fixas por um fio branco, que permitem perceber de uma forma mais didática o texto descrito. Foi encontrada uma intacta, no fólio 71 e duas subentendidas nos fólhos 32 e 38 (Figura 15). No fólio 32 podem ver-se as letras que identificam os buracos por onde entravam os fios que sustentavam essa estruturas.

Figura 15. Estruturas de papel móveis fixas nos fólhos através de furos (fólhos 32 e 38) e linha branca (fólio 71), da esquerda para a direita, respetivamente.



Análise do manuscrito

Desde 2007 que, em Portugal, têm sido realizados estudos sistemáticos sobre os materiais utilizados nos manuscritos, no entanto com uma maior incidência em manuscritos que contenham iluminuras^{7 8 9 10 11}. De um modo geral há muitos estudos publicados sobre iluminuras e, são bastante completos no que respeita à identificação dos materiais usados para fazer as mesmas, mas sobre a tinta usada para

⁷ CLARO, A. — “An Interdisciplinary Approach to the Study of Colour in Portuguese Manuscript Illuminations” (Dissertação de doutoramento) Lisboa: Departamento de Conservação e Restauro, Universidade NOVA, 2009.

⁸ MELO, M. J., CLARO, A — “*Bright light*: microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of art”. *Accounts of Chemical Research*, n.º43, 2010, pp. 857-866. DOI: 10.1021/ar9001894.

⁹ MOURA, L., MELO, M. J., CASANOVA, C., CLARO, A. — “A study on Portuguese manuscript illumination: The Charter of Vila Flor (Flower town), 1512”. *Journal of Cultural Heritage*, n.º8, 2007, pp. 299-306. DOI: 10.1016/j.culher.2007.02.003.

¹⁰ CASTRO, R., POZZI, F., LEONA, M., MELO, M. J. — “Combining SERS and microspectrofluorimetry with historically accurate reconstructions for the characterization of lac dye paints in medieval manuscript illuminations”. *Journal of Raman Spectroscopy*, n.º 45, 2016, pp. 1172-1179. DOI: 10.1002/jrs.4608.

¹¹ CLARO, A., DIAS, C., VALADAS, S., ESTEVES, L., MEXIA, M. J., CANDEIAS, A. — “Estudo material do foral Manuelino da Lousã”. In: CHORÃO, Maria José, CANDEIAS, António (Eds.) *A Lousã e os seus forais*. Lousã: Câmara Municipal da Lousã, 2013, pp 71-87. ISBN 978-972-8572-21-1.

escrever ou desenhar são escassos^{12 13 14 15 16}. O estudo material das tintas do tratado militar foi realizado com o intuito de se compreender se as tintas de escrever e de desenhar eram semelhantes e perceber que pigmentos foram utilizados para colorir os desenhos.

Para caracterizar os materiais do manuscrito foram feitas observações com diferentes tipos de luzes (branca e UV) e com microscópio digital e, análises *in situ* e não invasivas, através do acesso à infraestrutura PT-MOLAB da ERIHS.pt – Plataforma Portuguesa da Infraestrutura Europeia para as Ciências do Património. As técnicas *in situ* mais usadas para analisar este tipo de materiais tem sido a espectrometria de fluorescência de raios X (EDXRF) e a espectroscopia de fibra ótica refletida na região ultravioleta e visível (FORS UV-Vis)^{17 18 19}.

¹² ADAMI, G., GORASSINI, A., PRENESTI, E., CROSER, M., BARACCHINI, E., GIACOMELLO, A. — “Micro-XRF and FT-IR/ATR analyses of an optically degraded ancient document of the Trieste (Italy) cadastral system (1893): A novel and surprising iron gall ink protective action” *Microchemical Journal*, n.º 124, 2016, pp. 96-103. DOI:10.1016/j.microc.2015.07.020.

¹³ DUH, J., KRSTIC, D., DESNICA, V., FAZINIC, S. — “Non-destructive study of iron gall inks in manuscripts”. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, n.º 417, 2018, pp. 96-99. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.08.033.

¹⁴ CIGLANSKA, M., JANCOVICOVA, V., HAVLINOVA, B., MACHATOVA, Z., BREZOVA, V. — “The influence of pollutants on accelerated ageing of parchment with iron gall inks”. *Journal of Cultural Heritage*, n.º 15, 2014, pp. 373-381. DOI: 10.1016/j.culher.2013.09.004.

¹⁵ ACETO, M., AGOSTINO, A., FENOGLIO, G., CAPRA, V., DEMARIA, E., CANSIAN, P. — “Characterisation of the different hands in the composition of a 14th century breviary by means of portable XRF analysis and complementary techniques”. *X-Ray Spectrometry*, n.º 46, 2016, pp. 259-270. DOI: 10.1002/xrs.2768.

¹⁶ TIBURCIO, C., VALADAS, S., CARDOSO, A., CANDEIAS, A., BARREIRA, C., MIGUEL, C. — “On the use of EDXRF and UV-Vis FORS to unveil the production of two illuminated manuscripts from the fifteenth century portuguese royal court”, *Microchemical Journal*, n.º 153, 2020, p. VERIFCAR: 104455. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104455.

¹⁷ TIBURCIO, *cit.*, p. 104455. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104455.

¹⁸ RICCIARDI, P., LEGRAND, S., BERTOLOTTI, G., JANSSENS, K. — “Macro X-ray fluorescence (MAXRF) scanning of illuminated manuscript fragments: potentialities and challenges”. *Microchemical Journal*, n.º124, 2016, pp. 785-79. DOI: 10.1016/j.microc.2015.10.020.

¹⁹ POTTIER, F., MICHELIN, A., KWIMANG, S., ANDRAUD, C., GOUBARD, F., LAVEDRINE, B. — “Macroscopic reflectance spectral imaging to reveal multiple and

Levantamento fotográfico

Para além da observação direta, a fotografia com recurso a radiação de diferentes comprimentos de onda tem sido muito usada para uma primeira identificação da técnica de produção de obras de arte²⁰. A utilização de luz branca permite visualizar a presença de marcas de água (através de luz transmitida) e *foxing*, e a radiação ultravioleta (UV) facilita a leitura de zonas alteradas que à luz branca não são tão perceptíveis²¹. Foi utilizada uma fonte com 100 LEDs UV-HD (395nm) da Nikou. As fotografias foram feitas com a câmara de um telemóvel Samsung Note 9, resolução de 12 MegaPíxeis. As macrofotografias foram feitas com o microscópio digital Dino-Lite Edge AM7515MZT, com 8 LEDs brancos, resolução de 5 Megapíxeis e ampliação de 20× até 220×. O *software* utilizado foi o DinoCapture 2.0.

Técnicas analíticas

A caracterização química das tintas, tanto a que foi usada para escrever como as que utilizadas para desenhar e pintar, foi feita por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), através de um espectrómetro fluorescência raios X portátil BRUKER Tracer III/IVSD, equipado com um detetor de silício XFlash de 10mm², com uma resolução de 145 eV a 100000 cps. As análises foram realizadas

complementary types of information for the non-invasive study of an entire polychromatic manuscript”. In *Journal of Cultural Heritage*, n.º35, 2019, pp. 1–15. DOI: 10.1016/j.culher.2018.06.001.

²⁰ GÓMEZ, M. L. — *La Restauración – Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Ediciones Cátedra, 2002.

²¹ MONTANI, I., SAPIN, E., PAHUD, A., MARGOT, P. — “Enhancement of writings on a damaged medieval manuscript using ultraviolet imaging”. *Journal of Cultural Heritage*, n.º 13, 2012, pp. 226–228. DOI: 10.1016/j.culher.2011.09.002.

usando uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 μ A, sem filtro, com um tempo de aquisição de 25s, e uma área de análise de 12 mm² (3mm \times 4mm). Sempre que possível foram feitas três análises em cada uma das tintas analisadas, para assegurar a reprodutibilidade dos resultados. Os espectros foram adquiridos com o *software* S1PXRF e analisados com o *software* ARTAX. Os resultados obtidos foram normalizados relativamente ao estrôncio, elemento que se relaciona com a espessura da tinta, por estar presente na cal ou no carbonato de cálcio (donde provinha a cal)²² que era usado no papel: o primeiro no processo de maceração do papel e o segundo como reserva alcalina para o papel não acidificar^{23 24 25 26 27}.

Para caracterizar as tintas usadas para pintar usou-se a técnica de espectroscopia de refletância por fibra ótica (UV-Vis FORS), através do LRIT v.2 espectrómetro compacto (ASEQ Instruments), num intervalo espectral de 300-1000nm e resolução inferior a 1nm. A área de análise foi de 12 mm² (3mm \times 4mm). As análises foram realizadas usando o *software* ASEQ CheckTR. Quando possível os espectros adquiridos *in situ* foram comparados com outros de uma base de dados (<http://e-conservation.org/issue-2/36-FORS-spectral-database>). Preferencialmente foram selecionados espectros de pigmentos naturais (designados por

²² FRANCESCHI, E., LOCARDI, F. — “Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage?”. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 15, ed. 5, 2104, pp 522-527. DOI: 10.1016/j.culher.2013.10.010.

²³ BARRETT, T., ORMSBY, M., LANG, J. B. — “Non-destructive analysis of 14th-19th century European handmade papers”. *Restaurator*, vol. 37, ed. 2, 2106, pp. 93-135. DOI: 10.1515/res-2015-0017.

