

Caracterização de cabedais adamascados e guadamecis dos séculos XVII e XVIII por ATR-FTIR

Lina Falcão^{1,2,*} 

Fernando António Baptista Pereira¹ 

Maria Eduarda Araújo² 

¹ Centro de Investigação e de Estudos em Belas-Artes, Secção de Investigação e de Estudos em Ciências da Arte e do Património – Francisco de Holanda, Faculdade de Belas-Artes da Universidade de Lisboa, Largo da Academia Nacional de Belas-Artes, 1249-058 Lisboa, Portugal

² Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C8, 1749-016 Lisboa, Portugal

*linafalcao@gmail.com

Resumo

Neste artigo apresenta-se o estudo químico dos taninos usados na curtimenta vegetal de duas tipologias de cabedais históricos e decorativos europeus pertencentes a acervos de colecções portuguesas, os cabedais adamascados e os guadamecis, datados dos séculos XVII e XVIII. Foram analisados extractos preparados a partir de fibras recolhidas nesses cabedais através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em modo de reflectância total atenuada (ATR). Os resultados obtidos foram comparados com os dados de diversas amostras de referência de taninos que, de acordo com fontes documentais, se encontravam, na generalidade, em uso na Europa na Idade Moderna. Este estudo permitiu caracterizar, na maioria dos casos, os taninos utilizados na produção dos cabedais estudados e, paralelamente, detectar uma alteração química dos cabedais, neste caso a hidrólise do colagénio, a qual não era perceptível visualmente.

Palavras-chave

Cabedais decorativos
Curtimenta vegetal
Taninos
ATR-FTIR
Deterioração

Characterisation of 17th-18th centuries damask and gilt leathers by ATR-FTIR

Abstract

In this paper it is presented the characterisation of tannins used in the vegetable tanning of two types of European historic and decorative leathers from Portuguese collections, damask leathers and gilt leathers, dated from the 17th and 18th centuries. Extracts prepared from collected leather fibres were analysed by attenuated total reflectance – Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. Results were compared with data collected from different reference vegetable tanning materials which, according to historic and technical literature, were used in Europe during the Modern Age. This study allowed, in most cases, the characterisation of the tannins used to produce the studied decorative vegetable tanned leathers and, at the same time, the detection of chemical deterioration of leathers, particularly collagen hydrolysis, which was not visually perceived.

Keywords

Decorative leathers
Vegetable tanning
Tannins
ATR-FTIR
Deterioration

ISSN 2182-9942



Introdução

Os cabedais adamascados e os guadamecis são cabedais decorativos produzidos na Europa, em particular, no período da Idade Moderna [1-2].

Os cabedais, mais vulgarmente designados por couros, são um conjunto bastante diversificado de materiais produzidos a partir de peles animais através de técnicas de curtimenta (curtimento ou curtume) [3-5]. Na Europa, até ao final do século XIX, existiam três tecnologias de preparação de cabedais: a curtimenta vegetal, a curtimenta com óleos de peixe e a curtimenta com alúmen [6-7].

De acordo com a literatura [1, 8], tanto os cabedais adamascados como os guadamecis foram produzidos com cabedais preparados pelo processo da curtimenta vegetal, mas distinguem-se pelas diferentes técnicas artísticas que apresentam, as quais são explicitadas mais adiante. Considerados ambos bens de luxo, foram usados para ornamentar tanto paredes de espaços interiores, quer civis quer religiosos, como revestir diversas tipologias de mobiliário destinadas a elites abastadas.

Estes, e outros, cabedais decorativos são bens culturais europeus cuja importância no passado tem sido muitas vezes esquecida, e até negligenciada, o que tem comprometido significativamente a salvaguarda dos exemplares que chegaram até aos nossos dias, sobretudo se se atender à sua fragilidade que advém da sua natureza material de base orgânica. Em parte por estas razões, recentemente, os guadamecis foram descritos como um património cultural em risco [8].

É de referir ainda que em Portugal existe um número significativamente reduzido destas duas tipologias de cabedais decorativos históricos, podendo por isso os exemplares existentes nas colecções museológicas nacionais, e objecto de estudo neste artigo, serem considerados raros.

São também bens ainda relativamente pouco estudados, consequentemente pouco conhecidos e divulgados, em particular nas perspectivas material e tecnológica, fundamentais para uma adequada conservação (preventiva e curativa) desses cabedais. Em termos gerais, este artigo pretende ser um contributo para colmatar essa lacuna.

Curtimenta vegetal

A curtimenta vegetal é uma tecnologia milenar que envolve o tratamento de peles animais com plantas ricas em taninos. É uma das mais antigas técnicas de produção de cabedais, que se terá desenvolvido no final do Neolítico na bacia do Mediterrâneo e que foi disseminada pela Europa com a romanização, e que ainda se mantém em uso nos dias de hoje. Foi ainda a técnica de curtimenta mais usada no mundo ocidental até ter sido paulatinamente substituída, a partir do final do século XIX, por uma nova tecnologia entretanto desenvolvida, a curtimenta mineral com sais de crómio [9-11].

Pode ser resumidamente descrita como o tratamento em meio aquoso das peles (que foram previamente lavadas, depiladas e descarnadas), com materiais vegetais triturados ou então com macerações, decocções ou extractos preparados a partir de partes dessas plantas [7]. E estes últimos são designados industrialmente por extractos taninosos ou, mais simplesmente, taninos [12].

Através do processo de curtimenta vegetal, a pele animal é transformada num material estável e imputrescível. Ou seja, o material resultante, designado por cabedal, caracteriza-se por ser menos permeável à água, mais resistente à hidrólise e à degradação promovida tanto por microrganismos como pelo calor. Esta estabilização é conseguida através da ligação química entre a proteína de colagénio, o principal constituinte da pele animal, e os taninos presentes nos materiais vegetais. Para que tal se verifique, são necessárias a absorção e fixação à estrutura fibrosa do colagénio da pele de uma quantidade de taninos compreendida entre 15 % a 40 % do peso das peles, dependendo das características do cabedal a produzir [4, 13]. No período da Idade Moderna, esta fase de curtimenta poderia ter duração de até cerca de 24 meses [6, 11].

Esta tecnologia de curtimenta permite obter cabedais versáteis e com características muito diversas, desde rígidos a maleáveis. Tal variabilidade está dependente do tipo de matérias-primas usadas, no que se refere às peles das várias espécies animais, às várias espécies vegetais, às combinações efectuadas entre si ou ainda ao processo de preparação (tipo e duração das operações de curtimenta) [7, 14].

Os cabedais preparados com taninos tornaram-se, assim, indispensáveis na produção de bens para múltiplas áreas da actividade humana, nomeadamente calçado, selaria e correaria, encadernação, revestimento de estofos de mobiliário e de veículos hipomóveis, guadamecis, entre muitas outras. A estes cabedais foram ainda muitas vezes associadas técnicas artísticas como a gravação ou a pintura e a douragem, tornando-os em materiais valiosos, de aparato e de distinção hierárquico-social [11, 15]. Os cabedais adamascados e os guadamecis são dois exemplos desses cabedais decorativos produzidos na Europa.

Taninos vegetais

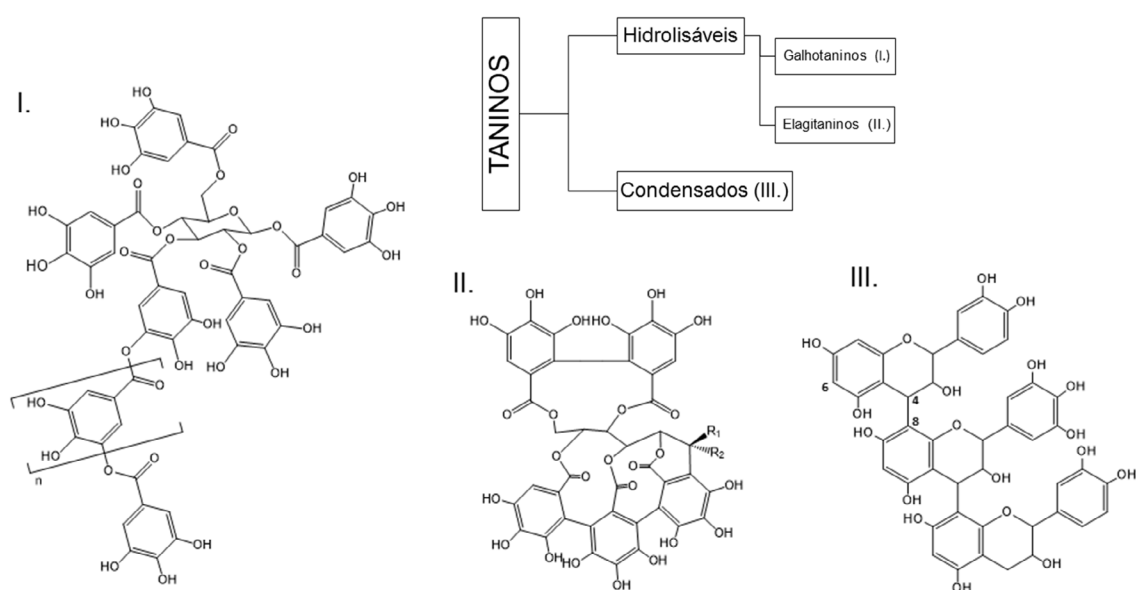
A contribuição dos taninos para as características dos cabedais produzidos é significativa, pois a composição química das plantas e as respectivas propriedades de curtimenta diferem grandemente de espécie para espécie vegetal. Têm ainda implicação, na composição e na concentração dos taninos, a idade e a parte da planta, ou mesmo a estação do ano em que esta é recolhida [13-14]. Todos estes aspectos têm, por isso, impacto na durabilidade ou na susceptibilidade à deterioração dos cabedais preparados através de curtimenta vegetal [7, 11].

