

HISTÓRIA BREVE DOS PIGMENTOS: 5 – DA PINTURA DO RENASCIMENTO (2.^a PARTE)

João M. Peixoto Cabral

Instituto Superior Técnico
peixotocabral@sapo.pt

Na continuação do artigo iniciado no último número do QUÍMICA, em que por limitações de espaço se discutiram apenas os pigmentos vermelhos, apresentam-se agora os pigmentos amarelos, verdes, azuis, brancos e negros, focando a atenção principalmente nos surgidos nos séculos XV e XVI.

2.2 PIGMENTOS AMARELOS

O pigmento amarelo opaco mais usado pelos pintores renascentistas foi o amarelo-de-chumbo-estanho que, como referimos num trabalho anterior [1], podia obter-se por dois processos ligeiramente diferentes que davam origem a produtos distintos do ponto de vista estrutural, designados habitualmente por «de tipo-I» e «de tipo-II». O de tipo-II – um produto de composição mal definida, porventura $Pb_2Sn_{1-x}Si_xO_3$ ($x \approx 1/4$), cuja produção estaria associada à indústria vidreira – é o mais antigo, tendo sido detectado sobretudo em pinturas italianas do século XIV. O de tipo-I – de composição Pb_2SnO_4 , ligado talvez à vidragem de cerâmicas – parece ter sido desenvolvido no Norte da Europa em princípios do século XV e, por ser mais fácil de preparar que o de tipo-II, depressa o destronou de modo que, em meados do século XV, só ele continuou a ser utilizado [2]. Outros amarelos opacos usados no Renascimento foram o auripigmento (As_2S_3) e o massicote (PbO).

Durante este período as lacas amarelas transparentes foram também muito populares, as quais, segundo receitas conhecidas, eram preparadas utilizando corantes extraídos de várias plantas, nomeadamente, o lírio-dos-tintureiros, a giesta e o espinheiro.

De acordo com Eastlake [3] e Laurie [4], no século XV, um novo pigmento amarelo – a goma-guta – teria começado a ser aplicado na iluminura europeia, o qual, segundo Church [5], teria sido igualmente usado na pintura a óleo pelos primitivos flamengos. Não encontramos porém nenhuma prova justificativa de tais afirmações, sendo mais provável, como veremos a seguir, que só tenha surgido na Europa no século XVII.

2.2.1 GOMA-GUTA

A goma-guta é um pigmento produzido a partir do suco resinoso extraído de diversas árvores do género *Garcinia*,

sobretudo das espécies *Garcinia hanburyi* e *Garcinia morella* nativas do Camboja e Índia, respectivamente, sendo constituído em geral por cerca de 70-80 % de resina, solúvel em solventes orgânicos, a qual lhe dá a cor amarela, e cerca de 15-25 % de goma incolor, solúvel em água. A porção resinosa apresenta uma composição química complexa, envolvendo vários compostos intimamente relacionados, tendo por base o esqueleto estrutural da hidroxantona, cujos principais constituintes são os ácidos gambógico e morélico em proporções variáveis dependendo da espécie de *Garcinia* [6]. A porção gomosa é essencialmente formada por hidratos de carbono.

Não se sabe bem quando é que a goma-guta começou a ser usada como pigmento. Alguns estudos técnicos de obras de arte do Oriente, realizados por investigadores japoneses, apontam para o século VIII [6] mas, tal como acontece nos estudos relativos à pintura ocidental, isso é duvidoso, dada a incerteza dos resultados das análises efectuadas. O certo é que, quando em 1615 a Companhia das Índias Orientais – formada por comerciantes de Londres no princípio do século XVII – a importou da Índia, ela foi considerada como se fosse uma novidade [7]. Note-se, além disso, que não foi mencionada no tratado de Hilliard [8], escrito por volta de 1600, nem no de Norgate [9], de 1621-26, mas já o foi num manuscrito do famoso médico e químico Théodore Turquet de Mayerne [10], redigido entre 1620 e 1640, onde é recomendada para aguarela, e na segunda edição dos *Mysteryes of Nature and Art* de John Bate [11], publicada em 1635, onde é referida como pigmento para pintura a óleo.

Do ponto de vista químico, há que realçar que a goma-guta foi a substância que Jean Perrin empregou para preparar as emulsões usadas nos seus estudos do movimento browniano, com as quais conseguiu obter em 1909, pela primeira vez, evidências experimentais sobre a realidade molecular¹.

¹ J. Perrin, *Annales de Chimie et de Physique*, 8^e série, t. XVIII, septembre 1909, p.1-114. Este trabalho constituiu uma das obras fundamentais justificativas do Prémio Nobel de Química que lhe foi concedido em 1926.

* Professor Catedrático Convidado Jubilado

2.3 PIGMENTOS VERDES

Além da malaquite natural $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, das terras verdes e do verdigris [acetatos de cobre de diferentes composições químicas], conhecidos na Antiguidade, novos pigmentos verdes foram usados no Renascimento, designadamente, o resinato de cobre, que terá surgido em finais do século XIV, a malaquite artificial, cuja data de aparecimento é incerta, e, menos frequentemente, alguns sulfatos básicos de cobre sintéticos e naturais, em particular os minerais brochantite e posnjakite.

Por vezes, eram os próprios pintores que faziam os verdes misturando pigmentos azuis com pigmentos amarelos e brancos como, por exemplo, Leonardo da Vinci que, de acordo com as suas notas sobre misturas, empregava azurite, laca amarela e branco-de-chumbo. É de assinalar, contudo, que nos séculos XV e XVI esta prática teria sido menos frequente do que no século XIV.

2.3.1 RESINATO DE COBRE

O resinato de cobre é um pigmento transparente de composição indefinida, irrepresentável por uma fórmula química, que se obtém adicionando verdigris a certas resinas naturais ou seus derivados como por exemplo a resina do pinheiro e a aguarrás. Trata-se, pois, duma mistura de sais de cobre com ácidos carboxílicos das resinas, de cuja preparação são conhecidas algumas receitas, duas das quais – uma descrita por Birelli em 1601, e uma outra por Théodore Turquet de Mayerne em 1620, – se acham num artigo de revisão da autoria de Kühn [12].

