

Cientistas portugueses resolvem o mistério do corante azul medieval

Equipa interdisciplinar desvenda a complexa estrutura química de um corante usado na iluminura de manuscritos da Idade Média. Os resultados foram publicados na revista *Science Advances*

Isabel Salema

Uma equipa interdisciplinar de investigadores portugueses conseguiu descobrir a estrutura química de um corante natural – conhecido como “*folium*”, na sua versão latina – usado nas iluminuras dos manuscritos da Idade Média. Os resultados deste grupo composto por químicos, cientistas da conservação e biólogos, na sua maioria pertencentes ao Laboratório Associado para a Química Verde (LAQV-Requimte), foram publicados ontem na revista *Science Advances* e têm especial importância para a conservação e restauro das coleções de iluminuras europeias.

De todos os corantes medievais usados para pintar, o *folium* – ou o tornassol-dos-franceses, como também é conhecido – era, até agora, o único de que não se conhecia a molécula, embora a utilização desta tinta aguarelada que pode ser azul ou roxa esteja amplamente descrita em tratados de arte da época, afirma Maria João Melo, investigadora do LAQV da Universidade Nova de Lisboa, que dirige a equipa juntamente com Vic-



Manuscrito medieval da Biblioteca Nacional de Portugal; e em baixo uma iluminura do Mosteiro do Lorvão (seculos XII-XIII) com azul índigo

tor de Freitas e Joana Oliveira, ambos do LAQV da Universidade do Porto.

“Este é um artigo muito fascinante. É uma espécie de história de detetives sobre uma molécula e uma técnica usada nos tempos medievais, que foi dada como quase perdida e agora novamente encontrada e explicada. Podíamos mesmo escrever um romance sobre ela”, relata um dos revisores científicos do artigo, que

por norma se mantêm anónimos.

A molécula que está por trás do *folium*, a que os investigadores chamaram “crozoforidina”, “foi utilizada desde a antiguidade para dar corpo a um belo azul usado para pintar”, explicam os investigadores no comunicado de imprensa em que dão notícia do artigo da *Science Advances*. Mas, ao contrário do que pensaram inicialmente, a nova molécula não é

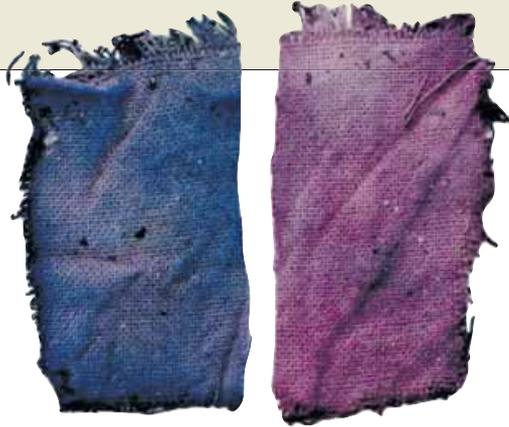
nem uma antocianina, como as que se encontram em muitas flores e frutos, nem o índigo, o mais estável dos corantes naturais para o azul. “Constitui, por si só, uma nova família de compostos”, sublinha o mesmo comunicado.

No artigo da *Science Advances*, os dez investigadores portugueses começam por dizer, logo no título, que resolveram “um velho mistério

com mil anos” ao revelar a estrutura molecular deste azul medieval produzido a partir da planta *Chrozophora tinctoria*, que em Portugal a equipa conseguiu encontrar na aldeia da Granja, perto da Amareleja, no Alentejo. “O que distingue a *C. tinctoria* de outras fontes naturais medievais para tingir ou produzir tintas é que, até hoje, a estrutura química da cor azul manteve-se escura, apesar dos esfor-



Mistério do EVAL



A planta *Chrozophora tinctoria*; e panos embebedos com o corante natural extraído da planta

há dez anos com o início da missão de estudo da cor dos manuscritos de Mosteiro de Santa Cruz, na Biblioteca Pública Municipal do Porto. “Começámos a encontrar muitas púrpuras nos fundos da Idade Média que estudamos através de técnicas não-invasivas como a microscopia de Raman e a microspectrofluorimetria molecular para os quais não tínhamos nenhuma referência na base de dados de corantes e tintas medievais. Essa cor não estava identificada”, conta a cientista conservadora, acrescentando que uma das suas linhas de investigação é a recuperação de cores medievais.

Pela leitura dos tratados medievais sobre as cores, o *folium* perfilou-se como um bom candidato, uma vez que era o único corante com uma molécula desconhecida. Do lado da química, os palpites previam que a molécula podia ser da família das antocianinas, cujas cores são conseguidas através dos sucos das plantas, ou ainda da família dasorceínas, obtidas a partir de líquenes.

Quando Maria João Melo percebeu que a resposta dos colegas internacionais tardava em chegar, pôs mãos à obra e montou esta equipa interdisciplinar portuguesa, que foi essencial para o sucesso da investigação, não deixa de sublinhar a cientista da conservação.

Com a ajuda da bióloga Adelaide Clemente, que tem vasta experiência em flora portuguesa e é a única investigadora que assina o artigo que não pertence ao laboratório Requite, chegou-se ao único local onde a *Chrozophora tinctoria* aparecia localizada em Portugal. Na descrição da bióloga, esta pequena planta é nativa da região mediterrânica, Norte de África e Ásia. É a partir dos seus frutos, que têm entre cinco e oito milímetros, que se faz o corante.