São inúmeras as plantas conhecidas pelo seu teor em taninos, mas as que tiveram, e ainda têm, importância na curtimenta de peles são em número bastante limitado (Tabela 1). Na Europa, até aos séculos XVII-XVIII,

Tabela 1

Principais fontes vegetais ricas em taninos usadas na produção de cabedais na Europa [6, 16, 26, 34]

Materiais/ Tecidos vegetais	Designação vulgar (nome botânico)	Classificação química	Observações
Cascas	Carvalho (<i>Quercus</i> spp.)	Mistura de hidrolisáveis e condensados	Autóctone. Em uso pelo menos desde a Idade Média por toda a Europa.
	Mimosa (<i>Acacia mearnsii</i>)	Condensados	Material taninoso importado da Austrália e África do Sul. Em uso a partir do século XIX.
Folhas	Murta (<i>Myrtus communis</i>)	Hidrolisáveis, Galhotaninos	Autóctone. Em uso pelo menos desde o final da Idade Média na Península Itálica.
	Lentisco (<i>Pistacia lentiscus</i>)	Hidrolisáveis	Autóctone. Em uso pelo menos desde a Idade Média no Sul de França e Espanha.
	Sumagre (<i>Rhus coriaria</i> , <i>R. cotinus</i>)	Hidrolisáveis, galhotaninos	Exótico. Cultivado e em uso pelo menos desde a Idade Média na Península Ibérica e Itálica.
Frutos	Valonado (cúpulas das bolotas de <i>Quercus aegilops</i>)	Hidrolisáveis, elagitaninos	Autóctone. Em uso pelo menos desde a Idade Média na Península Itálica.
	Tara (vagens de <i>Caesalpinia spinosa</i>)	Hidrolisáveis, galhotaninos	Material taninoso importado da América do Sul. Em uso a partir do século XIX.
Galhas	Alepo, turco (<i>Quercus infectoria</i>)	Hidrolisáveis, galhotaninos	Autóctone. Em uso pelo menos desde o período greco-romano.
Madeira	Castanheiro (<i>Castanea sativa</i>)	Hidrolisáveis, elagitaninos	Autóctone. Material taninoso usado a partir do século XIX.
	Quebracho (<i>Schinopsis lorentzii</i> , <i>S. balansae</i>)	Condensados	Material taninoso importado da América do Sul. Em uso a partir do século XIX.

**Figura 1.** Diagrama com as principais classes químicas de taninos vegetais e exemplos de estruturas químicas: I. ácido tânico presente nas galhas do *Quercus infectoria* e no sumagre; II. vescalagina ($R_1=OH$ e $R_2=H$) e castalagina ($R_1=H$ e $R_2=OH$) presentes nas cascas de carvalhos e do castanheiro; III. proantocianidina das cascas de carvalhos.

apenas um conjunto restrito de plantas, sobretudo as locais e autóctones, foram usadas nas tanarias ou alcaçarias, como eram designados até à industrialização os locais onde se procedia à curtimenta de peles. Destacam-se as cascas de diversas espécies de carvalhos (*Quercus* spp.), quer perenifólios quer caducifólios, as folhas de

sumagre (*Rhus coriaria*) e de murta (*Myrtus communis*) ou o valonado, designação dada às cúpulas das bolotas do *Quercus aegilops* [11, 16].

Os taninos naturais são metabolitos secundários biossintetizados por plantas superiores e constituem um conjunto muito vasto e heterogêneo de compostos

orgânicos polifenólicos. Distinguem-se pela sua capacidade de se ligar e precipitar não só proteínas, como é o caso do colagénio da pele, mas também polissacáridos e alcalóides e podem apresentar um peso molecular muito variável, desde 500 até 30.000 Da [4, 17-18].

Em termos químicos, consideram-se duas classes principais: os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados (Figura 1). Salvo raras exceções, verificou-se que as plantas com uma forte capacidade de biossintetizar taninos hidrolisáveis não produzem quantidades substanciais de taninos condensados, e vice-versa [19]. Uma exceção são as cascas dos *Quercus* [11, 16].

Os taninos hidrolisáveis, também designados na literatura por taninos do tipo pirogalhol, são ésteres formados por um poliol central, geralmente a D-glucose, cujos grupos hidroxilo se encontram parcial ou totalmente esterificados com ácidos fenólicos do tipo ácido gálico (ou gálico – ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzóico) ou um seu derivado, o ácido elágico. Tal como o próprio nome o indica, estes taninos degradam-se por hidrólise decompondo-se nos seus constituintes. Dependendo dos ácidos fenólicos formados, os taninos hidrolisáveis são subclassificados em galhotaninos ou elagitaninos (Figura 1, I e II).

Os galhotaninos são os taninos mais simples na natureza, que ao hidrolisar libertam ácido gálico. Estes encontram-se nas galhas e nas folhas de sumagre e de murta.

Os elagitaninos diferem dos galhotaninos por o poliol central estar ligado a pelo menos uma unidade de ácido hexa-hidroxidifenóico, que se forma por acoplamento carbono-carbono de duas unidades de ácido gálico. Com a hidrólise, o ácido hexa-hidroxidifenóico fica livre e converte-se, espontaneamente, em ácido elágico. Os elagitaninos são, maioritariamente, ésteres mistos dos ácidos hexa-hidroxidifenóico e gálico, e estão presentes nas cascas dos carvalhos, no castanheiro e no valonado [4, 18-19].

Os taninos condensados, também tradicionalmente designados por taninos do tipo catecol, são compostos da família dos flavonóides. São proantocianidinas oligoméricas ou poliméricas formadas por unidades de catequina (flavan-3-ol). A ligação entre estas unidades ocorre, nos polímeros lineares, entre a posição 4 do anel de pirano de uma das unidades e a posição 8 de outra subunidade [18], como exemplificado na Figura 1 (III). Para além da anterior existe, no caso dos polímeros ramificados, a ligação entre a posição 6 e a posição 4 de outra subunidade. Estes taninos, em soluções alcoólicas acidificadas e aquecidas, degradam-se e formam, por oxidação, antocianidinas e, por condensação, flobafenos. Estes taninos encontram-se presentes nas cascas dos carvalhos, na mimosa e no quebracho [4, 17, 19].

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier aplicada ao estudo de taninos

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise química

molecular e vibracional – permite registar sob a forma de um espectro os modos de vibração dos grupos funcionais das moléculas quando absorvem radiação infravermelha –, que tem sido usada, com sucesso, para caracterizar qualitativamente e discriminar as classes químicas de taninos com origem em diferentes fontes vegetais, em particular, na região infravermelho médio, no intervalo compreendido entre 1800 e 700 cm^{-1} [20-21].

Devido à utilidade e à aplicação dos taninos em diversas áreas tecnológicas, esta técnica tem sido utilizada no estudo de taninos presentes em áreas muito diferentes, como a enologia [22-23], a produção de resinas sintéticas ou ainda, para além dos curtumes [24-25], as ciências da conservação de certos bens culturais e materiais históricos, como os cabedais [26-29] ou pergaminhos [30].