Foi Laurie [4], ao investigar os pigmentos usados em iluminuras dos séculos VIII a XIV, recorrendo ao microscópio óptico e a testes microquímicos, quem sugeriu pela primeira vez que um dos pigmentos verdes transparentes aí observados fosse o resinato de cobre. Mais tarde Flieder [13], servindo-se das mesmas técnicas de análise, detectou igualmente pigmentos verdes semelhantes àquele em iluminuras dos séculos X a XV, mas fez notar que tais pigmentos se poderiam ter formado no decurso do tempo em resultado de reacções do verdigris com o meio proteico ou com as proteínas do próprio pergaminho. Nenhuma evidência, porém, foi obtida que provasse claramente o uso do resinato de cobre na iluminura da Idade Média.

Por outro lado, Coremans e colaboradores do *Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA)* de Bruxelas, em investigações sobre as técnicas usadas pelos pintores flamengos do século XV com auxílio também do microscópio óptico e de testes microquímicos, observaram na folhagem e em certas roupas representadas a presença de um pigmento verde transparente, possuindo cobre, o qual por vezes se apresentava à superfície acastanhado. Admitiram então que seria o resinato de cobre [14-19]. Posteriormente, alguns investigadores da *National Gallery* de Londres, baseando-se em exames idênticos a certos pigmentos verdes em pinturas flamengas e italianas dos séculos XV e XVI, chegaram à mesma conclusão, embora, tal como os seus

colegas do *IRPA*, não tivessem obtido provas inteiramente convincentes excepto no que toca à presença de cobre [12]. Só nos anos oitenta do século XX, quando foi possível recorrer a métodos cromatográficos em conjugação com a espectrometria de massa [20], é que estes investigadores conseguiram identificá-lo devidamente, como aconteceu por exemplo nos exames aos quadros *São João Batista Pregando*, de Rafael, *A Incredulidade de São Tomaz*, de Cima da Conegliano, e as *Alegorias do Amor II (O Desdém)* (Figura 6) e *IV (A Feliz União)*, de Veronese [21-23]. Veio mais tarde a ser detectado noutros quadros de pintores famosos como Giovanni Bellini, Gerard David e Tintoretto.



Figura 6 – PAOLO VERONESE, *Alegoria do Amor II (O Desdém)*. Óleo sobre tela (c.1575). 188 x 188 cm. *National Gallery* (No.1324), Londres

O resinato de cobre parece ter tido o seu período áureo entre o último quartel do século XV e o final do século XVI mas, a partir daí, começou a cair rapidamente em desuso devido ao facto de por vezes desbotar e ao fim de algum tempo se tornar acastanhado.

2.3.2 MALAQUITE ARTIFICIAL

Este pigmento é um carbonato básico de cobre de composição química aproximadamente igual à da malaquite natural $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, que se distingue dela ao microscópio pela forma esférica das partículas, indiciadora de que a sua origem é artificial. Os Ingleses chamam-lhe *green verditer* ou *green bice*, sendo o nome *verditer* derivado provavelmente do francês *verd de terre* [7, 24]. Tal designação é, pois, um pleonasma que se justifica pelo facto de os Ingleses terem dado o mesmo nome a um pigmento azul artificial – *blue verditer* ou *blue bice* – que é também um carbonato básico de cobre mas de composição química semelhante à da azurite $[\text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$. Segundo Harley [7], o pigmento verde seria o mais antigo, não só porque o seu nome deriva das palavras francesas antes referidas mas também porque se encontra numa lista de preços datada de finais do século XVI assim como no tratado de Hilliard atrás mencionado, mas não o pigmento azul; e ambos já são referidos no tratado de Norgate, que veio a lume duas décadas depois.

Conforme Ball [25] sublinhou, quer o pigmento verde quer o pigmento azul são formados pelos mesmos componentes – iões cobre, iões carbonato e iões hidróxido – mas em diferentes proporções: duas vezes menos iões carbonato do que hidróxido, no caso do verde; iguais quantidades de iões carbonato e hidróxido, no caso do azul. E basta uma pequena variação da proporção carbonato/hidróxido para que a cor se altere, ficando tanto mais verde quanto menor for essa proporção.

Segundo informações recolhidas por Théodore Turquet de Mayerne [10], o pigmento verde teria sido descoberto casualmente por alguém associado aos trabalhos de refinação da prata², o qual, ao deitar por acaso o líquido produzido durante a refinação (solução de nitrato de cobre) sobre um monte de cré (carbonato de cálcio), se deu conta que este se tornara verde. Desde então o pigmento verde passou a ser um subproduto dessa indústria, cujo processo de preparação consistia simplesmente em introduzir a solução de nitrato de cobre numa tina com cré, a qual ao reagir com o carbonato dava origem ao carbonato básico de cobre. Curiosamente, porém, este processo era inconstante e difícil de controlar, conduzindo umas vezes ao pigmento verde e outras vezes ao pigmento azul, o que constituiu um mistério durante bastante tempo, mistério que Robert Boyle [26] e Christopher Merret [27] procuraram decifrar mas sem grande êxito. Só em finais do século XIX é que Pelletier conseguiu desenvolver um processo que permitia produzir ambas as variedades de modo reproduzível. Verificou-se, afinal, que a referida inconstância era devida sobretudo a alterações da temperatura ambiente: em tempo quente, obtinha-se o pigmento verde e, em tempo frio, o azul [28].

A malaquite artificial tem sido identificada em diversas obras italianas do *quattrocento*, nomeadamente, pinturas de Sassetta, Ucello, Bellini, Tura e Cossa, todas elas em *têmpera de ovo* [29]. Foi também encontrada em obras russas do princípio do século XVI, seja em pinturas murais [30] seja em iluminuras [31].

2.3.3 POSNJAKITE E BROCHANTITE

A primeira publicação onde se refere o uso de sulfato de cobre na pintura renascentista diz respeito a um conjunto de cartas de jogar³ magnificamente pintadas (Figura 7), da-

tado de 1430, que faz parte das colecções do *Landesmuseum Württemberg* [32]. A sua identificação nestas pinturas foi feita recorrendo à difracção de raios X. Curiosamente, os autores do artigo mencionam o facto de na altura da correcção de provas terem sido informados por van Asperen de Boer de que um pigmento semelhante já tinha sido identificado no tríptico *O Último Julgamento* de Lucas van Leyden.



Figura 7 – Três cartas do *Baralho de Estugarda*, *Landesmuseum Württemberg*, Estugarda

Mais tarde, Naumova e colaboradores [30], em análises igualmente efectuadas por difracção de raios X a pigmentos usados nas pinturas murais de Dionísio datadas do início do século XVI, que se encontram na catedral da Natividade da Virgem no mosteiro de Ferapontov a Norte da Rússia, revelaram a presença de posnjakite [$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] quer natural quer sintética.