A equipa fez recolhas na Granja durante os meses de Julho, Agosto e Setembro de 2017 e 2018. “De facto, um dos personagens principais da nossa história é esta plantinha que encontramos na Granja. Da primeira vez fomos cedo de mais, porque era Junho, mas percebemos que iam ter sucesso a obter o extracto para estudar a molécula porque depois da

colheita as mãos ficaram azuis”, lembra-se Maria João Melo.

Receita com “mijo”

Um dos tratados medievais que fala do *folium* foi escrito com caracteres hebraicos em português antigo e é o famoso *Livro de como se Fazem as Cores das Tintas Todas para Iluminar os Livros* (século XV), mas a equipa também consultou o *Livro dos Vários Ofícios de Montpellier* (séc. XIV) e o *Tratado das Artes de Colorir de Teófilo* (séc. XII).

“Andamos há muito tempo a estudar o *Livro de como se Fazem as Cores*, a tentar trazer todas estas receitas para a luz do dia. O nosso *folium* está no capítulo 24.º”, diz a

investigadora.

Para fazer o extracto necessário à realização da análise química, a equipa usou etanol, água e a casca do fruto. “O nosso treino de ler tratados permitiu rapidamente chegar às três receitas muito boas. Os tratados dizem coisas muito importantes: quando extraímos a cor, não podemos esmagar as sementes que estão dentro do fruto, porque senão nunca mais conseguimos ter um extracto puro”, continua a investigadora.

A receita vai ao pormenor de explicar que os artesãos devem usar pequenos trapos como suporte para armazenar o corante depois de extraído da planta, mas também inclui um ingrediente inesperado no fabrico desta tinta aguarela: “Depois que tiveres dez ou 20 panos [...] cheios de sumo do ‘katasol’ (*folium*), tomarás um alguidar com mijo de homem.” A urina serve para fixar esta tinta em forma de aguarela nos panos que servem de suporte para comercializar o corante. O texto da receita, que está infelizmente incompleto, acrescenta que quanto mais os “mijos” forem podres, melhor funcionará a fixação do extracto cor de amora.

A cor do vinho

A purificação final para obter a cor isolada foi realizada pela Universidade do Porto, que tem grandes especialistas na caracterização das cores dos vinhos, lembra a colega da Universidade Nova de Lisboa. Mas logo no final do primeiro ano a equipa toda percebeu que a molécula não fazia parte da família das antocianinas e que ia ser muito difícil chegar à sua estrutura, tal como já tinha acontecido com os grupos internacionais.

A contribuição de Paula Nabais, que assina o artigo em primeiro lugar, foi decisiva neste impasse. Voltaram-se novamente para os textos antigos, desta vez para as descrições que os académicos franceses fizeram durante os séculos XVIII e XIX da indústria dos corantes em Grand-Gallargues, em França. “Aqui eram preparados trapinhos azuis com os frutos da *Chrozophora tinctoria* para serem exportados para os Países Baixos para dar cor vermelha à crosta do queijo

holandês. Um desses académicos, M. N. Joly, compara em 1842 a cor azul extraída dos frutos com a da planta *Mercurialis* (*Mercurialis perennis*), mas sem sucesso na sua identificação molecular”, conta a cientista da conservação. Seguiram essa pista e ao investigarem a planta verificaram que já tinha sido caracterizada por George Swan em 1985 e por um grupo de investigadores alemães em 2013 e 2014. “Esta molécula é a hermidina, que nos deu pistas para uma possível semelhança com a crozoforidina”, explica Paula Nabais.

Com o campo reduzido, a equipa de químicos do Porto, de Victor de Freitas e Joana Oliveira, já sabiam onde procurar. Mesmo assim, explica Vítor Freitas através de *email*, a crozoforidina só foi possível identificar com o recurso a várias técnicas espectroscópicas muito sensíveis e complementares. “Apesar de ser uma molécula orgânica relativamente pequena, a sua caracterização estrutural é de enorme complexidade, por apresentar um número de prótons muito reduzido, o que dificulta a utilização das técnicas mais apropriadas para a caracterização deste tipo de compostos como a ressonância magnética nuclear (RMN).” Só através do uso da RMN do isótopo 13 do carbono e do isótopo 15 do nitrogénio, que são técnicas menos sensíveis e que por isso necessitam de uma concentração elevada do composto extraído da *Chrozophora tinctoria*, é que foi possível chegar à sua estrutura, explica o investigador. “Sem dúvida um grande desafio, que foi a razão pela qual esta estrutura se manteve incógnita até hoje, que superámos com uma equipa pluridisciplinar com competências transversais em várias técnicas.”

Todo este conhecimento que conseguiu chegar ao século XIX desapareceu quando os químicos começaram a inventar novas moléculas para fazer cores. Na Granja, perto da fronteira espanhola, já ninguém sabia que esta planta tinha servido para fazer corantes, nem sequer se lembravam de nomes antigos da *Chrozophora tinctoria*.

isabel.salema@publico.pt



cos de muitos grupos de investigação nas últimas décadas do século XX e já no século XXI”, continuam os cientistas, como nos anos 90 a equipa de Arie Wallert, curador de técnicas de pintura no Rijksmuseum, em Amesterdão, ou mais recentemente o grupo de Maurizio Aceto, da Universidade do Piemonte Oriental, em Itália.

Para a equipa de Maria João Melo, o “mistério” começou, na verdade,

“**Um dos personagens principais da nossa história é esta plantinha que encontramos na Granja**”

Maria João Melo
Cientista da conservação