O FTIR é uma técnica instrumental bem estabelecida e corrente em investigação aplicada à conservação de diversos materiais históricos [20, 31] e, na última década, tem sido utilizada para estudar os taninos em cabedais arqueológicos, cabedais de encadernações e de estofos de mobiliário [26-29]. Tradicionalmente, esses estudos foram efectuados em modo de transmissão, com o material disperso em pastilhas de KBr. Mais recentemente, tem-se generalizado o uso de acessórios de reflectância acoplados aos espectrómetros de FTIR, pois permite obter espectros, em modo de reflexão, de forma expedita, com grande reprodutibilidade requerendo pouca preparação de amostra ou até sem a destruição da mesma. Tal é o caso do acessório de reflectância total atenuada (ATR) [20-21].

A aplicação da técnica de FTIR ao estudo destes materiais tem contribuído não só para a caracterização material e tecnológica dos cabedais históricos como também, indirectamente, tem auxiliado no diagnóstico do seu estado de conservação.

De acordo com o estado da arte, é conhecido que os cabedais curtidos com taninos condensados têm uma grande propensão para se deteriorarem através da hidrólise ácida, a qual é promovida pela adsorção de poluentes atmosféricos, dos quais o dióxido de enxofre é o mais nefasto. Num estágio avançado, este processo químico de deterioração, designado por úlcera vermelha (*red rot*), é responsável pela total perda de coesão das fibras dos cabedais e consequente desintegração física.

Por sua vez, os cabedais produzidos com taninos hidrolisáveis são considerados mais estáveis do que os curtidos com taninos condensados, apesar de apresentarem maior tendência a deteriorarem-se através de mecanismos de oxidação [32-33].

Neste artigo, apresentam-se os dados obtidos na caracterização química por ATR-FTIR dos taninos presentes em cabedais adamascados e guadamecis datados dos séculos XVII e XVIII, pertencentes a colecções portuguesas.

Os resultados obtidos neste estudo foram comparados com os dados de diversas amostras de taninos de referência também analisadas, a maioria das quais, de acordo com fontes documentais, se encontrava em uso na

Europa na Idade Moderna [6, 11, 16, 34]. Este estudo está integrado num projecto de doutoramento subordinado ao tema da história e tecnologias dos cabedais artísticos e decorativos europeus da Idade Moderna.

Tanto quanto é do nosso conhecimento, esta é a primeira publicação científica em língua portuguesa que se debruça sobre a caracterização química de cabedais decorativos históricos existentes em colecções portuguesas.

Cabedais adamascados e guadamecis

Os cabedais adamascados (*damask or scorched leather, cuir damasquiné, cuoio damascato, cuero gofrado*) são uma tipologia de cabedais decorativos que esteve em voga na Europa sobretudo desde o final do século XVI até ao século XIX. A origem da técnica é desconhecida, mas as mais antigas referências a estes cabedais encontram-se em documentos tardo medievais. Foram usados sobretudo como coberturas de protecção de diverso mobiliário ou de outros objectos com superfícies delicadas (pianos, globos) e também para revestir paredes ou janelas.

Estão descritos na literatura como sendo peles de ovino curtidas com taninos vegetais – as badanas ou carneiras – ornamentadas através de gravação, com a eventual aplicação de cor através do tingimento superficial, de motivos decorativos decalcados ou idênticos aos dos padrões de damascos têxteis. As técnicas de gravação usadas, nem sempre de evidente identificação, podem ter sido aplicadas com calor ou fricção tanto pelo lado da flor como pelo lado do carnez das peles [1, 2, 35].

Os guadamecis (*gilt or Spanish leather, cuir doré, cuoio dorato e dipinto, guadamecí*), cabedais decorativos sumptuosos por excelência, são cabedais artísticos produzidos, pelo menos desde o século X, na Península Ibérica e que se tornaram muito apreciados por toda a Europa, em particular, entre os séculos XVI e XVIII. Trata-se de uma arte desenvolvida na Idade Média, no sul da Península Ibérica, no reino do al-Andalus, que ganhou expressão a partir do final do século XV em várias cidades espanholas, entre as quais se destaca Córdoba, tornando-se esta cidade numa referência incontornável nesta arte. No início do século XVI estabeleceram-se oficinas em diversas cidades italianas (Veneza, Bolonha, Milão), francesas (Paris, Avinhão) e dos Países Baixos e também em Portugal, na cidade de Lisboa. A partir do século XVII, foram várias as cidades dos Países Baixos que se destacaram nesta arte e se transformaram nos principais centros produtores de guadamecil, como Malines, Bruxelas, Antuérpia, Haia ou Amesterdão [2, 36-37].

O termo guadamecil é usado para designar tanto a obra como a técnica artística. Quanto a esta última, sobre os cabedais seleccionados – badanas no Sul da Europa e cabedais produzidos com peles de vitela no Norte da Europa – aplicavam-se, sobrepondo, várias técnicas: em primeiro lugar, a douragem com folha metálica de

prata ou estanho; seguindo-se a aplicação de um verniz alaranjado sobre a folha metálica que lhe conferia uma tonalidade dourada característica; por fim a pintura a óleo e a gravação com punções decorativos ou moldes em prensa [38-40].

Para além de serem muito usados para revestir paredes de palácios, os guadamecis tiveram outras aplicações, como revestimento de estofos em mobiliário de assento, almofadas, biombos, estrados ou ainda na produção de frontais de altar, vestes sacerdotais, pinturas devocionais ou, até mesmo, retabulares [2, 36].

Materiais e métodos

Cabedais decorativos estudados

Procedeu-se à caracterização dos taninos usados na curtimenta de nove cabedais decorativos históricos: três cabedais adamascados e seis guadamecis.

Os cabedais adamascados estudados (Figura 2) pertencem ao acervo do Museu Nacional de Machado de Castro (MNNMC, Coimbra, Portugal), e têm o n.º de inventário MNNMC 1218B(1), MNNMC 1218B(2) e MNNMC 2554C. Trata-se de um conjunto de coberturas de mesa, de cor castanha escurecida (cor do cabedal curtido a vegetal envelhecido, sem tingimento), que apresenta idêntica decoração gravada. Este é único conjunto de cabedais adamascados do século XVIII conhecido que é pertença de colecções museológicas portuguesas.

Quanto aos guadamecis, três pertencem ao acervo do Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA, Lisboa, Portugal) e estão inventariados com os n.ºs 197 DIV (Figura 3), 728 DIV e 732 DIV; dois pertencem ao MNNMC, e têm os n.ºs de inventário 11264 e 11265 (Figura 4), e um à Igreja da Misericórdia de Vila Nova da Baronia (Alvito, Portugal; Figura 5).

Considerando a decoração dos seis guadamecis estudados, podem-se distinguir dois grupos distintos. O



Figura 2. Cobertura de mesa em cabedal adamascado, inventário n.º MNNMC 1218B(2).



Figura 3. Pormenor do guadamecil com o n.º de inventário MNAA 197 DIV.

primeiro que é constituído por cinco dos seis guadamecis estudados, todos os do MNAA e do MNMC, que apresenta padrões decorativos desenvolvidos nas oficinas de guadamecileiros dos Países Baixos a partir do século XVII. O segundo, formado apenas pelo guadamecil da Misericórdia de Alvito, que apresenta uma decoração consentânea com a praticada nos séculos XVI-XVII nas oficinas ibéricas, possivelmente espanholas, ou italianas [36, 39-40].

O estudo dos taninos foi efectuada através da análise de extractos de amostras de fibras dos atrás referidos

cabedais decorativos. A recolha das fibras foi realizada com lâmina de bisturi no lado do carnez (camada reticular da pele), em locais visualmente em bom estado (fibras coesas) e sem contaminação de outros materiais (adesivos, materiais colorantes, metais). Recolheram-se pelo menos duas amostras de cada cabedal com 10 mg de fibras. Estas foram seguidamente finamente desagregadas e sujeitas ao processo de extracção.

A extracção dos taninos das fibras dos cabedais foi efectuada em pequenos frascos de vidro com tampa, numa mistura de água e acetona (1/1, v/v), utilizando 10 mg de fibras/ml, sob agitação contínua durante 48 h à temperatura ambiente. Os extractos obtidos foram filtrados, mantidos protegidos da luz e congelados até se proceder à sua análise.

Taninos de referência

Catorze diferentes materiais taninosos usados na curtimenta de peles, tradicionais e comerciais, representativos das várias classes químicas dos taninos, foram também estudados por ATR-FTIR.