Por outro lado, Grenberg e colaboradores identificaram o mesmo pigmento na pintura a óleo *A Sagrada Família* de Bronzino, de meados do século XVI, conservada no Museu Pushkin de Moscovo, desta vez em associação com uma pequena quantidade de malaquite [33]. Como não se conhecem na natureza depósitos associados de malaquite e posnjakite, é muito provável que o pintor tivesse usado uma mistura dos dois minerais na proporção ajustada à cor pretendida. Por seu turno, Naumova e colaboradores [31] identificaram a posnjakite natural em miniaturas italianas do século XVI.

A posnjakite tem sido ainda identificada em manuscritos iluminados dos séculos XV e XVI recorrendo a técnicas de análise não-destrutiva, como a micro espectroscopia Raman que permite fazer exames *in situ* [34]. Por sua vez, Melo e colaboradores, lançando mão desta mesma técnica, revelaram a presença de brochantite [$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$] em iluminuras de alguns livros de horas franceses da colecção do Palácio Nacional de Mafra, datados do início do século XV [35].

2.4 PIGMENTOS AZUIS

Os pigmentos azuis mais usados na pintura renascentista foram a azurite [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], o azul-ultramarino [$(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$] e o índigo [$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$], naturais, já conhecidos antes. Em meados do século XV surgiu um novo pigmento (o azul-de-esmalte), artificial, que foi muito utilizado sobretudo a partir do início do sécu-

² O processo de refinação da prata consistia essencialmente em mergulhar placas de cobre impuro num vaso com ácido nítrico: o cobre dissolvia-se e a prata contida no cobre acabava por precipitar, depositando-se no fundo do vaso sob a forma duma massa negra.

³ Conhecidas pelo nome de *Stuttgarter Kartenspiel*, estas cartas, com o tamanho de 19 x 12 cm e a espessura média de 0.1 mm, são feitas de cartão constituído por seis folhas de papel, coladas umas às outras, cuja marca de água permitiu datá-las com bastante rigor. O seu lado frontal foi revestido com uma camada branca de carbonato de cálcio, a qual foi depois aplanada e alisada, mas não o reverso que foi pintado directamente com vermelho de chumbo e vermelhão. O desenho preparatório para alguns detalhes foi feito usando tinta negra e para as figuras gravando os contornos na preparação. Toda a superfície frontal foi depois dourada e foi sobre a douradura que o artista aplicou as cores e alguns ornamentos metálicos.

lo XVI. Em finais deste mesmo século apareceu um outro pigmento artificial, a que os Ingleses deram o nome de *blue verditer* ou *blue bice*, referido na alínea precedente, o qual em Portugal foi designado por cinzas-azuis ou simplesmente cinzas⁴, nome derivado do francês *cendres bleues*.

Como dissemos na introdução do artigo, com o desenvolvimento da pintura a óleo o ultramarino começou a ser misturado com o branco-de-chumbo, a fim de compensar o seu escurecimento pelo óleo, o qual não se verifica na pintura a têmpera. Esta adulteração acabou por desprovê-lo do carácter sagrado que havia tido durante a Idade Média. Por outro lado, a circunstância de ser muito caro – mais do que o ouro – levou a que fosse muitas vezes substituído pela azurite nas camadas inferiores, como aconteceu, por exemplo, no manto azul da Virgem representada no painel *A Virgem e o Menino* de Perugino [37].

Por sua vez a azurite, apesar de ser mais barata que o ultramarino, era também bastante cara e, por isso, era às vezes substituída pelo índigo nas camadas inferiores.

2.4.1 AZUL-DE-ESMALTE

O azul-de-esmalte é um vidro potássico com uma pequena percentagem de cobalto, moído, que por ser transparente apresenta um baixo poder de cobrimento, implicando que o tamanho das partículas não seja demasiado pequeno, isto é, que a moagem se faça de modo grosseiro. Curiosamente, foi ao procurar identificar a substância responsável pela cor azul num vidro deste tipo que, por volta de 1735, o químico sueco Georg Brandt descobriu o cobalto.

De acordo com Mühlethaler e Thissen [38], a pintura de cavalete mais antiga onde este pigmento foi detectado (misturado com azurite e azul-ultramarino) é *A Deposição no Túmulo*, de Dieric Bouts, conservada na *National Gallery* em Londres [39], que data de meados do século XV (Figura 8). Já foi também encontrado em pinturas murais, as mais antigas das quais se encontram na antiga igreja «Santo Salvador em Chora» (hoje Museu de Kariye), próximo de Istambul, remontando aos séculos XI-XIV. A circunstância de nunca ter sido detectado em obras anteriores ao século XI é algo surpreendente, dado que existem testemunhos claros de que no II milénio a. C. os egípcios já fabricavam vidros azuis coloridos com cobalto [40].

A história do fabrico destes vidros e a da exploração do cobalto, na Europa, são mal conhecidas no que diz respeito às suas fases iniciais. Contudo, atendendo à indicação de Antonio de Pisa, inserida no seu tratado de pintura sobre vidro [41], do fim do século XIV, de que o vidro azul se fazia com *chafarone* proveniente da Alemanha, admite-se que nessa época tanto o fabrico dos referidos vidros como a mencionada exploração já estariam a funcionar. *Chafarone* é o produto a que os alemães chamavam *zaffer* ou *zaffera*,

obtido a partir da esmaltina⁵, um arsenieto de cobalto, ferro e níquel explorado em Schneeberg, na Saxónia. O processo da sua produção só veio a ser divulgado no século XVII, por Kunckel [27], consistindo resumidamente no seguinte: 1) a esmaltina era ustulada num forno de revérbero, dando origem à formação dum produto intermédio (sobretudo óxido de cobalto) e à libertação de arsénio que ia depositar-se numa conduta exterior comprida, ligada ao forno, sendo oportunamente recuperado; 2) retirava-se depois o referido produto do forno, moía-se e submetia-se de novo a uma ustulação; 3) o produto resultante era então peneirado, misturado com quartzo em pó, humedecido, e repartido em pequenas porções com a forma de pães, que se deixavam secar. Era nesta forma que se exportava a *zaffera* para os centros vidreiros, para ser usada na coloração de vidros.