²⁴ HOERNLE, A. F. Rudolf — “Who was the inventor of rag-paper?”. *The Journal of the Royal Asiatic Society of Great Britain and Ireland*, 1903, pp. 663-684.

²⁵ DABROWSKI, J. — “Fibre loading in papermaking”. *Paper history*, vol. 13, ed. 1, 2009, pp. 6-11.

²⁶ DABROWSKI, J., SIMMONS, J. S. G. — “Permanence of early European handmade papers”. *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, n.º 11, 2003, pp. 8-13.

²⁷ DABROWSKI, J. — “Paper manufacture in central and Eastern Europe before introduction of paper-making machines”, 2008: <http://www.paperhistory.org/dabro.pdf> (acesso 17-11-2020).

“powder” na base de dados). As misturas de pigmentos e o envelhecimento dos mesmos gera alguma limitação no uso desta técnica, que se baseia na comparação de espectros, salvo se algumas amostras-padrão, que simulem as alterações, tiverem sido criadas (o que não foi o caso). Uma outra limitação desta técnica é a elevada refletância quando os pigmentos estão muito diluídos ou as camadas de tinta são muito finas.

Resultados e discussão

Papel — Fibras

Na data apontada para a produção do *Tratado Militar* (século XVI), o papel era composto por fibras vegetais, principalmente cânhamo e linho²⁸. A espessura do papel usado no *Tratado Militar* varia entre 0,15 e 0,2 mm (Figura 3b). Observando as fibras dos fólios através do microscópio digital, a fibra utilizada aparenta ser linho (Figura 16), por se poderem observar os característicos nós e marcas em X transversais e um canal interior (lúmen) bem definido. No entanto cortes transversais deverão ser realizados para confirmar esta hipótese. Para determinar o tipo de encolagem deverão ser realizados testes químicos.



Figura 16. Fibras vegetais observadas com microscópio digital (ampliação 210×, e luz polarizada), com o local assinalado onde são visíveis os nós característicos do linho.

²⁸ Project *Paper through time – Nondestructive Analysis of 14th – through 19th century papers*: <http://paper.lib.uiowa.edu/european.php> (acesso 20-12-2020).

As pastas do livro são compostas por uma mistura dura de papel (cartão) que não foi analisado. Enquanto se fazia observação do livro foi possível constatar a presença de um papel com cor por baixo da guarda de trás (Figura 17), o que parece indicar a reutilização de manuscritos previamente usados, para reforçar a pasta ou os nervos deste *Tratado*. É possível ver a cor azul de lápis lazúli e vermelha de vermelhão (que carecem de confirmação por EDXRF) (Figura 18). Numa lacuna junto à lombada e na margem inferior junto às linhas também se pode observar vestígios de uma cor rosa, semelhante à laca (Figura 17). Estes pigmentos eram usados antes do século XVI, em manuscritos²⁹.

a)



b)



c)



Figura 17. Guarda de trás: a) com duas lacunas onde são visíveis letras ou desenhos; b) lacuna junto à lombada (ampliação 50×) e c) lacuna junto à margem inferior (ampliação 55×).

²⁹ CLARO, *cit.*

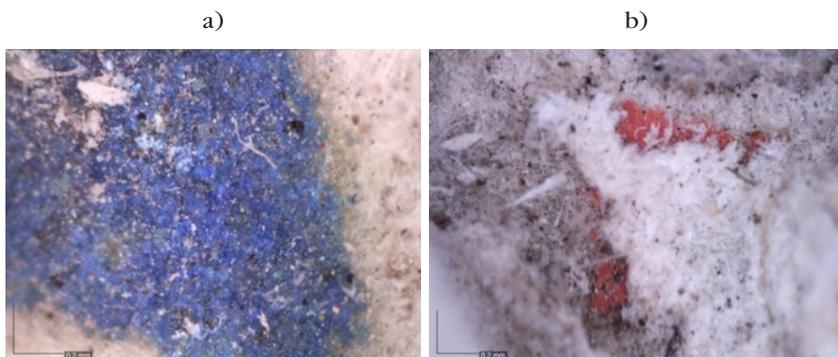


Figura 18. Detalhes das cores observadas na lacuna junto à lombada: a) azul (ampliação 230×) e b) vermelha (ampliação 190×).

Papel — Marcas de água

A produção manual do papel era realizada com o auxílio de uma forma com uma teia de fios metálicos paralelos e perpendiculares entre si, que podiam ou não ter um desenho feito também com um fio metálico fino (filigrana), que representava a marca da casa onde o papel era fabricado³⁰. Quando observado a contraluz, podem ver-se os locais em que o papel esteve em contacto com os fios metálicos, uma vez que a espessura do papel fica mais fina e, por isso, visível a contraluz. Assim, as linhas mais distantes entre si, normalmente verticais, são os pontusais, e as linhas paralelas e com um espaçamento muito reduzido entre si, são as vergaturas. Da filigrana resulta a marca de água, o desenho visível a contraluz.

Com a luz branca transmitida verificou-se que os pontusais distam entre si entre 3,8cm e 3,2cm, e aparecem sempre 3 em cada fôlio.

³⁰ SANTOS, Maria José Ferreira dos — “Marcas de água e história do papel – a convergência de um estudo”. *Cultura – Revista de História e Teoria das Ideias*, n.º 33, 2014, pp.11-29.

Também se notou a presença de uma marca de água que nunca aparece completa num só fólio, mas, ao unir dois fólios distintos, é possível ter a visualização completa da mesma (Figura 19). A marca de água foi visível em 23 fólios (4-6v, 12, 12v, 15, 15v, 20, 23, 28, 31, 33, 37, 42, 46, 53, 54, 61, 62 e 68), sempre na margem superior, sobre o pontusal que se encontra mais à direita.

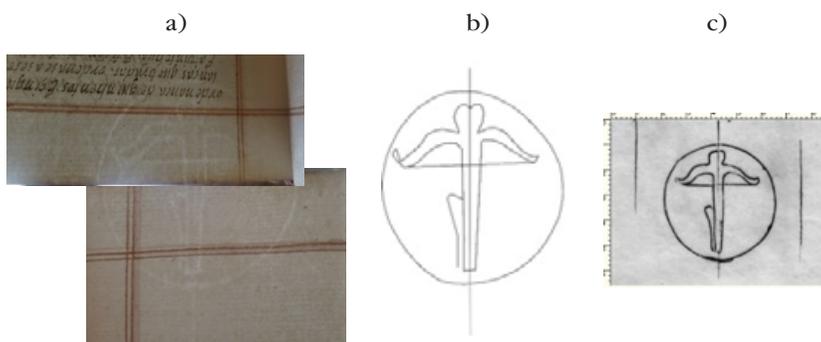


Figura 19. a) Composição da união das marcas de água pertencentes a dois fólios (46 e branco antes do índice); b) desenho resultante dessa união; c) marca de água de um documento de Erasmus Hornick.

A marca de água representa uma besta inserida num círculo com 45mm de largura por 47mm de altura. De acordo com várias bases de dados, por exemplo Gravell, WZIS, Briquet e CCI^{31 32 33}, onde também se encontra essa marca de água, os manuscritos onde se encontram marcas de água quase idênticas, datam entre 1550 e 1583 mas o que mais se assemelha está na base de dados WZIS, cujo tamanho é idêntico e o desenho muito semelhante, encontrada na obra *Entwürfe für Prunkgefäße in Silber mit Gold*

³¹ <https://www.gravell.org/search.php?&&offset=&rectotal=&query=> (acesso 19-11-2020).

³² <https://www.wasserzeichen-online.de/wzis/index.php?sprache=en> (acesso 19-11-2020).

³³ <http://briquet-online.at/> (acesso 19-11-2020).

(Desenhos para recipientes cerimoniais em prata e ouro, tradução da autora) de Erasmus Hornick, que data entre 1560 e 1565 (DE5580-Codicon199_9) (Figura 20). Curiosamente este manuscrito tem as dimensões 42x28cm, ou seja, o dobro do tamanho do *Tratado Militar*.

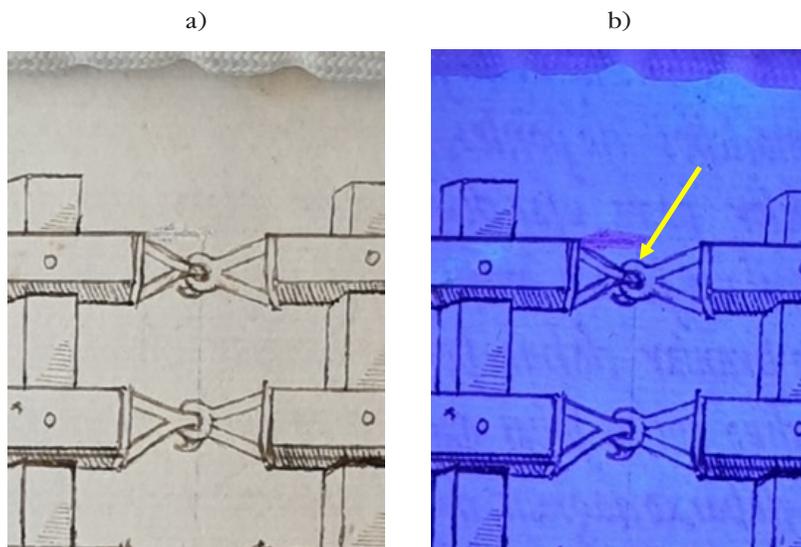


Figura 20. Pormenor do fl. 31 com luz branca: a) e luz UV; b), onde se pode verificar a presença de uma tinta branca que apresenta uma cor distinta sob luz UV.