Em laboratório foram preparados seis extractos aquosos de materiais vegetais tradicionalmente usados na curtimenta de peles na Europa. A saber: três com cascas de diferentes espécies de carvalhos (*Quercus robur*, *Q. pyrenaica*, *Q. suber*), um preparado com folhas de sumagre (*Rhus coriaria*), um com folhas de murta (*Myrtus communis*) e um com galhas de *Quercus robur*.



Figura 4. Painel com fragmentos de guadamecil, inventário n.º MNMC 11265.



Figura 5. Frontal de altar em guadamecil da Misericórdia de Alvito.

Todos esses materiais foram recolhidos em Portugal. A preparação dos extractos foi efectuada como descrito noutra sítio [28-29].

Os taninos comerciais analisados são extractos concentrados de materiais vegetais, disponibilizados sob a forma de pó, usados na curtimenta de peles pela actual indústria de curtumes: dois de mimosa, um de quebracho, um de castanheiro, um de valonado, um de sumagre e um de tara. Estes materiais foram fornecidos por dois centros tecnológicos de curtumes – o Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC, Alcanena, Portugal) e o Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK, Freiberg, Alemanha).

Foi ainda incluído neste conjunto de materiais taninosos de referência, o ácido tânico (Riedel-de-Haën), comercializado sob a forma de pó, conhecido por ser um extracto comercial constituído por taninos hidrolisáveis do tipo galhotaninos, existente por exemplo nas galhas dos *Q. infectoria* e nas folhas de *Rhus coriaria* [18, 41].

ATR-FTIR

Utilizou-se um espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier Nicolet 6700 equipado com um detector de DTGS e um acessório de ATR, *Smart Multi-Bounce Horizontal Attenuated Total Reflectance*, com cristal de ZnSe. A aquisição de espectros foi efectuada em triplicado, no infravermelho médio, entre 4000 e 700 cm^{-1} ,

com a acumulação de 512 varrimentos e uma resolução de 4 cm^{-1} .

Alíquotas com 10-20 μl dos extractos das amostras dos cabedais foram depositadas sobre o cristal de ZnSe, evaporadas à secura sob corrente de azoto, e o filme formado analisado por ATR-FTIR.

Os espectros foram traçados em modo de reflectância, em unidades Kubelka-Munk, e convertidos matematicamente em absorvância através do *software* Omnic 8.1. A análise subsequente dos espectros concentrou-se no intervalo compreendido entre 1800 e 700 cm^{-1} .

Resultados e discussão

Neste estudo foram analisados, por ATR-FTIR, 25 extractos de fibras recolhidas em nove cabedais decorativos europeus da Idade Moderna pertencentes a colecções portuguesas. Os principais dados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 2.

A partir dos espectros de ATR-FTIR dos taninos de referência, apesar da diversidade natural destes compostos polifenólicos, foi possível identificar bandas na região do infravermelho (IV) características dos taninos em geral e também bandas específicas dos taninos hidrolisáveis e dos taninos condensados, em particular, no intervalo de 1800 a 700 cm^{-1} , conforme já publicado anteriormente [24, 28,

Tabela 2

Principais bandas dos espectros de ATR-FTIR traçados a partir dos extractos das fibras dos cabedais decorativos estudados, no intervalo 1800-700 cm^{-1}

	N.º de inventário (n.º amostras)	Bandas no IV (cm^{-1})	Taninos identificados [24, 29]
Cabedais adamascados	MNMC 1218B(1) (2 amostras)	1702(s), 1611(vs), 1509(mw), 1445(s), 1357(vs), 1209(s), 1105(s), 1045(s), 921(w), 871(w), 758(w)	TH, Galhotaninos
	MNMC 1218B(2) (2 amostras)	1704(s), 1647 (sh), 1612(s), 1550(sh), 1508(w), 1448(m), 1349(s), 1211(vs), 1098(m), 1038(s), 874(w), 762(mw)	TH, Galhotaninos*
	MNMC 2554C (3 amostras)	1705(ms), 1646(s), 1616(vs), 1540(m), 1447(ms), 1351(vs), 1209(vs), 1097(m), 1041(s), 874(w), 764(mw)	TH, Galhotaninos*
Guadamecis	MNAA 197 DIV (2 amostras)	1643(vs), 1544(m), 1451(m), 1334(m), 1277(m), 1204(m), 1166(m), 1121(m), 1088(m), 773(w)	TC(?)*
	MNAA 728 DIV (3 amostras)	1644(vs), 1541(ms), 1452(m), 1411(m), 1335(m), 1243(m), 1198(sh), 1085(ms)	X*
	MNAA 732 DIV (3 amostras)	1643(vs), 1541(m), 1450(m), 1410(m), 1335(m), 1242(m), 1160(m), 1110(m)	X*
	MNMC 11264 (3 amostras)	1643(vs), 1557(ms), 1450(m), 1386(m), 1277(m), 1125(m), 1080(m)	X*
	MNMC 11265 (4 amostras)	1645(vs), 1536(sh), 1448(m), 1394(m), 1106(m)	X*
	Misericórdia Alvito (3 amostras)	1709(vs), 1647(s), 1612(vs), 1545(m), 1516(sh), 1448(s), 1348(vs), 1207(vs), 1096(m), 1040(s), 875(w), 760(mw)	TH, Galhotaninos*

TH = taninos hidrolisáveis; TC = taninos condensados; X = taninos não detectados.

* Estão presentes bandas características da proteína do colagénio tipo I (amida I: $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$, amida II: $\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$, amida III: $\approx 1240 \text{ cm}^{-1}$); vs- muito forte; s- forte; m- média; w- fraca; sh- ombro.

29]. Sumariamente, identificaram-se cinco bandas no IV comuns aos vários taninos estudados, que surgem nos seguintes intervalos: 1615-1606, 1518-1507, 1452-1446, 1211-1196 e 1043-1030 cm^{-1} . As bandas nos intervalos 1615-1606 e 1452-1446 cm^{-1} devem-se às vibrações de elongação ($\text{C}=\text{C}$) dos anéis aromáticos e a banda do intervalo 1518-1507 cm^{-1} às vibrações do esqueleto do anel aromático. Já a banda no intervalo 1211-1196 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de elongação da ligação C-OH dos grupos fenólicos e a banda no intervalo 1043-1030 cm^{-1} às vibrações de deformação no plano da ligação C-H dos anéis aromáticos. Os taninos hidrolisáveis apresentam ainda duas bandas características: uma no intervalo 1731-1704 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de elongação do grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), e outra no intervalo 1325-1317 cm^{-1} atribuível à elongação simétrica da ligação C-O da função éster. Os galhotaninos ainda possuem três bandas características nos intervalos 1088-1082, 872-870, 763-758 cm^{-1} . Quanto aos taninos condensados identificaram-se quatro bandas características: 1288-1282 cm^{-1} , atribuída à vibração de elongação simétrica da ligação C-O do anel de pirano da subunidade de catequina; 1162-1155 e 1116-1110 cm^{-1} , ambas atribuídas às vibrações de elongação assimétrica da ligação C-O do anel de pirano; e 976 cm^{-1} , atribuível às vibrações de deformação no plano da ligação C-H do anel aromático [21, 25, 29].

Com base nesta informação apresenta-se a discussão dos resultados obtidos no estudo das duas tipologias de cabedais decorativos.

Cabedais adamascados

Nos três cabedais adamascados estudados foram recolhidas, no total, sete amostras de fibras para serem analisadas por ATR-FTIR. Os principais dados obtidos nos espectros traçados estão resumidos na Tabela 2. Da sua análise verificou-se, em primeiro lugar, que todos apresentavam bandas na região do IV muito idênticas. Ao comparar estes espectros com os dos taninos de referência, para além da presença das bandas dos taninos, constatou-se a presença de bandas características dos taninos hidrolisáveis e, mais especificamente, de galhotaninos (Tabela 2). Como exemplo, refira-se que numa das amostras recolhidas do cabedal adamascado, MNMC 1218B(2), foram identificadas as cinco bandas características de taninos (1612, 1508, 1448, 1210 e 1038 cm^{-1}), uma de taninos hidrolisáveis (1704 cm^{-1}) e duas de galhotaninos (874 e 762 cm^{-1}) (Figura 6).