Figura 8 – DIERIC BOUTS, *A Deposição no Túmulo*. Têmpera sobre tela. 87,5 x 73,6 cm. *National Gallery*, Londres

Kunckel divulgou também o processo de fabrico do azul-de-esmalte. Segundo a sua descrição, misturavam-se partes iguais de *zaffera*, sílica e potassa; a mistura era colocada em potes num forno durante doze horas e, ao fim das primeiras seis horas, mexia-se o banho de vez em quando. A massa fundida era então retirada dos potes, com uma concha, e lançada para dentro de água a fim de a tornar friável. Em seguida, era moída e peneirada e, por último, lavavam-se as fracções obtidas, que eram recolhidas em barris e estes marcados de acordo com o tamanho das partículas e o tom da cor: a fracção mais valiosa era a azul-violeta e a menos valiosa a azul-pálido.

Na Holanda, o azul-de-esmalte começou a ser fabricado a partir do século XVI, adquirindo excelente reputação. Na Inglaterra, só começou a sê-lo no início do século XVII, por dois fabricantes simultaneamente, entre os quais se estabeleceu desde logo uma grande rivalidade cujos por-

⁴ Assim designado no tratado de Filipe Nunes, *Arte da Pintura, Simetria e Perspectiva*, publicado pela primeira vez em 1615 [36].

⁵ Uma variedade de *skutterudite* (arsenieto de cobalto, ferro e níquel), assim designado por ter sido descoberto em Skutterud, Noruega.

menores foram descritos por Harley [7]. Nos séculos XVIII e XIX continuou a ser fabricado nestes dois países, e também na Alemanha e na França, mas durante este último século, devido por um lado à descoberta do azul-de-cobalto no início do século XIX e, por outro, ao reconhecimento de que a sua cor se altera frequentemente com o tempo, às vezes de modo significativo, começou a cair em desuso passando a ser substituído pelo azul-de-cobalto.

Na verdade, o azul-de-esmalte não é estável, sobretudo na pintura a óleo. Conhecem-se numerosos casos em que se verifica a sua degradação, a qual é reconhecível pela perda de cor ou pelo amarelecimento do meio aglutinante à sua volta, que levam a que, nas áreas onde foi aplicado, o pigmento adquira uma cor amarela-esverdeada ou cinzenta-esverdeada. Exemplos ilustrativos da sua descoloração são os céus representados nas quatro *Alegorias do Amor*, pintadas por Veronese, a segunda das quais – *O Desdém* – se reproduz na Figura 6, atrás mencionada. Do seu amarelecimento, um exemplo interessante é a pintura ilustrada na Figura 9 – *A Adoração dos Pastores* – que já foi atribuída a Velázquez, a Zurbarán e a Murillo, mas que hoje se admite que tenha sido feito por um pintor sevilhano, cerca de 1630: a jaqueta do pastor com a mão aberta e orientada na direcção do Menino, pintada com azul-de-esmalte, apresenta actualmente uma cor cinzenta. Acresce que o efeito da mudança de cor é muitas vezes acompanhado pelo aparecimento de fissuras e malhas esbranquiçadas [37, 42].



Figura 9 – Anónimo. *A Adoração dos pastores*. Óleo sobre tela. 228 x 164,5 cm. National Gallery (No.232), Londres

Julga-se que a descoloração do azul-de-esmalte é devida à alteração da vizinhança do ião Co^{2+} , provocada pela migração do potássio na sua interacção com a água contida na atmosfera, e que o amarelecimento do meio aglutinante pode ser causado pela reacção do potássio quer com ácidos carboxílicos do óleo, dando origem à formação de sabões,

quer com aniões derivados do meio ambiente, originando a formação de carbonatos e sulfatos.

2.4.2 CINZAS AZUIS

Como dissemos na alínea 2.3.2, este pigmento é um carbonato básico de cobre, artificial, com uma composição aproximadamente igual à da azurite [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]. Ao contrário do que se verifica com outros pigmentos azuis de cobre artificiais, o mais simples dos quais era obtido juntando cal e cloreto de amónio a uma solução de sulfato de cobre [43, 44], não se conhecem receitas medievais para o preparar. Tal circunstância, juntamente com o facto atrás mencionado de que o seu homólogo verde fazia parte duma lista de preços datada de finais do século XVI e o facto de que os processos de fabrico destes dois pigmentos eram praticamente análogos, diferindo sobretudo na temperatura de funcionamento (que era mais baixa para o verde), levou Harley [7] a sugerir que ele teria aparecido pouco mais ou menos por essa altura. Todavia, parece haver indícios de que o seu aparecimento possa ter ocorrido um século mais cedo [45].

De acordo ainda com Harley, as cinzas nunca foram muito utilizadas na pintura artística, por duas razões essenciais: 1) o seu azul, já de si um pouco esverdeado, tender pela acção da luz sistematicamente para o verde; 2) a sua textura ser, por vezes, grosseira. No entanto, aparecem também referidas em fontes literárias da segunda metade do século XVII e, porque eram baratas, foram nessa época bastante aplicadas em Inglaterra na decoração de interiores de casas [46].

São raros os casos em que as cinzas tenham sido identificadas com rigor, devido talvez à grande semelhança com o seu homólogo natural, a azurite. As suas partículas têm porém uma forma e um tom significativamente diferentes (em geral mais pequenas, mais regulares e de um azul mais pálido), o que permitiu a Pearson e Thom [45] detectá-las sem hesitação no painel *Job e os seus Consoladores* (Figura 10), inicialmente atribuído a Lucas van Leyden, activo durante o primeiro quartel do século XVI, mas que os resultados dos exames efectuados sugerem que seja uma obra colectiva produzida numa oficina holandesa em finais desse mesmo século.

2.5 PIGMENTOS NEGROS E CINZENTO-ESCUROS

Os pintores renascentistas empregaram um número muito apreciável de pigmentos negros, dos quais os mais mencionados em tratados de pintura da sua época foram o carvão de madeira, o negro de marfim, o negro de fumo e o negro de caroços de frutos, já conhecidos anteriormente. Usaram ainda pigmentos minerais, os quais, talvez por se ignorar a sua verdadeira natureza, eram designados indistintamente por negro de terra, terra negra ou pedra negra.⁶ Alguns

⁶ Os pigmentos negros mencionados por três autores de tratados de pintura do século XVI foram os seguintes: negro de terra, carvão de salgueiro, negro de caroços de pêssego e negro de fumo (Armenini [47]); negro de marfim, negro de cascas de amêndoa, negro de fumo e negro de terra (Lomazzo [48]); negro de marfim, negro de caroços de pêssego, negro de cascas de amêndoa, negro de fumo e negro de terra (Borghini [49]).

destes últimos também já eram conhecidos, pois quer no *De Arte Illuminandi* quer no *Libro dell'Arte* de Cennini, publicados no século XIV, lhes é feita referência. No entanto, para lá da proveniência, pouco mais se sabia sobre eles. Daí que Marika Spring e os seus colaboradores [50], da *National Gallery* de Londres, tivessem procurado compilar e discutir os resultados que no departamento científico desse museu foram sendo obtidos em exames efectuados às camadas cromáticas de cerca de quarenta pinturas italianas do século XVI, com auxílio de diversos métodos instrumentais de análise, tendo em vista a identificação dos pigmentos negros e cinzentos-escuros menos comuns usados pelos respectivos artistas. Além dos pigmentos tradicionais, atrás mencionados, foram identificados vários outros incluindo alguns cinzentos, a saber: carvão fóssil, pirolusite, stibinite, bismuto, galena e bronze com elevado teor de estanho. Os breves apontamentos que apresentamos a seguir baseiam-se em grande parte no trabalho realizado por aquele grupo de investigadores.