A marca de água e outras marcas de manufatura revelam evidências bibliográficas que podem ajudar a datar e a localizar um documento ou a interpretar o seu significado³⁴. A besta inserida num círculo está associada ao fabricante Fabriano³⁵, inicialmente estabelecido em Itália e que até ao início do século

³⁴ BIDWELL, John — “The study of paper as evidence, artefact, and commodity”, 2009: <https://ilab.org/articles/study-paper-evidence-artefact-and-commodity> (acesso 17-11-2020).

³⁵ HARRIS, Neil — *Paper and watermarks as bibliographical evidence*. Lyon: Institut d’Histoire du Livre, 2017.

XVII expandiu por França e Espanha³⁶. Com a luz UV podem ser detetadas alterações, como é o caso do fólíio 32, onde parece ter sido usada uma tinta corretora que se nota melhor quando visto sob a luz UV (Figura 20). O mesmo acontece no fólíio 49v, onde se visualiza o local onde a ponta do compasso foi espetada (seta amarela) para traçar a circunferência que organiza o diagrama (Figura 21)

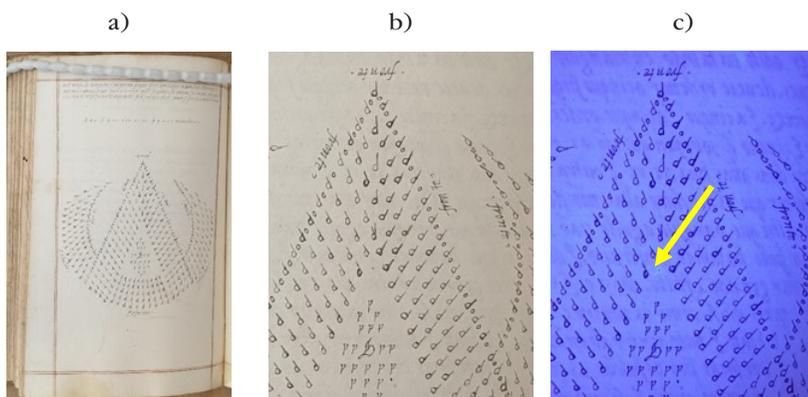


Figura 21. Fólíio 49v (a) e pormenores com luz branca (a) e luz UV (c), com o furo feito pela ponta do compasso sinalizado com a seta amarela.

Tintas — de escrever

As tintas presentes no *Tratado Militar* podem ser divididas pela sua função: tinta de escrever é aquela que pode ser identificada no corpo de texto, índice e esquemas do tratado. Tinta de desenhar é a tinta com cor idêntica à do texto (castanha escura/preta) usada nos desenhos ilustrativos do *Tratado*. Tinta de pintar é aquela que apresenta uma cor diferente e se encontra no regramento dos fólíios, ou nos separadores de capítulos ou nos detalhes e desenhos coloridos de alguns fólíios.

³⁶ <https://fabriano.com/en/324/history> (acesso 19-11-2020).

Para analisar as tintas de escrever usou-se a EDXRF, que permite identificar os elementos que compõem a tinta. Geralmente a tinta que se usava na escrita no século XVI era metalogálica, sendo a mais conhecida a tinta ferrogálica. Era obtida pela mistura de noz de galha, caparrosa ou vitríolo verde (sulfato metálico de ferro, se verde, cobre se azul, zinco se branco) e goma arábica ou outro polissacarídeo^{37 38 39 40}.

A noz de galha resulta de um mecanismo de defesa do carvalho aquando do ataque por insetos e a sua constituição varia com o tipo de inseto que a originou^{41 42}, mas a base da sua composição são taninos. Para se extraírem os taninos, é necessário esmagar as galhas e deixar em água pelo menos 24 horas. Ao extrato coado, adiciona-se o sulfato de ferro (o mais comum), que torna a solução imediatamente num tom acinzentado. A goma arábica era depois adicionada para que a tinta aderisse melhor ao papel. Quando a tinta é utilizada tem uma tonalidade cinzento-azulada que com o tempo começa a oxidar e muda para uma tonalidade mais acastanhada/preta, a cor que atualmente se observa.

³⁷ SILVA, A. de M. - *1755-1824 Dicionario da lingua portugueza composto pelo padre D. Rafael Bluteau, reformado, e accrescentado por Antonio de Moraes Silva natural do Rio de Janeiro*, vol. I. Lisboa: Officina de Simão Thaddeo Ferreira, 1789.

³⁸ BAT-YEHOUDA, M. Z. — *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*. Paris: CNRS Editions, 2003.

³⁹ SENVAITIENE, J., BEGANSKIENE, A., KAREIVA, A. — “Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks”. *Vibrational Spectroscopy*, n.º 37, 2005, pp. 61–67. DOI: 10.1016/j.vibspec.2004.06.004.

⁴⁰ HIDALGO, R.J. Díaz, CÓRDOBA, R., NABAIS, P., SILVA, V., MELO, M.J., PINA, F., TEIXEIRA, N., FREITAS, V. — “New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions”. *Heritage Science*, n.º 6, 63, 2018. DOI: 10.1186/s40494-018-0228-8.

⁴¹ KHANBABAEE, K., REE, T. van — “Tannins: classification and definition”. *Natural Product Reports*, n.º 18, ed. 6, 2001, pp. 641-649. DOI: 10.1039/b101061l.

⁴² OLIVEIRA, D. C. de - *Gradientes citológicos e histoquímicos em galbas de insectos*. (Dissertação de doutoramento). Minas Gerais: Departamento de Botânica. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

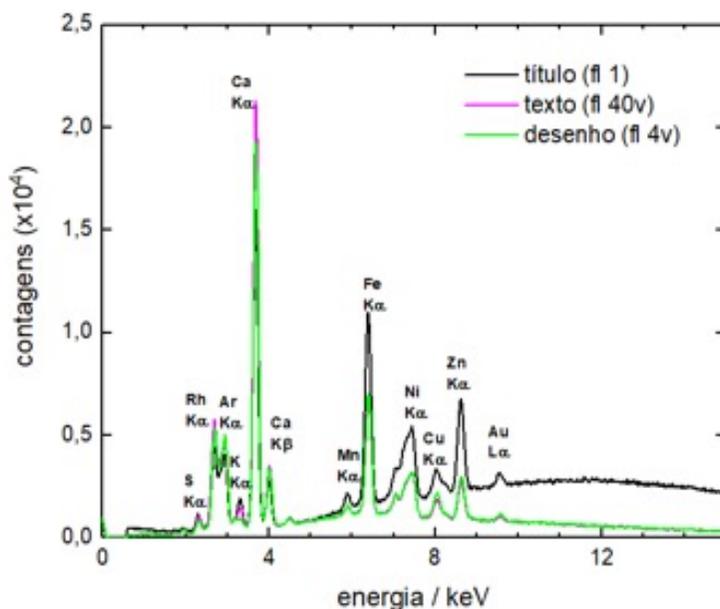


Figura 22. Espectros de EDXRF representativos da tinta de escrever e desenhar: título, texto e desenho, do *Tratado Militar*.

Um total de 5 fólios (1, 35, 40, 40v e 63) e 21 pontos, entre eles títulos, texto e letras dos esquemas, foram analisados por EDXRF, o que permite realizar uma análise elementar, ou seja, identificar alguns elementos presentes na tinta, sem retirar qualquer amostra. Os principais elementos metálicos detetados foram ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu) e manganês (Mn) e o enxofre (S), frequentemente presentes na tinta ferrogálica (Figura 22)^{43 44}. O níquel (Ni) aparece em todas as análises por isso não foi considerado. Na mesma figura pode ver-se a alta quantidade de cálcio (Ca), comparativamente aos elementos metálicos, que provém do suporte.

⁴³ DUH, *cit.*, pp. 96-99.

⁴⁴ ZAMORANO, G.M.C. — “The presence of iron in inks used in Valencian manuscripts from the 13th to 17th century”. *Microchemical Journal*, n.º 143, 2018, pp. 484-492. DOI: 10.1016/j.microc.2018.07.043.

A Figura 23 mostra a diferença entre o papel e a tinta, onde o primeiro apresenta uma elevada quantidade de cálcio (Ca) e reduzida ou quase nula quantidade dos elementos atribuídos às tintas.

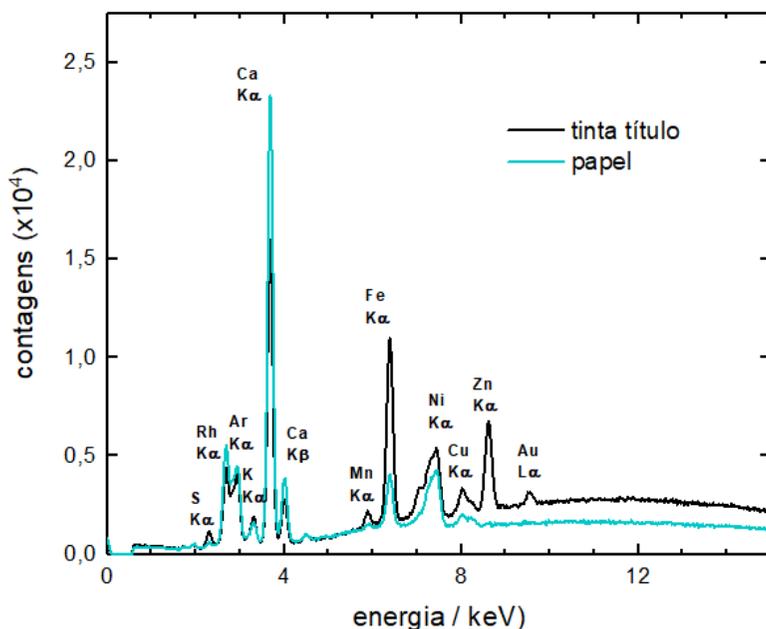


Figura 23. Espectros de EDXRF do papel e da tinta do título do fôlio 1 do *Tratado Militar*.