Esta informação permite concluir que os taninos usados na curtimenta dos cabedais das coberturas de mesa adamascadas, pertencentes ao MNMC, podem ter sido preparados quer com galhas, ou sumagre ou, ainda, murta. Sendo estes materiais tradicionais usados nas alcaçarias

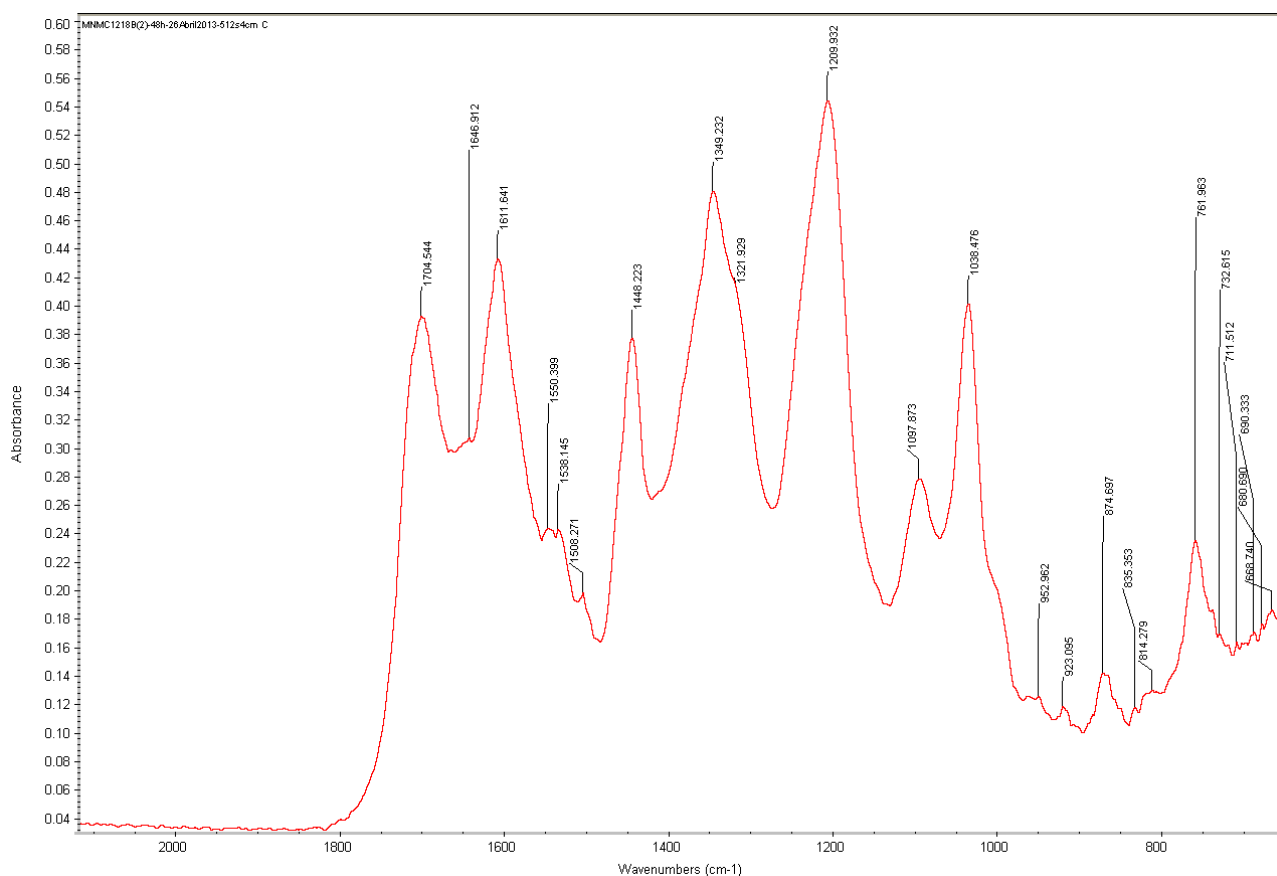


Figura 6. Pormenor do espectro de ATR-FTIR, no intervalo 2000-700 cm^{-1} , do extracto de uma das amostras de fibras do cabedal adamascado inventário n.º MNMC 1218B(2).

do Sul da Europa, é muito provável que os cabedais tenham sido preparados nessa região geográfica.

Outra informação que se pode retirar da maioria dos espectros traçados para os extractos das amostras de fibras dos cabedais adamascados é a presença de um ombro ou uma banda a $\approx 1647 \text{ cm}^{-1}$ e outra a $\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$ (Tabela 2 e Figuras 6 e 7). Estas bandas não são características dos taninos. Podem, no entanto, ser identificadas como duas das bandas que surgem na região do IV características da proteína de colagénio (tipo I – fibrilar), o principal constituinte da pele animal, que correspondem à amida I ($\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$) e amida II ($\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente [30-31, 42]. A presença destas bandas nos espectros não era expectável, pois o colagénio da pele, quando em bom estado, não é solubilizado na mistura de solventes (água e acetona) utilizada no processo de extracção dos taninos dos cabedais. Isto revela, pois, que as amostras de fibras de cabedais adamascados foram recolhidas em zonas que estão deterioradas quimicamente. Dos três mecanismos de alteração química conhecidos do colagénio da pele, a desnaturação, a oxidação e a hidrólise, é sobretudo este último que pode ser associado ao aparecimento das bandas das amidas I e II nos espectros de ATR-FTIR dos extractos dos cabedais adamascados. A hidrólise do colagénio envolve a destruição das ligações peptídicas entre os aminoácidos da proteína e, consequentemente, a

fragmentação das (micro)fibras de colagénio que podem ser extraídas em soluções aquosas [11, 32-33].

Guadamecis

No conjunto dos seis guadamecis estudados foram recolhidas, no total, 18 amostras de fibras de cabedais que proporcionaram os resultados obtidos nos espectros apresentados na Tabela 2.

Ao analisar esses dados distinguem-se duas situações: uma que corresponde ao conjunto dos cinco guadamecis do MNAA e MNMC e outra ao do guadamecil de Alvito.

Em relação ao primeiro conjunto, com excepção do guadamecil MNAA 197 DIV, verificou-se que os espectros de ATR-FTIR não revelaram informação sobre os taninos usados na curtimenta das peles. Os dados obtidos mostram que todos os extractos das fibras desse conjunto apresentam uma concentração elevada e predominante de material degradado da pele, ou seja, fragmentos de colagénio da pele que se degradou por hidrólise – o processo de alteração química da estrutura primária e secundária da proteína já mencionado atrás. Tal informação está expressa nas bandas da amida I e amida II, e em alguns casos da amida III ($\approx 1240 \text{ cm}^{-1}$), que todos apresentam (Tabela 2, Figura 8). Este facto demonstra o interesse da técnica de FTIR para detectar a