Figura 10 – Oficina holandesa. Óleo sobre madeira. *Job e os seus Consoladores*. 32,9 x 41,0 cm. Courtauld Gallery, Londres

2.5.1 CARVÃO FÓSSIL

Sobre o uso do carvão fóssil como pigmento conhecem-se algumas referências na literatura mas somente em tratados posteriores ao século XVI, o mais antigo dos quais é *The Arte of Limning* de Hilliard [8] datado do princípio do século XVII.

Tal uso nunca chegou porém a ser confirmado experimentalmente, e daí que os investigadores da *National Gallery* tivessem ficado surpreendidos ao verificar a sua presença num número muito apreciável de pinturas. Entre elas contam-se obras de Lorenzo Costa, Vivarini, Rafael, Perugino, Giampietrino, Dosso, Romanino, Parmigianino, Giulio Romano, Tintoretto, Bassano e Guercino, indicando que no século XVI o uso do carvão fóssil tenha sido talvez tão comum como o dos outros carvões.

2.5.2 PIROLUSITE

A pirolusite é constituída fundamentalmente por dióxido de manganês podendo apresentar-se, na natureza, sob diferentes aspectos variando entre o cristalino (cinzento-escuro e brilhante) e o terroso (negro e baço). Já em tempos pré-históricos se usava como pigmento, tendo sido o negro escolhido para pintar os magníficos painéis da Gruta de Lascaux [51, 52]. Posteriormente, foi usada por Egípcios, Gregos e Romanos, acabando por cair em desuso na Idade Média [1, 53, 54].

A sua presença em pinturas do século XVI foi demonstrada pela primeira vez por Seccaroni [55], em particular na *Alegoria da Virtude* de Correggio, conservada no Museu do Louvre, e em duas pinturas de Perugino pertencentes à *Galleria Nazionale dell'Umbria*. Por seu turno, as análises efectuadas na *National Gallery* vieram detectá-la em mais oito obras do mesmo século, designadamente, uma de Ticiano, três de Moretto da Brescia e quatro de Giovanni Battista Moroni, nas quais a pirolusite aparece misturada com outros pigmentos.

2.5.3 STIBINITE

A stibinite (sulfureto de antimónio, Sb_2S_3), mais conhecida entre nós por antimonite ou estibina, é o principal mineral de antimónio, de cor cinzento-azul e risca negra. Na Antiguidade empregou-se como cosmético, e o óxido resultante da sua ustulação foi usado como medicamento e como opacificante e corante de vidros e cerâmicas [40]. Conforme Spring e colaboradores salientaram, a extensa lista de aplicações deste mineral no domínio das artes, apresentada por Vanoccio Biringuccio [56] no seu manual de metalurgia publicado em 1540, e o facto do comércio da stibinite de um depósito explorado na Alemanha se fazer através de Veneza sugerem que os artistas não teriam tido dificuldade em obtê-la. Contudo, não foi um pigmento muito usado na pintura de cavalete renascentista, pois são poucos os exemplos conhecidos em que tenha sido detectada, entre os quais se contam obras de Correggio, Fra Bartolommeo, Francesco Bonsignori e Lorenzo Costa, e ainda a *Descida da Cruz*, começada por Filipino Lippi e acabada por Perugino, que integrava o grande retábulo do *Políptico da Annunziata* destinado ao altar-mor da igreja florentina dos Servitas da Santíssima Annunziata e hoje se conserva na *Galleria dell'Accademia* de Florença [42, 57]. A stibinite já foi também detectada em policromias de escultura gótica alemã [ver referências em 50].

2.5.4 BISMUTO

As primeiras menções ao uso do bismuto como pigmento estão relacionadas com a pintura de Fra Bartolommeo, devendo-se a um grupo de investigadores italianos que aí o detectaram empregando um microscópio electrónico de varrimento acoplado a um espectrofotómetro de fluorescência de raios X (FRX) [ver referências em 50]. Por outro lado, Spring e colaboradores, servindo-se de instrumentos do mesmo tipo, detectaram a sua presença no re-

tábulo *A Madona de Ansidei*, de Rafael, misturado com branco de chumbo. É de notar, contudo, que a espectroscopia de FRX não permite distinguir o bismuto elementar da bismutinite - um mineral de bismuto (Bi_2S_3) igualmente cinzento-prateado-, já que, nos espectros, o pico Bi M_α se sobrepõe de forma considerável ao pico S K_α , sendo necessário para os diferenciar recorrer à difractometria de raios X. Ora os difractogramas obtidos indicaram que se trata de bismuto elementar. Spring e colaboradores detectaram ainda o bismuto na pintura *A Coroação da Virgem*, do Mestre de Capenberg (Jan Bagaert ?), mostrando que o seu emprego não se limitou apenas à pintura italiana.

O bismuto foi também usado na iluminura e na decoração de caixas de madeira, em particular na Alemanha, onde foram descobertos vários manuscritos dos séculos XIV e XV com receitas de tintas para imitar prata em que ele é o principal constituinte. Foi detectado, por exemplo, numa bíblia alemã do século XV com auxílio da espectroscopia de fluorescência de raios X [58].