Apesar de as tintas terem uma composição semelhante, a proporção de alguns elementos varia. Os elementos que se encontram em maior quantidade nas tintas usadas no *Tratado Militar* são o ferro (Fe) e o zinco (Zn) e em menor quantidade o cobre (Cu) e o manganês (Mn), o que pode sugerir o uso de caparrosa de diferentes origens⁴⁵ ⁴⁶. Para saber se tintas de escrever similares a olho nu, poderiam integrar grupos distintos, selecionaram-se os

⁴⁵ ADAMI, *cit.*, pp. 96-103.

⁴⁶ ACETO, *cit.*, pp. 259-270.

principais elementos metálicos, eventualmente presentes na tinta: ferro, zinco, cobre e manganês; analisaram-se os resultados com o estrôncio normalizado (Sr) considerando as diferentes contagens entre Fe:Zn, Fe:Cu e Fe:Mn e verificou-se a formação de quatro grupos distintos (Figura 24).

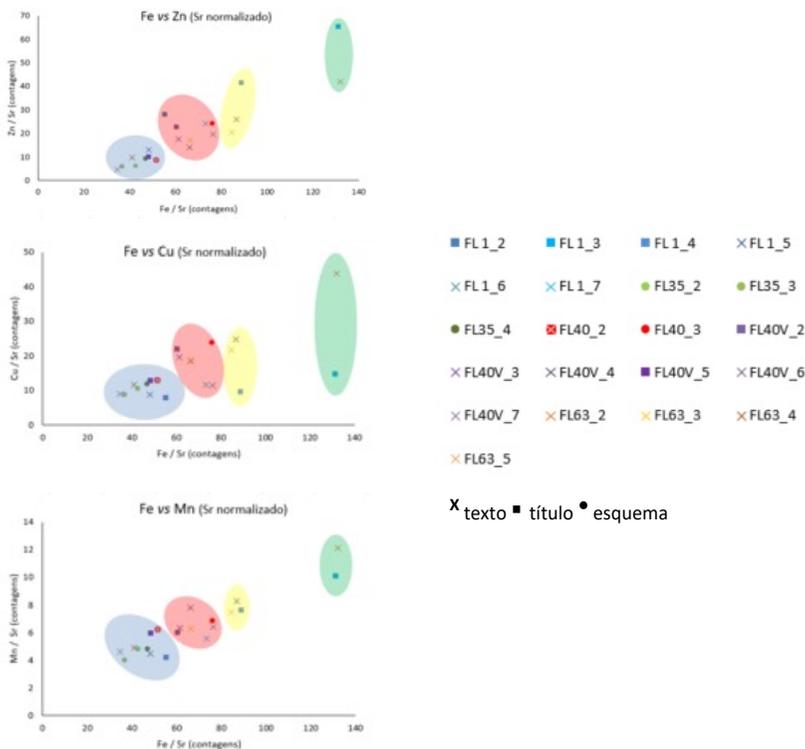


Figura 24. Razões dos resultados EDXRF normalizado ao estrôncio de Fe:Zn, Fe:Cu e Fe:Mn de 21 tintas de 5 fôlios (1, 35, 40, 40v e 63) usadas para escrever.

A maioria das tintas analisadas dividem-se por dois grupos: azul e vermelho. O azul contém tintas com menor concentração de zinco e cobre quando comparadas com as outras tintas analisadas e a maioria das tintas usadas para fazer as letras dos esquemas militares encontra-se neste grupo. O vermelho tem mais concentração

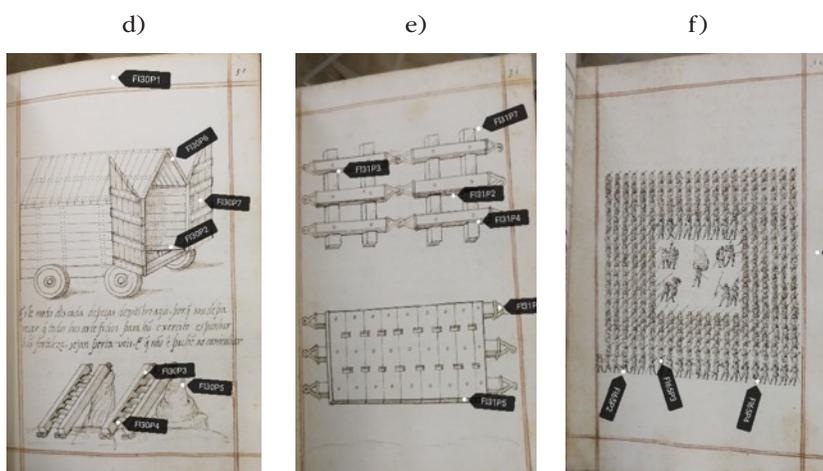


Figura 25. Locais de análise de tinta de desenho dos fólhos 4v, 5v, 18 (a-c), 30, 31 e 65 (d-f), com os locais onde se realizaram as análises por EDXRF e FORS assinalados.

Estes desenhos, para além da tinta ferrogálica, também têm tinta dourada na representação das explosões e colagens no fólho 5v (Figura 26), e tinta de tonalidade roxa no fólho 18. Das tintas de desenho analisadas foi possível identificar 5 grupos de tintas (Figura 27). Aquelas que apresentam uma maior (grupo azul) e uma menor (grupo laranja) concentração de zinco, cobre e manganês são respetivamente: um traço escuro no fólho 4v (ponto 3) e uma sombra muito clara no fólho 30 (ponto 5).



Figura 26. *Tratado Militar*: a) detalhes da tinta dourada; b) colagens do fólho 5v.

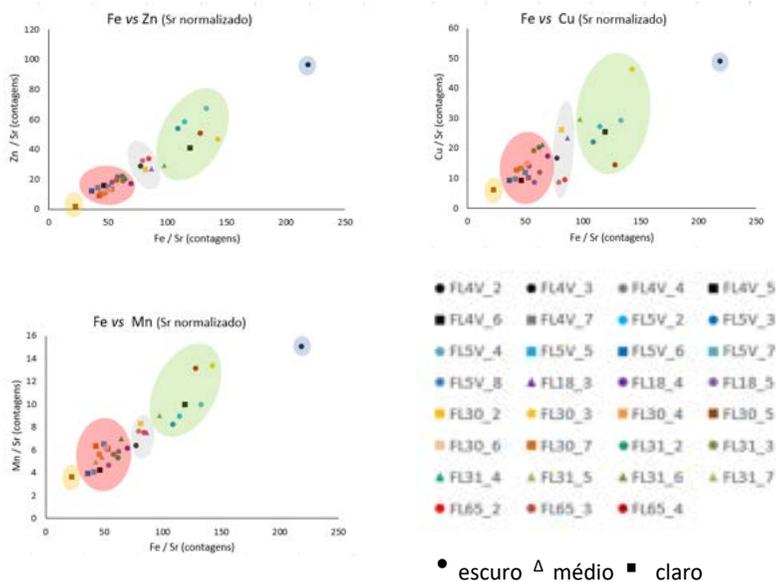


Figura 27. Razões dos resultados EDXRF normalizado ao estrôncio de Fe:Zn, Fe:Cu e Fe:Mn de 31 tintas de 6 fôlios (4v, 5v, 18, 30, 31 e 65) usadas para escrever (título e texto) e fazer as letras dos esquemas no *Tratado Militar*

Pode verificar-se que os três grupos restantes têm um comportamento idêntico em qualquer um dos gráficos, aumentando a concentração de zinco, cobre e manganês do grupo vermelho para o cinzento e finalmente para o verde. No grupo vermelho encontram-se a maioria das tintas mais claras, exceto dois fôlios (18 e 31) cujas tintas mais escuras também têm uma baixa concentração de zinco, cobre e manganês, assim como a tinta usada para desenhar um dos soldados que foi colado no fôlio 5v. O grupo cinzento que tem uma concentração média de zinco, cobre e manganês (relativamente a todos os grupos) é composto pelas tintas escuras dos fôlios 65 (os soldados desenhados) e um dos traços do fôlio 4v (ponto 2), e uma tinta de intensidade média que é uma mistura de tinta ferrogálica com uma tinta roxa. No grupo verde é onde se encontram a maioria

dos traços mais escuros, com exceção de um traço claro do fólio 4v (ponto 5). Esta análise permite detetar o uso de tintas diferentes nos mesmos fólhos, como acontece no fólio 5v, e que diferentes fólhos podem ter diferentes tipos de tinta, por exemplo a tinta do fólio 5v (grupo verde) parece muito distinta das do fólio 18 e 31 que, no entanto, já são semelhantes entre si.