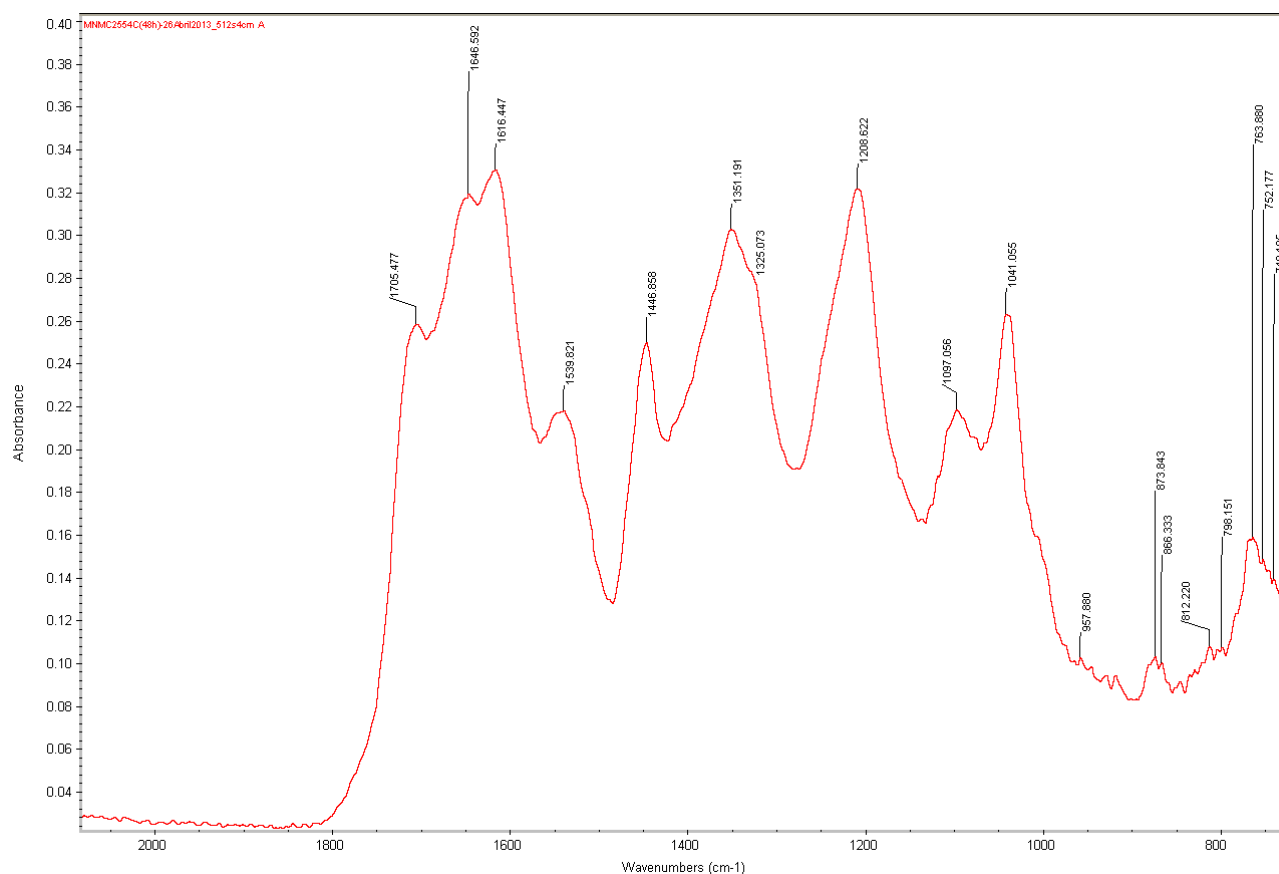


Figura 7. Pormenor do espectro de ATR-FTIR, no intervalo 2000-700 cm⁻¹, do extracto de uma das amostras de fibras do cabedal adamascado inventário n.º MNMC 2554C.

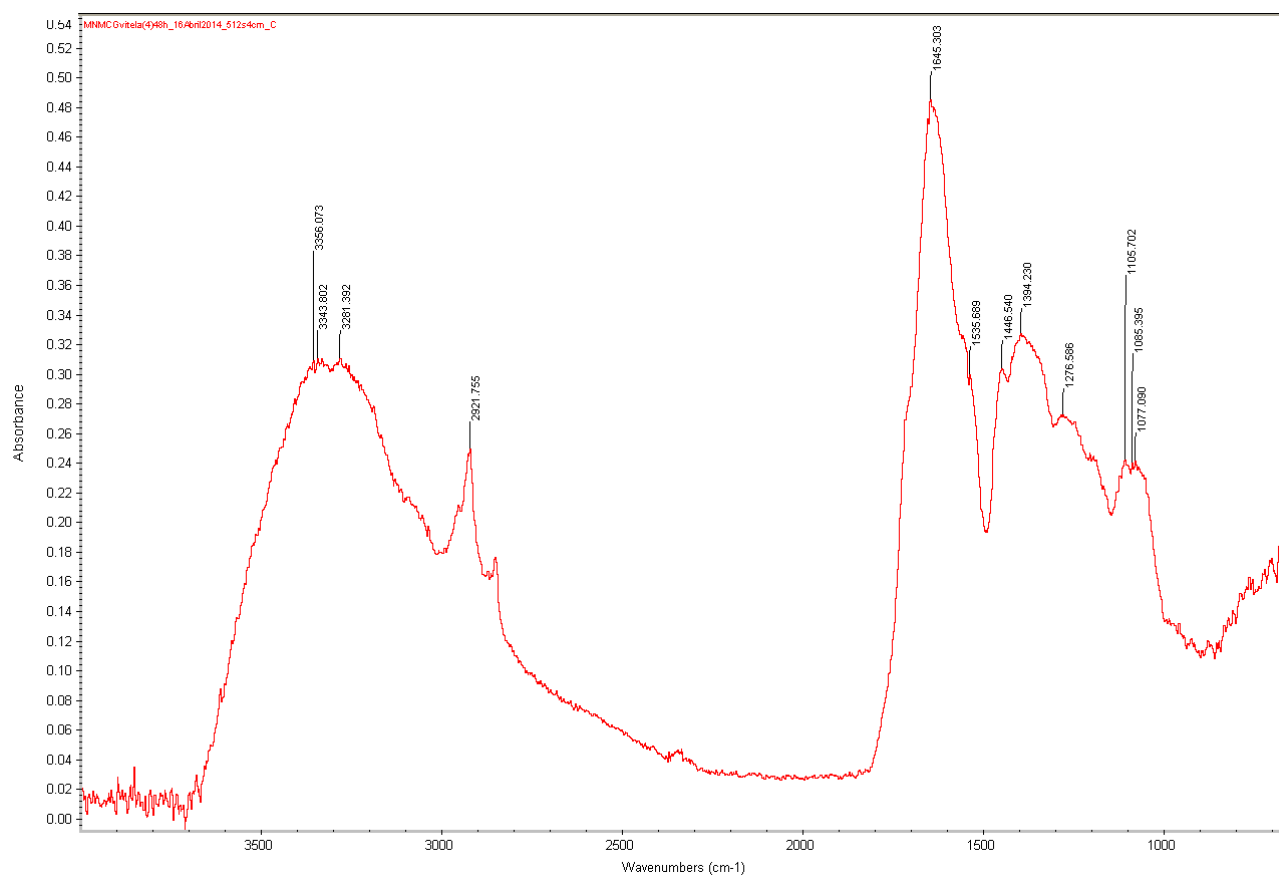


Figura 8. Espectro de ATR-FTIR do extracto de uma das amostras de fibras do guadamecil inventário n.º MNMC 11265.

deterioração química de cabedais históricos mesmo quando se encontram visualmente em bom estado.

Por esta razão, não foi possível caracterizar os taninos presentes nos guadamecis com os n.ºs de inventário MNAA 728 DIV, MNAA 732 DIV, MNMC 11264 e MNMC 11265 (Tabela 2).

Já os espectros de ATR-FTIR do guadamecil MNAA 197DIV, para além de apresentarem as bandas características do colagénio, exibem algumas bandas que podem ser atribuídas à presença de taninos condensados [24, 29]. São elas as bandas que surgem a 1277, 1166, 1121 cm^{-1} , as quais, ainda que com ligeiros desvios, estão muito próximas das bandas características dos taninos condensados usados como material de referência (Figura 9).

Quanto ao guadamecil da Misericórdia de Alvito (Figura 5), foram recolhidas três amostras e foram traçados espectros dos extractos preparados a partir delas (Tabela 2). Da comparação com os taninos de referência, constatou-se que as bandas principais presentes nos espectros correspondem às bandas características dos taninos hidrolisáveis, em particular às de galhotaninos (Figura 10).

Esta informação permite concluir que o material taninoso empregue na curtimenta dos cabedais usados na produção do frontal de guadamecil foram as fontes vegetais tradicionais de galhotaninos – as galhas, as

folhas de sumagre ou de murta. Os cabedais deste frontal de guadamecil foram muito provavelmente preparados na região geográfica de origem dessas plantas, o Sul da Europa.

Nos espectros das amostras recolhidas no frontal de guadamecil identificaram-se também as duas bandas da amida I e amida II do colagénio (Figura 10). As áreas de recolha de fibras analisadas apresentam por isso deterioração química do colagénio da pele animal, embora em menor grau que nos restantes guadamecis.

Conclusões

Os cabedais decorativos europeus do período da Idade Moderna pertencentes a colecções portuguesas são bens culturais muito pouco estudados, apesar da sua importância no passado.

Neste artigo é apresentada a caracterização química por ATR-FTIR dos taninos usados na produção de duas tipologias de cabedais decorativos dos séculos XVII e XVIII, os cabedais adamascados e os guadamecis, bens usados na ornamentação de espaços de casas nobres e abastadas e que foram produzidos com peles curtidas com taninos vegetais.