2.5.5 BRONZE COM ELEVADO TEOR DE ESTANHO

É de assinalar que Seccaroni e os seus colaboradores, em análises de espectroscopia de FRX que fizeram a duas pinturas da *Galleria dell'Accademia* de Florença, designadamente, a *Descida da Cruz* de Filipino Lippi e Perugino, atrás referida, e o *Retábulo de Vallombrosa* de Perugino, detectaram nalgumas áreas cinzento-azuladas da primeira e em certas áreas azuis escuras da segunda a presença conjunta de cobre e estanho. Convém lembrar que esta técnica de análise, embora permita saber quais os elementos que existem na área considerada e a sua proporção aproximada, nada indica quanto à estrutura da camada pictórica subjacente nem quanto às características das partículas dos pigmentos presentes na camada. Aconteceu, porém, que nos ensaios efectuados nas áreas cinzento-azuladas da *Descida da Cruz* se verificou que a proporção cobre/estanho era praticamente constante, sugerindo que esses dois metais estariam combinados nas partículas do pigmento.

Por outro lado, na *National Gallery* de Londres, as análises efectuadas pela mesma técnica nalgumas áreas cinzento-acastanhadas da armadura do *São Miguel Arcanjo* pintado por Perugino num dos painéis pertencentes ao *Retábulo da Cartuxa de Pavia*, revelaram também a presença conjunta de cobre e estanho na proporção de cerca de uma parte de estanho para três partes de cobre⁷, o que, atendendo ao brilho metálico das partículas quando observadas ao microscópio, levou à conclusão de que o pigmento usado teria sido preparado a partir de um bronze com cerca de 25 % de estanho⁸. Verificou-se além disso que, nas áreas cinzento-azuladas da mesma pintura, as partículas de bronze se encontram misturadas com uma pequena quantidade de

carbonato de cobre, o que sugere que o pigmento azul utilizado nessas áreas teria sido preparado a partir dum bronze rico em estanho e não de cobre puro, sendo as partículas metálicas constituídas pelo bronze que ficou por reagir.

2.5.6 GALENA

A galena (sulfureto de chumbo, PbS) foi também usada como pigmento na pintura renascentista mas, aparentemente, muito menos do que qualquer pigmento atrás referido, pois, das análises feitas às cerca de quarenta pinturas da *National Gallery*, só a realizada ao painel *A Virgem e o Menino com Santos*, de Gianfrancesco Maineri e Lorenzo Costa, acusou a sua presença. Spring e colaboradores tinham-se dado conta de que a armadura do santo que neste painel está vestido de soldado apresenta um tom azulado muito parecido com o da armadura do *São Miguel Arcanjo* pintado por Perugino. Por outro lado, os exames que haviam feito às amostras colhidas de alguns pontos das armaduras representadas nestes dois painéis mostraram que elas foram pintadas usando técnicas muito semelhantes: a camada cinzenta azulada superior é formada por azurite misturada com um pigmento que observado ao microscópio apresenta brilho metálico; e a camada cinzenta subjacente é formada por este mesmo pigmento misturado com branco-de-chumbo. Contudo, enquanto as análises de espectroscopia de FRX às amostras colhidas do painel *São Miguel Arcanjo* tinham revelado a presença de cobre e estanho (de um bronze com elevado teor de estanho), as efectuadas às amostras colhidas do painel *A Virgem e o Menino com Santos* revelaram a presença de enxofre e chumbo, indicando que o pigmento aí usado é afinal sulfureto de chumbo [50].

É de facto impressionante a grande variedade de pigmentos negros que os pintores renascentistas utilizavam e a extraordinária mestria que possuíam no que diz respeito à sua aplicação mais adequada. Não surpreende, portanto, que Vasari [59] se tivesse referido com enorme admiração à perícia e à técnica de Sebastiano del Piombo ao pintar o retrato de Pietro Aretino: «*Ritrasse in questo tempo ancora M^{<esser>} Pietro Aretino, il quale oltra il somigliarlo è pittura stupendissima, per vedervi la differenza di cinque o sei sorti di neri che egli ha addosso, velluto, raso, ermisino, damasco e panno, et una barba nerissima, sopra quei neri sfilata, certo da stupirne, che di similitudine e di carne si mostra viva.*»⁹.

2.6 PIGMENTOS BRANCOS

Durante o Renascimento não se verificaram progressos significativos no que diz respeito ao uso de pigmentos brancos. O branco-de-chumbo [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$] foi o pigmento normalmente usado na pintura de cavalete e na iluminura, sendo a sua preparação realizada de acordo com

⁷ Proporção obtida, neste caso, em amostras colhidas das referidas áreas.

⁸ Segundo Biringuccio [56], no século XVI usavam-se bronzes com 23-25 % de estanho, destinados à produção de sinos, e com cerca de 70 % de estanho, destinados à produção de espelhos.

⁹ “Nesta altura, fez também o retrato do Senhor Pedro Aretino, o qual além de ser fiel é pintura magnífica, por se ver a diferença entre cinco ou seis negros nas roupas que veste — de veludo, cetim, tafetá, damasco e pano — e, sobreposta a esses negros, uma barba ainda mais negra, tão espantosamente semelhante que parece natural”.

receitas há muito conhecidas. Dignos de registo são ainda a cal, o cré e o gesso, empregues sobretudo na pintura mural.

AGRADECIMENTO

Agradece-se à Maria João Melo a leitura crítica do original e as suas sugestões no que diz respeito ao uso do sulfato de cobre.