Tintas — de pintar

As tintas de pintar foram divididas em dois tipos: aquela que foi usada para fazer o regramento, num tom rosa velho, que quase parece a tonalidade da tinta ferrogálica oxidada diluída, e as tintas usadas para pintar os desenhos e os fundos dos separadores dos livros. A tinta para o regramento de 2 linhas a toda a volta dos fólhos quando analisada por microscópio digital evidencia o uso de uma laca, pela sua transparência (Figura 28).

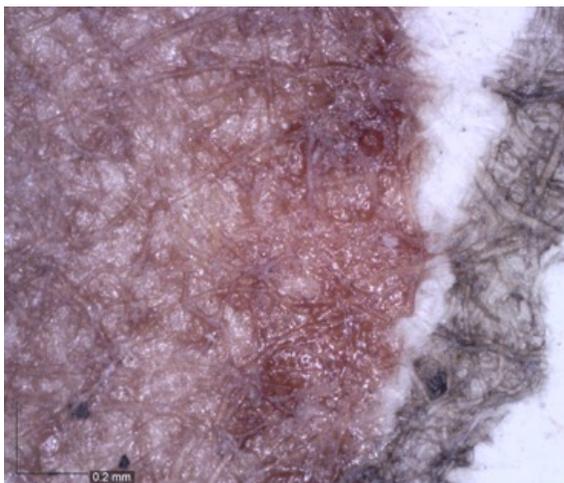


Figura 28. Laca do regramento sobre as fibras do papel do fólio 21 (ampliação 210×).

Uma laca é produzida através da precipitação do corante obtido por extração aquosa do material vegetal (por exemplo pau brasil ou garança) ou animal (por exemplo cochinchila ou quermes) com um sólido inorgânico, frequentemente o alúmen, um sal de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2$). Por EDXRF pode verificar-se a presença acentuada de enxofre (S) e potássio (K) no espectro do regramento, quando comparado com o do papel (Figura 29). Infelizmente o alumínio não é detetável com esta técnica, no entanto a presença dos dois elementos já citados indica o uso de alúmen, associado à laca. A componente orgânica necessita de ser analisada por outras técnicas, por exemplo por cromatografia (HPLC-DAD), que requer microamostragem.

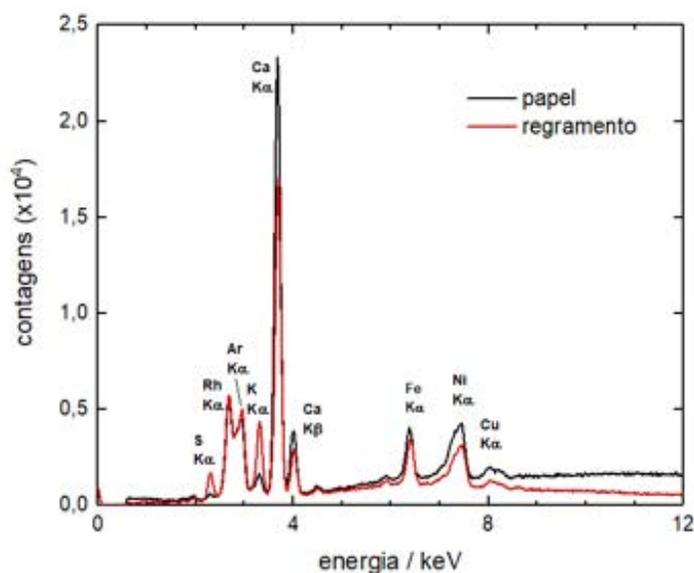


Figura 29. Espectros de EDXRF do papel e da tinta do regramento do fólio 1 do *Tratado Militar*.

A análise das tintas usadas para pintar os desenhos e os fundos dos separadores dos livros, feita por EDXRF, foi realizada em 8 fólhos (5v, 17, 18, 21v, 27, 32, 33, 34v) e em 4 cores: verde, roxo, preto e dourado; e por FORS em 3 fólhos (21v, 32, 34v) e 3 cores: verde, roxo e castanho.

Cores — Verde

A tinta verde foi aplicada num separador de livros (fl 34v) e num desenho (fl 32). As tonalidades das tintas verdes de cada fôlio são visivelmente diferentes, sendo a do fôlio 34v mais escura e uma tinta mais densa e a do fôlio 32 (nas árvores) bem mais clara e transparente (Figura 30).

Comparando os espectros FORS obtidos em 3 pontos distintos do fôlio 32, quase idênticos entre si, com a base de dados, a terra verde ($K[(Al,Fe^{3+}),Fe^{2+},Mg](AlSi_3,Si_4)O_{10}(OH)_2$) é o pigmento que mais se assemelha. Uma vez que a camada pictórica é muito fina, a sua comparação é muito difícil por causa da elevada refletância (Figura 31).

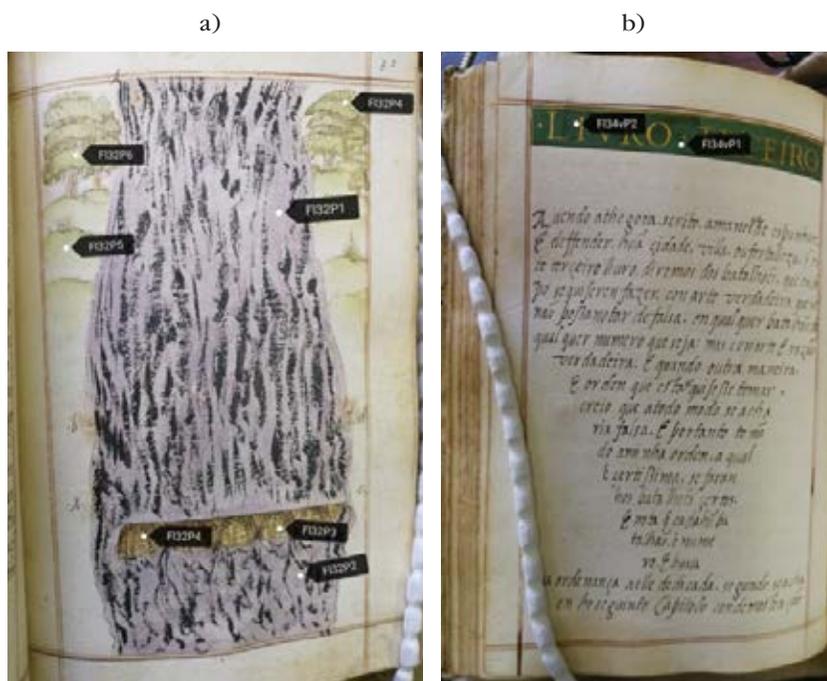


Figura 30. *Tratado Militar*, fôlios 32 (a) e 34v (b), onde a tinta verde está presente, com os locais onde se realizaram as análises por EDXRF e FORS assinalados.

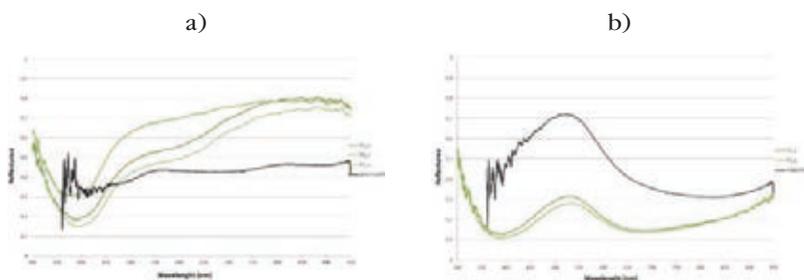


Figura 31. Espectros FORS das tintas verdes dos fólhos 32: a) (a verde) e verde terra (a preto); b) 34v (a verde) e malaquite (a preto).

Quando se analisa os espectros de EDXRF (Figura 32) verifica-se que a tinta é constituída por ferro, em maior quantidade, cobre e zinco. Assim pode confirmar-se a presença de terra verde talvez misturada com branco de zinco (ZnO) e alguma impureza de malaquite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). A presença elevada de cálcio é justificada pela influência da composição do papel.

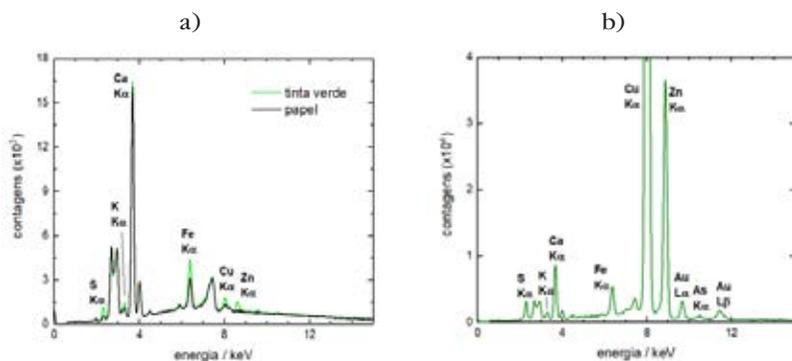


Figura 32. Espectros EDXRF das tintas verdes dos fólhos a) 32 e b) 34v .

A tinta verde do fólho 34v foi aplicada sobre as mesmas palavras que podem ser vistas a ouro: “LIVRO · TERCEIRO.”, o que pode indicar uma correção ou uma pintura posterior à manufatura do *Tratado Militar*. Esta última hipótese deverá ser a mais válida uma vez que um possível

pigmento identificado na tinta verde, devido à alta concentração de cobre (Cu) e arsénio (As) na análise de EDXRF (Figura 22), poderá ser o verde de Scheele (CuHAsO_3) que foi sintetizado pela primeira vez em 1775, muito venenoso (arsénio), e por isso deixou de ser usado⁴⁷. Para além do verde de Scheele deverão estar outros pigmentos à base de zinco (Zn), como o branco de zinco, e malaquite, detetada pelo FORS (Figura 21) que podem estar misturados ou sob o verde de Scheele. Outra hipótese que se pode colocar é o uso de ouro-pigmento (As_2S_3) misturado com malaquite, no entanto seria necessário realizar mais análises, por exemplo com FTIR e Raman, para confirmar estas hipóteses.