Considerando que os taninos usados na curtimenta de peles têm um papel determinante tanto nas propriedades

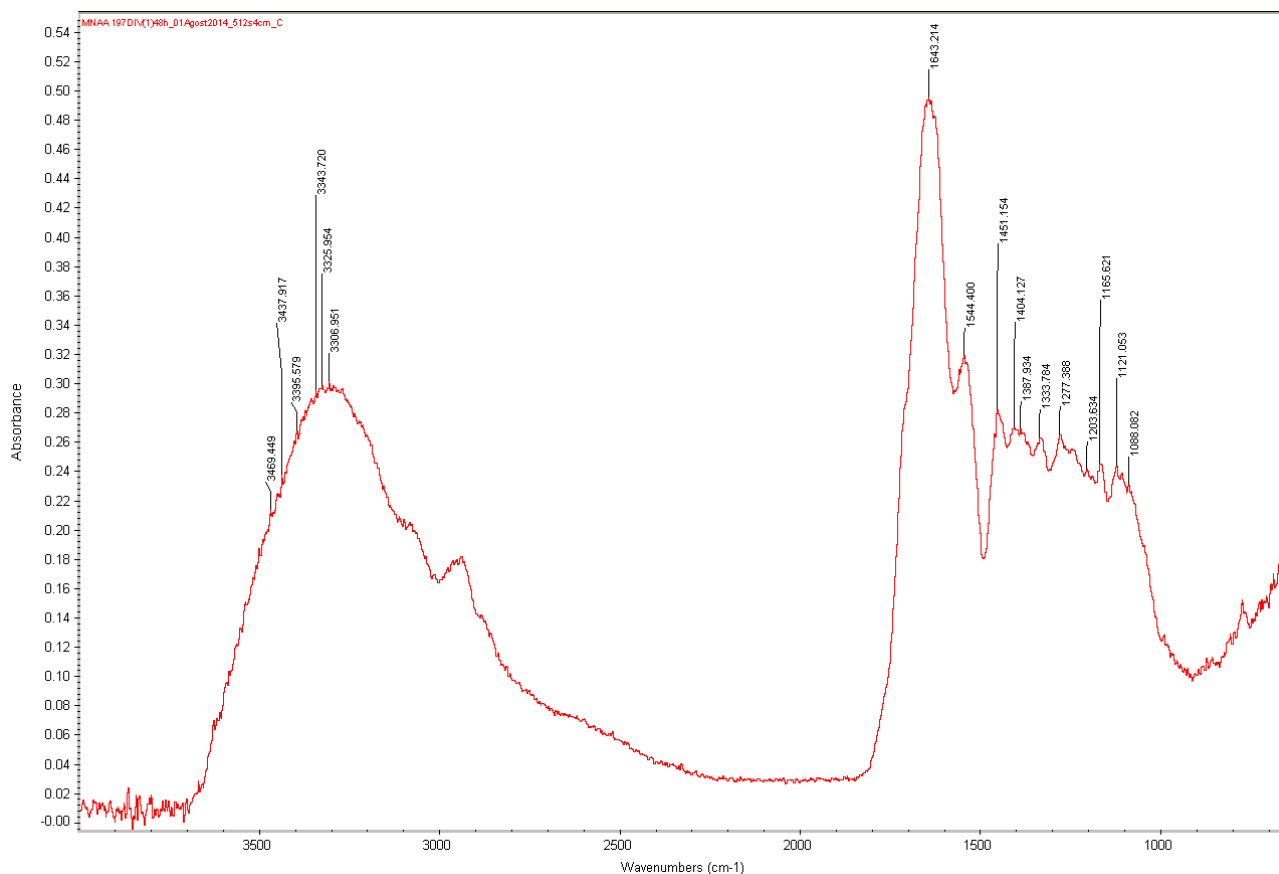


Figura 9. Espectro de ATR-FTIR do extracto de uma das amostras de fibras do guadamecil inventário n.º MNAA 197 DIV.

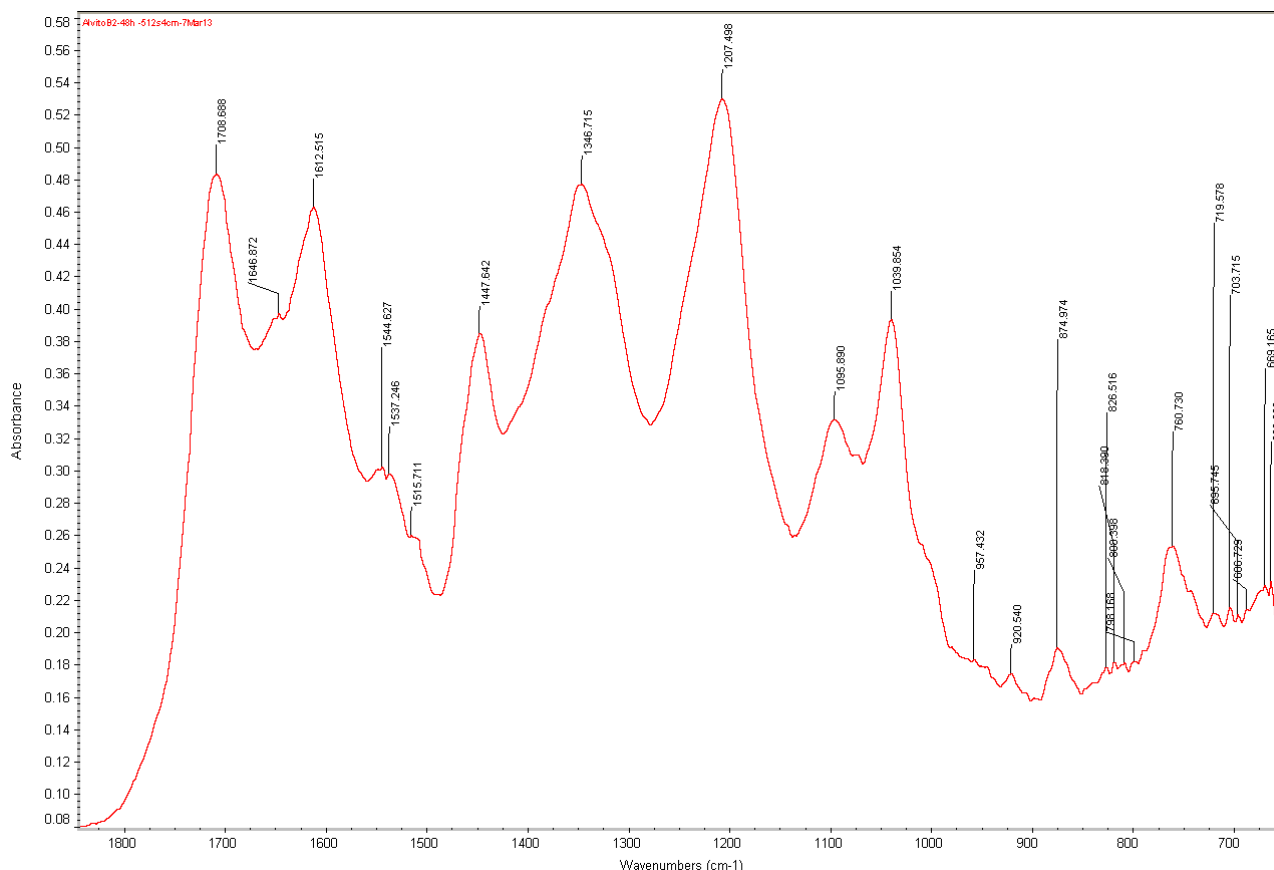


Figura 10. Pormenor do espectro de ATR-FTIR, no intervalo 1900-700 cm^{-1} , do extracto de uma das amostras de fibras do frontal de altar da Igreja da Misericórdia de Alvito.

como na estabilidade desses cabedais, foram recolhidas amostras de fibras dos cabedais e procedeu-se à extracção dos taninos para análise por ATR-FTIR e, quando presentes, foi possível determinar a família química e possíveis fontes vegetais desses materiais taninosos.

Paralelamente, os espectros de ATR-FTIR revelaram a presença de material proteico nos extractos, indicador da existência de deterioração química do colagénio da pele e, consequentemente, dos cabedais.

A informação recolhida neste estudo permitiu não só compreender a composição e a tecnologia associada a alguns dos cabedais históricos analisados, como também detectar a sua deterioração, dados fundamentais para uma correcta avaliação do seu estado de conservação.

Agradecimentos

São devidos agradecimentos a todas as instituições que generosamente contribuíram com amostras (CTIC, FILK), ou autorizaram a sua recolha (MNAA, MNMC, Misericórdia do Alvito), tornando assim possível o trabalho apresentado neste artigo. Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal (UID/MULTI/00612/2013). O estudo apresentado está integrado num projecto de doutoramento de Lina Falcão financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) com a bolsa individual SFRH/BD/62704/2009, a qual se agradece.