REFERÊNCIAS

- [1] J.M.P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **104** (2007) 39
- [2] E. Martin, A.R. Duval, *Studies in Conservation* **35** (1990) 117.
- [3] C. L. Eastlake, "Methods and Materials of Painting of the Great Schools and Masters", Dover Publications, Inc., 2001
- [4] A. P. Laurie, "The Pigments and Mediums of the Old Masters", Macmillan and Co., London, 1914
- [5] A. H. Church, "The Chemistry of Paints and Painting", 4th edition, 1915, p. 172
- [6] J. Winter, "Gamboge" in E. W. FitzHugh (Ed.), "Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics", vol. 3, National Gallery of Art, Washington, 1997, p. 143
- [7] R. D. Harley, "Artists' Pigments c. 1600-1835", 2nd edition, Butterworth Scientific, London, 1982
- [8] N. Hilliard, "A Treatise concerning the Arte of Limning: Together with A More Compendious Discourse concerning Ye Art of Limning", R. K. R. Thornton & T. G. S. Cain (Eds.), Mid Northumberland Arts Group, 1981
- [9] E. Norgate, "Miniatura or the Art of Limning", M. Hardy (Ed.), Oxford, 1919
- [10] T. T. de Mayerne, "Pictoria, Sculptoria & quae subalternarum atrium", (1620-1646) British Library, BL Sloane MS 2052.
- [11] J. Bate, "The Mysteryes of Nature and Art", London, imprinted by Ralph Mab, 1634.
- [12] H. Kühn in A. Roy (Ed.), "Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics", vol. 2, 1993, p. 148
- [13] F. Fliedner, *Studies in Conservation* **13** (1968) 60
- [14] P. Coremans, *Studies in Conservation* **1** (1952-1954) 16, 150
- [15] H. Ruhemann, *Studies in Conservation* **2** (1955-1956) 25
- [16] R. Sneyers, J. Thissen, *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique* **1** (1958) 49
- [17] P. Coremans, R. Sneyers, J. Thissen, *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique* **2** (1959) 83
- [18] P. Coremans, J. Thissen, *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique* **4** (1961) 28
- [19] J. Thissen, J. Vynckier, *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique* **7** (1964) 242
- [20] J. S. Mills, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **6** (1982) 3
- [21] J. S. Mills, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **7** (1983) 65
- [22] J. S. Mills, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **9** (1985) 70
- [23] J. Dunkerton, A. Roy, *National Gallery Technical Bulletin* **10** (1986) 4
- [24] R. J. Gettens, E. W. Fitzhugh in A. Roy (Ed.), "Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics", vol. 2, 1993, p. 183
- [25] P. Ball, "Bright Earth: Art and the Invention of Color", Farrar, Straus and Giroux, New York, 2001
- [26] R. Boyle, "Essay on unsucceeding experiments" in "Certain Physiological Essays, Written at Distant Times and on Several Occasions", 1661, p. 76.
- [27] A. Neri, "Art de la verrerie de Neri, Merret et Kunckel", Durand, Pissot, Paris, 1752, pp. 251-252
- [28] P. Mactaggart, A. Mactaggart, *Studies in Conservation* **25** (1980) 37
- [29] J. Dunkerton, S. Foister, D. Gordon, N. Penny, "Giotto to Dürer: Early Renaissance Painting in the National Gallery", Yale University Press in association with National Gallery Publications Limited, London, 1991
- [30] M.N. Naumova, S.A. Pisareva, G.O. Nechiporenko, *Studies in Conservation* **35** (1990) 81
- [31] M.N. Naumova, S.A. Pisareva, *Studies in Conservation* **39** (1994) 277
- [32] E.-L. Richter, H. Härlin, *Studies in Conservation* **21** (1976) 18
- [33] J. Grenberg, W. Kireeva, S. Pisareva, *Restaurio* **98** (1992) 180.
- [34] B. Gilbert, S. Denoël, G. Weber, D. Allart, *Analyst* **128** (2003) 1213
- [35] M. J. Melo, V. Otero, T. Vitorino, R. Araújo, V. S. F. Muralha, A. Lemos, M. Picollo, submetido para publicação
- [36] A. J. Cruz, *Conservar Património*, **6** (2007) 39
- [37] D. Bomford, J. Brough, A. Roy, *National Gallery Technical Bulletin* **4** (1980) 26
- [38] B. Mühlethaler, J. Thissen in A. Roy (Ed.), "Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics", vol. 2, 1993, p. 113
- [39] D. Bomford, A. Roy, A. Smith, *National Gallery Technical Bulletin* **10** (1986) 39
- [40] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **97** (2005) 39
- [41] K. Boulanger, *Bibliothèque de l'École des chartes* **162** (2004) 9
- [42] M. Spring, C. Higgitt, D. Saunders, *National Gallery Technical Bulletin* **26** (2005) 56
- [43] D. V. Thompson, "The Materials and Techniques of Medieval Painting", Dover Publications, Inc., New York, 1956
- [44] D. V. Thompson, *Speculum* **10** (1935) p. 410
- [45] H. Pearson, A. Thom, "Job and his comforters: A comprehensive report based on technical and art historical analysis", Works from the Courtauld Gallery Project (2011)
- [46] R. J. Gettens, E. W. FitzHugh in A. Roy (Ed.), "Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics," vol. 2, 1993, p. 23
- [47] G. B. Armenini, *De' Veri Precetti della Pittura, libri tre*, 1587

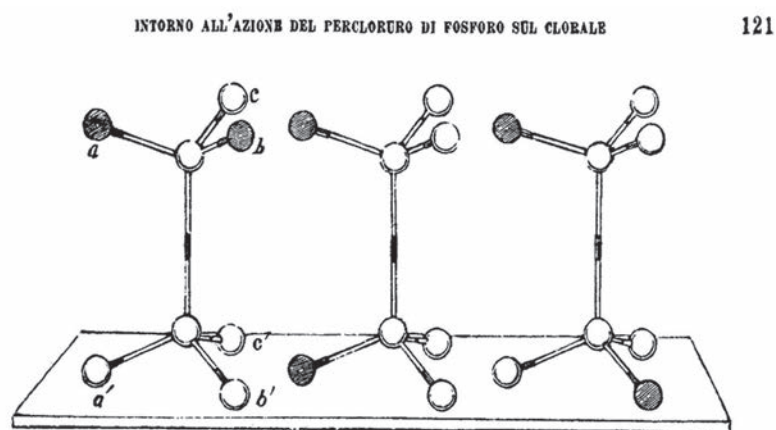
- [48] G. P. Lomazzo, *Trattato dell' Arte de la Pittura*, Milan, 1584
- [49] R. Borghini, *Il Riposo*, 1584
- [50] M. Spring, R. Grout, R. White, *National Gallery Technical Bulletin* **24** (2003) 96
- [51] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **62** (1996) 11
- [52] J. M. P. Cabral, "A Radioatividade: Contributos para a História da Arte", IST Press, 2011, pp. 329-331.
- [53] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **66** (1997) 17
- [54] J. M. P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)* **82** (2001) 57
- [55] C. Seccaroni, *Kermes* **34** (1999) 64
- [56] V. Biringuccio, "De la pirotechnia", 1540. Traduzido para inglês por Cyril Stanley Smith e Martha Teach Gnudi, The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1943
- [57] M. Ferretti, G. Guidi, P. Moioli, R. Scafè, C. Seccaroni, *Studies in conservation* **36** (1991) 235
- [58] R. Gold, "Reconstruction and Analysis of Bismuth Painting" in V. Dorge, F. C. Howlett (Eds.), "Painted Wood: History and Conservation", Proceedings of a symposium in Williamsburg, Virginia, November 1994, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1998, pp. 166-178
- [59] G. Vasari, "Vitte de' più eccellenti pittori, scultori e architettori italiani, da Cimabue insino a' tempi nostri", publicado pela primeira vez em 1550 e ampliado em 1568

ANTIGUIDADES CIENTÍFICAS

EMANUELE PATERNÒ: PIONEIRO DO CARBONO TETRAÉDRICO

A partir de finais da década de 50 do século XIX a Química Orgânica deu um valioso contributo para a consolidação dos conceitos de átomo e de molécula [1]. Dois dos grandes protagonistas deste empreendimento foram o escocês Archibald Scott Couper (1831-1892) e o alemão Friedrich August Kekulé (1829-1896) que sugeriram, quase simultaneamente em 1858, a tetravalência do carbono. Contudo, a primeira publicação de uma estrutura química com carbono tetraédrico ficou a dever-se ao italiano Emanuele Paternò (1847-1935) no artigo "Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale", saído em 1869 no *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo* (volume 5, páginas 117 a 122).