Cores — Roxo

A tinta roxa aparece em duas tonalidades: escura, presente no separador de livros (fl. 21v), que, como no separador verde, foi usada para pintar sobre as palavras “LIVRO SEGUNDO”, e clara nos fólios com desenhos (fls. 17, 18, 32 e 33) (Figuras 30 e 33).



⁴⁷ FIEDLER, I. and BAYARD, M., “Emerald green and Scheele’s green”, in *Artists’ Pigments, A handbook of their history and characteristics*, vol. 3, E. W. FitzHugh (Ed.), National Gallery of Art: Washington, 1997, pp. 219-272.

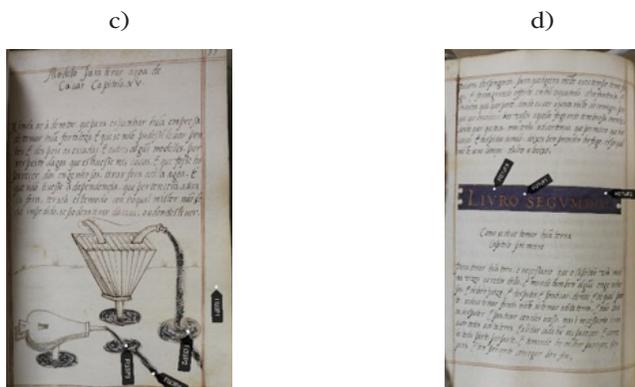


Figura 33. *Tratado Militar*, fólhos onde a tinta roxa foi aplicada: tinta clara: 17, 18, 33 (a-c) e 32; e tinta escura: 21v (d), com os locais onde se realizaram as análises por EDXRF e FORs assinalados.

No século XVI, a cor roxa era obtida por uma mistura de pigmentos azuis e vermelhos ou lacas vermelhas. Pelos espectros de FORs podemos verificar que em ambos os tons a componente azul é devida à presença de azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). A presença de azurite é confirmada pelo microscópio digital, onde são visíveis os grãos azuis do pigmento, principalmente no fólio 21v por ter uma maior quantidade de tinta aplicada comparativamente aos restantes fólhos (Figura 34).

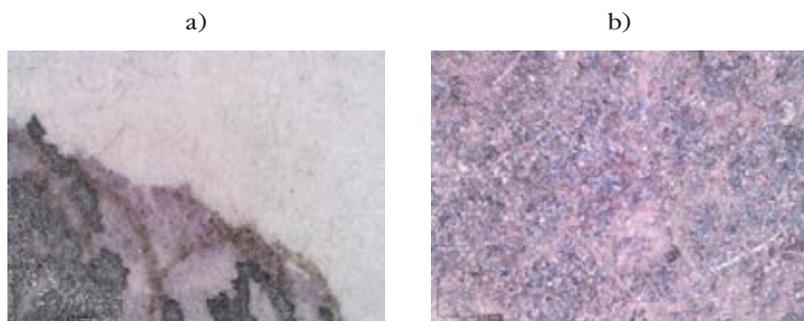


Figura 34. *Tratado Militar*, detalhes das duas tonalidades da tinta roxa dos fólhos 17 (ampliação 55x) e 21v (ampliação 210x).

Também através dos espectros FORS é possível verificar que um pigmento vermelho foi usado juntamente com a azurite. Deverá ser uma laca porque através das análises de EDXRF verifica-se uma grande quantidade de enxofre (S) e potássio (K) presentes no alúmen e não foi detetado mercúrio (Hg), o componente principal do cinábrio ou vermelhão (se mineral ou sintetizado), que era o principal pigmento vermelho usado na época, para além das lacas que geralmente variam entre o rosa e o roxo (Figuras 35 e 36)⁴⁸.

Também através dos espectros FORS é possível verificar que um pigmento vermelho foi usado juntamente com a azurite. Deverá ser uma laca porque através das análises de EDXRF verifica-se uma grande quantidade de enxofre (S) e potássio (K) presentes no alúmen e não foi detetado mercúrio (Hg), o componente principal do cinábrio ou vermelhão (se mineral ou sintetizado), que era o principal pigmento vermelho usado na época, para além das lacas que geralmente variam entre o rosa e o roxo (Figuras 35 e 36)⁴⁹.

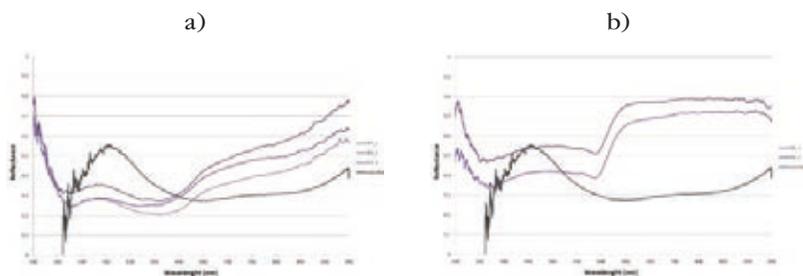


Figura 35. Espectros FORS das tintas roxas dos fólhos 21v (a roxo) e azurite (a preto) (a) e 32 (a roxo) e azurite (a preto) (b).

⁴⁸ CLARO, *cit.*

⁴⁹ CLARO, *cit.*

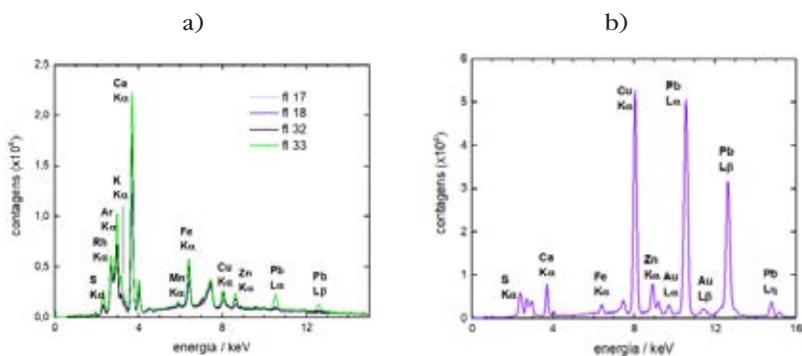


Figura 36. Espectros EDXRF das tintas lilás dos fólhos 17, 18, 32 e 33 (a) e roxa do fólho 21v (b).

Pelos espectros de EDXRF (Figura 36) podemos observar notórias diferenças entre as das duas tonalidades de tintas, pois apesar da composição ser idêntica (azurite, laca e um pigmento de chumbo), a proporção é muito diferente: as tintas claras parecem ter mais laca que azurite, enquanto que a tinta escura tem uma quantidade muito elevada de azurite, chumbo e enxofre, que poderá indicar a presença de um pigmento branco de chumbo ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) ou azul de chumbo que servem para dar opacidade às tintas, sendo o azul muito pouco estudado (sulfato de chumbo, feito a partir da galena⁵⁰). No espectro do fólho 32, o ouro também foi detetado, devido à inscrição “LIVRO SEGUNDO” feita com ouro.

Tintas — Castanho

A tinta castanha presente nos barris desenhados no fólho 32 (Figura 30) foi analisada por FORS mas o resultado não foi muito claro quan-

⁵⁰ SABIN, A. H. — “Some less well-known lead pigments”. *The Scientific Monthly*, n.º 34, 1932, pp. 31-34.

do comparado com ocre amarelo e siena, porque a área também tem ouro como é visível pelo espectro de EDXRF (Figura 37), o que poderá influenciar os espectros obtidos. Para além do ouro a concentração de ferro também é elevada, podendo ser atribuído a qualquer dos pigmentos ocre amarelo e siena (óxidos e hidróxidos de ferro).

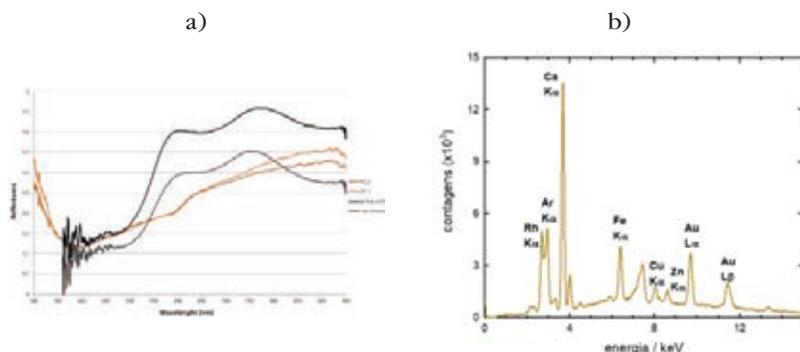


Figura 37. Espectros do fólio 32: a) FORS da tinta castanha (castanho) e ocre e siena (preto e cinzento); b) EDXRF da tinta castanha dos barris.