ORCID

Lina Falcão

<http://orcid.org/0000-0003-1981-6643>

Fernando António Baptista Pereira

<http://orcid.org/0000-0001-9308-7915>

Maria Eduarda Araújo

<http://orcid.org/0000-0002-9876-9015>

Referências

- 1 Calnan, C.; Paris, M., 'Scorched or damask leather', in *The Conservation of Gilt Leather*, ed. T. Sturge, ICOM-CC Working Group Leather and Related Materials (2007) 6-11.
- 2 Waterer, J., *Spanish Leather: A History of its use from 800 to 1800 for Mural Hangings, Screens, Upholstery, Altar Frontals, Ecclesiastical Vestments, Footwear, Gloves Pouches and Caskets*, Faber and Faber, London (1971).
- 3 Alarcão, A.; Alarcão, C.; Falcão, L.; Gomes, V.; Redol, P., *Conservar é Conhecer*, Museu Nacional de Machado de Castro, Coimbra (2005).
- 4 Covington, A. D., *Tanning Chemistry: The Science of Leather*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2009).
- 5 Thomson, R., 'Skin, leather and tanning: some definitions', in *Leather Tanneries: The Archaeological Evidence*, ed. R. Thomson & Q. Mould, Archetype Publications – Archaeological Leather Group, London (2011) 3-7.
- 6 Clarkson, L. A., 'Developments in tanning methods during the Post-Medieval Period (1500-1850)', in *Leather*

- Manufacture through the Ages*, ed. R. Thomson & J. A. Beswick, Northampton (1983) 11-21.
- 7 Thomson, R., 'Leather', in *Conservation Science: Heritage Materials*, ed. E. May & M. Jones, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2006) 92-120, <https://doi.org/10.1039/9781847557629-00092>.
 - 8 Posthuma de Boer, M.; Koldeweij, E.; Groves, R. M., *Gilt Leather Artefacts: White Paper on Material Characterization and Improved Conservation Strategies within NICAS*, Delft University of Technology, Amsterdam (2016), <http://resolver.tudelft.nl/uuid:a8995b13-8ba3-4c97-9441-558b5b46be40> (acesso em 2017-04-25).
 - 9 Reed, R., *Ancient Skins, Parchments and Leathers*, Seminar Press, London; New York (1972).
 - 10 Van Driel-Murray, C., 'Tanning and leather', in *The Oxford Handbook of Engineering and Technology in the Classical World*, ed. J. P. Oleson, Oxford University Press, New York (2009) 483-495, <https://doi.org/10.1093/oxford-hb/9780199734856.013.0020>.
 - 11 Chahine, C., *Cuir et Parchemin ou la Métamorphose de la Peau*, CNRS Éditions, Paris (2013).
 - 12 Jorge, F. C.; Brito, P.; Pepino, L.; Portugal, A.; Gil, H.; Costa, R. P., 'Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão', *Silva Lusitana* **9** (2001) 225-236.
 - 13 Sharphouse, J. H., *Leather Technician's Handbook*, Leather Producers' Association, Northampton (1995).
 - 14 Hilbert, F. L., 'Tanning materials (vegetable)', in *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 13, ed. R. E. Kirk & D. Othmer, The Interscience Encyclopedia, New York (1954) 578-586.
 - 15 Waterer, J. H., *Leather Craftsmanship*, G. Bell and Sons, London (1968).
 - 16 Azéma, J.-P., *Moulins du Cuir et de la Peau: Moulins a Tan et à Chamoiser en France*, Éditions Creer, Nonette (2004).
 - 17 Quideau, S.; Deffieux, D.; Douat-Casassus, C.; Pouységu, L., 'Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis', *Angewandte Chemie* **50**(3) (2011) 586-621, <https://doi.org/10.1002/anie.201000044>.
 - 18 Hagerman, A. E., 'The tannin handbook', Miami University, Oxford, <http://chemistry.muohio.edu/hagerman> (acesso em 2017-01-08).
 - 19 Haslam, E., *Plant Polyphenols: Vegetable Tannins Revisited*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
 - 20 Stuart, B. H., *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons, Chichester (2007).
 - 21 Ricci, A.; Olejar, K. J.; Parpinello, G. P.; Kilmartin, P. A.; Versari, A., 'Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins', *Applied Spectroscopy Reviews* **50** (2015) 407-442, <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.1000461>.
 - 22 Fernández, K.; Agosin, E., 'Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier transform mid-infrared spectrometry', *Journal of Agricultural Food Chemistry* **55** (2007) 7294-7300, <https://doi.org/10.1021/jf071193d>.
 - 23 Laghi, L.; Parpinello, G. P.; Del Rio, D.; Calani, L.; Mattioli, A. U.; Versari, A., 'Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach', *Food Chemistry* **121**(3) (2010) 783-788, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.002>.
 - 24 Nakagawa, K.; Sugita, M., 'Spectroscopic characterization and molecular weight of vegetable tannins', *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **83**(5) (1999) 261-264.
 - 25 Tondi, G.; Petutschnigg, A., 'Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts', *Industrial Crops and Products* **65** (2015) 422-428, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.005>.
 - 26 Trommer, B., *Archäologisches Leder: Herkunft, Gerbstoffe, Technologien, Alterungs- und Abbauverhalten*, VDM Publishing, Saarbrücken (2008).
 - 27 Giurginca, M.; Badea, N.; Miu, L.; Meghea, A., 'Spectral technics for identifying tanning agents in the heritage leather items', *Revista de Chimie* **58**(9) (2007) 923-927.
 - 28 Falcão, L.; Araújo, M. E. M., 'Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests', *Journal of Cultural Heritage* **14**(6) (2013) 499-508, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.003>.
 - 29 Falcão, L.; Araújo, M. E. M., 'Application of ATR-FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers: The case study of the upholstery from the 19th century Portuguese royal train', *Vibrational Spectroscopy* **74** (2014) 98-103, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.08.001>.
 - 30 Bicchieri, M.; Monti, M.; Piantanida, G.; Pinzaric, F.; Sodo, A., 'Non-destructive spectroscopic characterization of parchment documents', *Vibrational Spectroscopy* **55**(2) (2011) 267-272, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.12.006>.
 - 31 Derrick, M. R.; Stulik, D. C.; Landry, J. M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1999).
 - 32 Larsen, R., 'The chemical degradation of leather', *Chimia* **62**(11) (2008) 899-902, <https://doi.org/10.2533/chimia.2008.899>.
 - 33 Florian, M.-L., *Protein Facts: Fibrous Proteins in Cultural Artifacts*, Archetype Publications, London (2008).
 - 34 Córdoba de la Llave, R., 'Cuatro textos sobre literatura técnica medieval sobre el trabajo del cuero', *Meridies: Revista de Historia Medieval* **5-6** (2002) 171-204.
 - 35 Edwards, C., *Encyclopedia of Furnishing Textiles, Floorcoverings and Home Furnishing Practices, 1200-1950*, Lund Humphries, Aldershot, Burlington (2007).
 - 36 Koldeweij, E., 'The history of gilt leather', in *Bedeutende Goldledertapeten 1550-1900 – Important Gilt Leather Wall-hangings 1550-1900*, Kunsthandel Glass, Essen (1998) 18-23.
 - 37 Fournet, J.-P., 'Tentures et décors en cuir coré du XVIe au XVIIIe', *L'Objet d'Art* **413** (2006) 62-78.
 - 38 Pereira, F., 'O comércio de "couro dourado"/guadameci entre Córdoba e Lisboa: um contrato de venda de 1525', *Medievalista* **13** (2013), <http://www2.fcsh.unl.pt/iem/medievalista/MEDIEVALISTA13/pereira1304.html> (acesso em 2017-04-25).
 - 39 *L'Art en la Pell. Cordovans i Guadamassils de la Col·lecció Colomer Munmany*, Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura, Vich (1992).
 - 40 Nimmo, M.; Paris, M.; Rissotto, L., *Cuoio Dorato e Dipinto. Schedatura di Manufatti. Repertorio dei Punzoni*, Istituto Centrale per il Restauro, Roma (2008).
 - 41 Zalacain, A.; Prodanov, M.; Carmona, M.; Alonso, G. L., 'Optimisation of extraction and identification of gallotannins from sumac leaves', *Biosystems Engineering* **84**(2) (2003) 211-216, [https://doi.org/10.1016/S1537-5110\(02\)00246-5](https://doi.org/10.1016/S1537-5110(02)00246-5).
 - 42 Gonzalez, L.; Wess, T., 'Use of attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy to measure collagen degradation in historical parchments', *Applied Spectroscopy* **62**(10) (2008) 1108-1114, <https://doi.org/10.1366/000370208786049196>.

Recebido: 2017-1-11

Revisto: 2017-4-3

Aceite: 2017-4-25

Online: 2017-5-7



Licenciado sob uma Licença Creative Commons
Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.
Para ver uma cópia desta licença, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt>.