Paternò propôs o carbono tetraédrico no seguimento da interpretação errónea do russo Alexander Butlerov (1828-1886) de que existiriam três isómeros para o dibromoetano, o que atribuía à possibilidade do carbono poder apresentar valências diversas. Para Paternò, porém, tudo se explicava se fosse considerado que o 1,1-dibromoetano era um dos isómeros e que o 1,2-dibromoetano podia apresentar dois isómeros rotacionais. A ilustração apresentada no seu artigo, representando estas estruturas na conformação em eclipse, com ângulos de rotação interna de 0° e 120° respectivamente, revela uma semelhança surpreendente com os modelos moleculares actuais.



È superfluo dire che questo non è altro che un modo di rappresentare i fatti, e che tutte queste idee hanno bisogno di prove sperimentali.

Representação de Paternò do 1,1-dibromoetano e do 1,2-dibromoetano (os átomos de bromo estão indicados por *a* e *b*) [2]

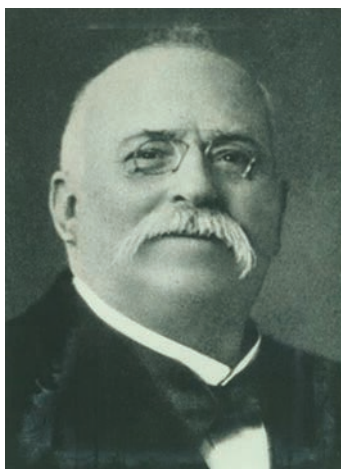
Paternò não entendeu, todavia, que a rotação em torno da ligação simples C-C é, em geral, demasiado rápida para permitir a distinção dos dois isómeros rotacionais.

Apesar de tudo, a descoberta oficial do carbono tetraédrico haveria de ocorrer cinco anos mais tarde, cabendo os louros ao holandês Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) e ao francês Joseph-Achille Le Bel (1847-1930) que, embora tendo trabalhado de forma independente, anunciaram praticamente em simultâneo o seu "achado" [3].

Mais tarde, em 1889, van't Hoff haveria de escrever uma carta a Paternò, agradecendo a cópia do artigo de 1869, que dele tinha recebido, em que fazia notar o seguinte: “É impossível que eu já tenha visto este trabalho (que refere ter-me sido enviado previamente) porque as ilustrações ter-me-iam deixado uma impressão que jamais esqueceria.” [4].

Deveria a história da Química Orgânica ser refeita de forma a fazer justiça ao pioneirismo de Paternò na introdução do conceito de carbono tetraédrico? O próprio sempre o reclamou!

NOTA BIOGRÁFICA DE EMANUELE PATERNÒ



Nasceu em Palermo em 1847 mas passou a infância no Egipto, país para onde a família se mudara por motivos políticos. Aos 13 anos regressou à cidade natal onde, onze anos depois, obteve a Licenciatura em Física e Química. Iniciou a sua actividade de docente em Turim, em 1871, mas volvido um ano regressou a Palermo para substituir Cannizzaro que acabava de aceitar um lugar de professor na Universidade de Roma.

Paternò foi uma figura fascinante que desenvolveu actividades que se estenderam da ciência e da vida académica à política e ao serviço público. Foi presidente da câmara de Palermo, vice-presidente do Senado Italiano, co-fundador (com Cannizzaro, em 1871) da *Gazzetta Chimica Italiana* – da qual haveria de ser editor durante cinquenta anos – e reitor da Universidade de Palermo. Em 1893, tal como tinha acontecido a Cannizzaro, aceitou uma cátedra na Universidade de Roma. Receberia em 1910 o título de Marquês de Sessa.

A sua actividade científica foi bastante diversificada: desde a Química Orgânica à Química-Física, com aplicações da agricultura à indústria. Paternò ficará para sempre recordado pela sua investigação em síntese por via fotoquímica. Desta, em 1909, resultou a reacção que quase cinco décadas mais tarde - ao receber o contributo adicional do suíço George Hermann Büchi (1921-1998) –, ficaria conhecida por “reacção de Paternò-Büchi”. Trata-se da reacção fotoquímica de cicloadição [2+2] de carbonilos a olefinas para formar oxetanos [5, 6]. Em Portugal, os seus estudos de síntese orgânica por via fotoquímica foram divulgados em 1917 na *Revista de Chimica Pura e Applicada* (a “avó” do QUÍMICA – *Boletim da SPQ*) [7, 8].

REFERÊNCIAS

- [1] T. O. Camel, C. B. G. Koehler, C. A. L. Filgueiras, *Química Nova* **32** (2009) 543-553
- [2] <http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history99/6Stereochemistry/Paterno/Paterno.html>
- [3] R. B. Grossman, *J. Chem. Educ.* **66** (1989) 30-33
- [4] H. Morawetz, “Polymers: The Origins and Growth of Science”, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1985, p.12
- [5] G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 4327-4331
- [6] M. B. Rubin, *EPA Newsletter* (1982) 4-7
- [7] *Revista de Chimica Pura e Applicada* (1917) 97-110
- [8] *Revista de Chimica Pura e Applicada* (1917) 217-231

AGRADECIMENTO

Ao Professor Mário Nuno Berberan e Santos pelas sugestões e indicações bibliográficas.

João Paulo André
(jandre@quimica.uminho.pt)

Vá a www.spq.pt

Torne-se Sócio da Sociedade Portuguesa de Química e beneficie de:

- Pertencer a uma comunidade científica dinâmica;
- Receber o boletim “QUÍMICA”;
- Descontos nos Encontros promovidos pela SPQ;
- Descontos nas publicações da SPQ;
- Protocolos assinados entre a SPQ e outras entidades;
- Participar na promoção da Química;
- Apoiar uma Sociedade Científica.