Tintas — Preto

A tinta preta analisada estava sempre presente junta à tinta roxa, nos fólhos 17, 18, 32 e 33. Pelos espectros de EDXRF (Figura 38) pode verificar-se que a composição desta tinta difere de todas as anteriores porque, para além dos elementos que aparecem nas anteriores, tem também o mercúrio (Hg) e uma grande quantidade de enxofre (S), o que indica a presença do cinábrio ou vermelhão (HgS). Curiosamente quando se observa a tinta com o microscópio digital, a tinta preta tem uma tonalidade metálica sobre o preto (Figura 34), geralmente associado à degradação do vermelhão⁵¹. No

⁵¹ RADEPONT, M., COQUINOT, Y., JANSSENS, K., EZRATI, J.-J., NOLF, W. de, COTTE, M. — "Thermodynamic and experimental study of the degradation of the

entanto sendo o objetivo colorir a preto e não a vermelho, parece ser uma coincidência e o vermelho, apesar de não ter sido detetado anteriormente na tinta roxa, pode ter sido detetado apenas nestes pontos mais perto da tinta preta e ainda assim estar associado à tinta roxa. As tintas pretas eram feitas a partir de carvão vegetal ou animal, óxidos pretos de ferro ou manganês⁵².

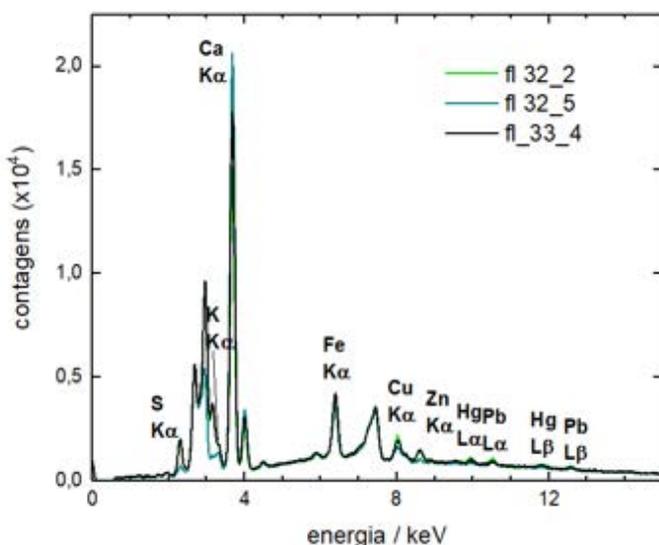


Figura 38. Espectros EDXRF da tinta preta no desenho do crude dos fólhos 32 e 33.

Tintas — Dourado

O dourado analisado está presente nas explosões dos fólhos 5v e 27 (Figuras 39 e 40) e nos barris do fólho 32. Os espectros de EDXRF mostram que as tintas foram feitas com ouro (Figura 41).

red pigment mercury sulfide". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, n.º 30, 2015, pp. 599-612. DOI: 10.1039/c4ja00372a.

⁵² Base de dados CAMEO, in http://cameo.mfa.org/wiki/Black_pigments (acesso 29-12-2020).

Conclusões

Este estudo permitiu entender melhor a estrutura do *Tratado Militar* e o papel importante que desempenhou dada a criteriosa escolha de materiais usados bem como o cuidado dado a alguns pormenores na encadernação (gravação, fitas, requife) e nos esquemas amovíveis, no douramento dos cortes, e na qualidade das tintas aplicadas, que até hoje estão bem conservadas.

A identificação das marcas de água, dos pigmentos usados, do tipo de papel e encadernação indicia que o manuscrito deverá ter sido realizado na data que se lhe está atribuída (1576).

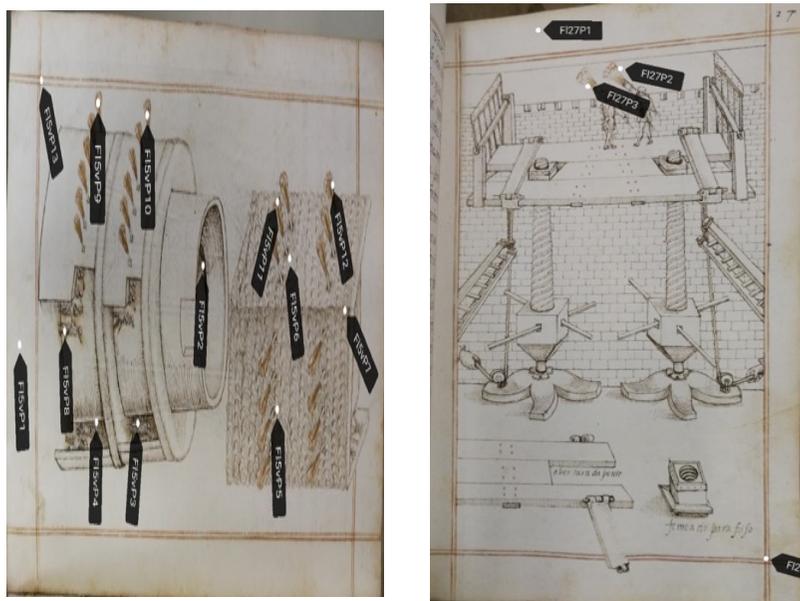


Figura 39. *Tratado Militar*, fólhos onde a tinta dourada está presente: 5v (esquerda) e 27 (direita), com os locais onde se realizaram as análises por EDXRF e FORS assinalados.

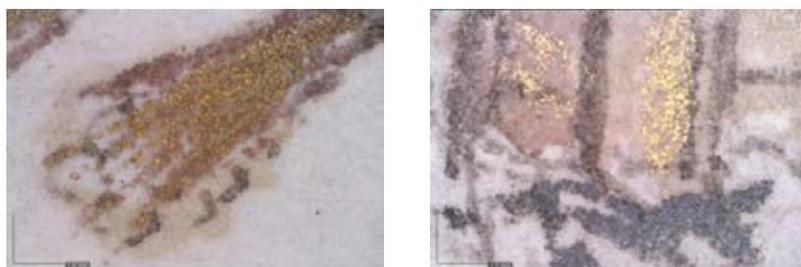


Figura 40. *Tratado Militar*, detalhes da tinta dourada dos fólhos 5v (esquerda) e 32 (direita) (ampliação 55 ×).

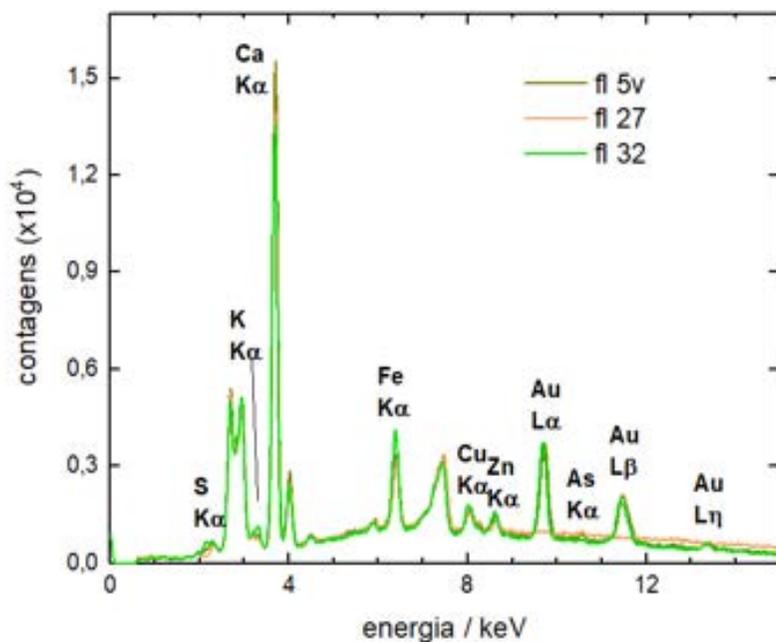


Figura 41. Espectros EDXRF da tinta dourada das explosões nos fólhos 5v e 27 e dos barris do fólho 32.

Respondendo à pergunta que originou este estudo: as tintas de escrever e de desenhar são semelhantes? As análises feitas por EDXRF permitiram diferenciar vários tipos de tinta, de acordo com os seus componentes metálicos, o que leva a considerar que diferentes tintas

foram usadas, provavelmente devido à origem dos materiais usados para fazer as tintas. E que tanto foram usadas diferentes tintas no mesmo fólio, (fl 5v), como foram encontradas tintas semelhantes em fólios diferentes (fl 18 e 31). Não foi possível distinguir um grupo de tintas de escrever e outro de desenhar, pois quando a análise foi feita sobrepondo os dois tipos de tinta, vários grupos, contendo os dois tipos de tinta, são formados.

As tintas de pintar, permitiram evidenciar a complementaridade das duas técnicas utilizadas, pois o FORS permitiu identificar alguns pigmentos (por exemplo azurite, terra verde e malaquite), que a EDXRF permitiria apenas adivinhar, o que aconteceu por exemplo com a cor roxa do separador, pois há vários pigmentos azuis à base de cobre. Por outro lado, no verde do separador em que o FORS apenas deteta a presença de malaquite, um pigmento pouco opaco o que não é o caso da pintura, com a EDXRF verificou-se a presença de arsénio (atribuído a verde de Scheele ou ouro-pigmento), e elevada presença de zinco, que pode indicar a presença do pigmento opaco, branco de zinco, misturados com a malaquite.

Deverão ser feitas mais análises, com o recurso a outras técnicas analíticas para que algumas das dúvidas que se colocam agora possam ser esclarecidas. No entanto este estudo permitiu caracterizar, pela primeira vez, alguns dos materiais e técnicas utilizados num *Tratado Militar* de elevado valor.

Agradecimentos

A autora gostaria de agradecer à equipa do ERHIS, e particular à Sara Valadas e à Miriam Pressato, que adquiriram os dados analíticos de EDXRF e FORS. À Biblioteca Nacional e Portugal, à equipa da sala dos reservados. Ao projeto IRONIC — Desafios da tinta ferrogálica — História e conservação de um património cultural em risco”, PTDC/ART-HIS/32327/2017, financiado pela FCT.

Bibliografia

- ACETO, M., AGOSTINO, A., FENOGLIO, G., CAPRA, V., DEMARIA, E., CANCIAN, P. — “Characterisation of the different hands in the composition of a 14th century breviary by means of portable XRF analysis and complementary techniques”. *X-Ray Spectrometry*, n.º 46, 2016, pp. 259-270. DOI: 10.1002/xrs.2768.
- ADAMI, G., GORASSINI, A., PRENESTI, E., CROSERA, M., BARACCHINI, E., GIACOMELLO, A. — “Micro-XRF and FT-IR/ATR analyses of an optically degraded ancient document of the Trieste (Italy) cadastral system (1893): A novel and surprising iron gall ink protective action” *Microchemical Journal*, n.º 124, 2016, pp. 96-103. DOI:10.1016/j.microc.2015.07.020.
- BARRETT, T., ORMSBY, M., LANG, J. B. — “Non-destructive analysis of 14th-19th century European handmade papers”. *Restaurator*, vol. 37, ed. 2, 2106, pp. 93-135. DOI: 10.1515/res-2015-0017.
- BAT-YEHOUDA, M. Z. — *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*. Paris: CNRS Editions, 2003.
- BIDWELL, John — “The study of paper as evidence, artefact, and commodity”, 2009: <https://ilab.org/articles/study-paper-evidence-artefact-and-commodity> (acesso 17-11-2020).
- CASTRO, R., POZZI, F., LEONA, M., MELO, M. J. — “Combining SERS and microspectrofluorimetry with historically accurate reconstructions for the characterization of lac dye paints in medieval manuscript illuminations”. *Journal of Raman Spectroscopy*, n.º 45, 2016, pp. 1172-1179. DOI: 10.1002/jrs.4608.
- CIGLANSKA, M., JANCOVICOVA, V., HAVLINOVA, B., MACHATOVA, Z., BREZOVA, V. — “The influence of pollutants on accelerated ageing of parchment with iron gall inks”. *Journal of Cultural Heritage*, n.º 15, 2014, pp. 373-381. DOI: 10.1016/j.culher.2013.09.004.
- CLARO, A. — “An Interdisciplinary Approach to the Study of Colour in Portuguese Manuscript Illuminations” (Dissertação de doutoramento) Lisboa: Departamento de Conservação e Restauro, Universidade NOVA, 2009.
- CLARO, A., DIAS, C., VALADAS, S., ESTEVES, L., MEXIA, M. J., CANDEIAS, A. — “Estudo material do foral Manuelino da Lousã”. CHORÃO, Maria José, CANDEIAS, António (Eds.) *A Lousã e os seus forais*. Lousã: Câmara Municipal da Lousã, 2013, pp 71-87. ISBN 978-972-8572-21-1.
- DABROWSKI, J. — “Fibre loading in papermaking”. *Paper history*, vol. 13, ed. 1, 2009, pp. 6-11.
- DABROWSKI, J. — “Paper manufacture in central and Eastern Europe before introduction of paper-making machines”, 2008: <http://www.paperhistory.org/dabro.pdf> (acesso 17-11-2020).
- DABROWSKI, J., SIMMONS, J. S. G. — “Permanence of early European hand-made papers”. *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, n.º 11, 2003, pp. 8-13.
- DUH, J., KRSTIC, D., DESNICA, V., FAZINIC, S. — “Non-destructive study of iron gall inks in manuscripts”. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, n.º 417, 2018, pp. 96-99. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.08.033.

- Fiedler, I. and Bayard, M., "Emerald green and Scheele's green", in *Artists' Pigments, A handbook of their history and characteristics*, vol. 3, E. W. FitzHugh (Ed.), National Gallery of Art: Washington, 1997, pp. 219-272.
- FRANCESCHI, E., LOCARDI, F. — "Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage?". *Journal of Cultural Heritage*, vol. 15, ed. 5, 2104, pp 522-527. DOI: 10.1016/j.culher.2013.10.010.
- GÓMEZ, M. L. — *La Restauración – Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Ediciones Cátedra, 2002.
- HARRIS, Neil — *Paper and watermarks as bibliographical evidence*. Lyon: Institut d'Histoire du Livre, 2017.
- HIDALGO, R.J. Díaz, CÓRDOBA, R., NABAIS, P., SILVA, V., MELO, M.J., PINA, F., TEIXEIRA, N., FREITAS, V. — "New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions". *Heritage Science*, n.º 6, 63, 2018. DOI: 10.1186/s40494-018-0228-8.
- HOERNLE, A. F. Rudolf — "Who was the inventor of rag-paper?". *The Journal of the Royal Asiatic Society of Great Britain and Ireland*, 1903, pp. 663-684.
- KHANBABAEI, K., REE, T. van — "Tannins: classification and definition". *Natural Product Reports*, n.º 18, ed. 6, 2001, pp. 641-649. DOI: 10.1039/b101061l.
- MELO, M. J., CLARO, A — "*Bright light*: microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of art". *Accounts of Chemical Research*, n.º43, 2010, pp. 857-866. DOI: 10.1021/ar9001894.
- MIDDLETON, Bernard C. — *A history of English craft bookbinding technique*. New York: Hafner, 1963.
- MONTANI, I., SAPIN, E., PAHUD, A., MARGOT, P. — "Enhancement of writings on a damaged medieval manuscript using ultraviolet imaging". *Journal of Cultural Heritage*, n.º 13, 2012, pp. 226-228. DOI: 10.1016/j.culher.2011.09.002.
- MOURA, L., MELO, M. J., CASANOVA, C., CLARO, A. — "A study on Portuguese manuscript illumination: The Charter of Vila Flor (Flower town), 1512". *Journal of Cultural Heritage*, n.º8, 2007, pp. 299-306. DOI: 10.1016/j.culher.2007.02.003.
- OLIVEIRA, D. C. de — *Gradientes citológicos e histoquímicos em galbas de insectos*. (Dissertação de doutoramento). Minas Gerais: Departamento de Botânica. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- PERSUY, A. — *A Encadernação, Coleção Cultura e Tempos Livres*, 2ª edição, Tradução de Maria do Carmo Cay Lisboa: Editorial Presença, 1985.
- POTTIER, F., MICHELIN, A., KWIMANG, S., ANDRAUD, C., GOUBARD, F., LAVEDRINE, B. — "Macroscopic reflectance spectral imaging to reveal multiple and complementary types of information for the non-invasive study of an entire polychromatic manuscript". *Journal of Cultural Heritage*, n.º35, 2019, pp. 1-15. DOI: 10.1016/j.culher.2018.06.001.
- Project *Paper through time – Nondestructive Analysis of 14th – through 19th century papers*: <http://paper.lib.uiowa.edu/european.php> (acesso 20-12-2020).
- RADEPONT, M., COQUINOT, Y., JANSSENS, K., EZRATI, J.-J., NOLF, W. de, COTTE, M. — "Thermodynamic and experimental study of the degradation of the red pigment mercury sulfide". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, n.º 30, 2015, pp. 599-612. DOI: 10.1039/c4ja00372a.

- RICCIARDI, P., LEGRAND, S., BERTOLOTTI, G., JANSSENS, K. — “Macro X-ray fluorescence (MAXRF) scanning of illuminated manuscript fragments: potentialities and challenges”. In *Microchemical Journal*, n.º124, 2016, pp. 785–79. DOI: 10.1016/j.microc.2015.10.020.
- SABIN, A. H. — “Some less well-known lead pigments”. *The Scientific Monthly*, n.º 34, 1932, pp. 31-34.
- SANTOS, Maria José Ferreira dos — “Marcas de água e história do papel — a convergência de um estudo”. *Cultura – Revista de História e Teoria das Ideias*, n.º 33, 2014, pp.11-29.
- SENVAITIENE, J., BEGANSKIENE, A., KAREIVA, A. — “Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks”. *Vibrational Spectroscopy*, n.º 37, 2005, pp. 61–67. DOI: 10.1016/j.vibspec.2004.06.004.
- SILVA, A.de M. - *1755-1824 Dicionario da lingua portugueza composto pelo padre D. Rafael Bluteau, reformado, e accrescentado por Antonio de Moraes Silva natural do Rio de Janeiro*, vol. I. Lisboa: Oficina de Simão Thaddeo Ferreira, 1789.
- TIBURCIO, C., VALADAS, S., CARDOSO, A., CANDEIAS, A., BARREIRA, C., MIGUEL, C. — “On the use of EDXRF and UV-Vis FORS to unveil the production of two illuminated manuscripts from the fifteenth century portuguese royal court”. *Microchemical Journal*, n.º 153, 2020, p. VERIFCAR: 104455. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104455.
- ZAMORANO, G.M.C. — “The presence of iron in inks used in Valencian manuscripts from the 13th to 17th century”. *Microchemical Journal*, n.º 143, 2018, pp. 484-492. DOI: 10.1016/j.microc.2018.07.043.