

HISTÓRIA BREVE DOS PIGMENTOS: 6 - ÉPOCA BARROCA (2.^a PARTE)

João M. Peixoto Cabral*

Instituto Superior Técnico
peixotocabral@sapo.pt

A Brief History of Pigments: 6. Baroque Period (2nd Part) – *From the late 16th century to the early 18th there has been a huge development of arts and science, whose main actors and works are mentioned, especially in regard to painting. We discuss the pigments used, their main characteristics and preparation methods, principally focusing attention on new pigments.*

Do final do século XVI a inícios do XVIII assistiu-se a um enorme desenvolvimento das artes e da ciência, cujos principais atores e obras se mencionam, especialmente no respeitante à pintura. Discutem-se os pigmentos usados, as suas principais características e métodos de preparação, focando sobretudo a atenção nos novos pigmentos.

4. PIGMENTOS USADOS

De acordo com o manual prático de pintura do académico francês Roger de Piles [19a], publicado em 1684, na pintura a óleo usavam-se em regra oito cores basilares – branco-de-chumbo, ocre-amarelo, *brun-rouge*¹, laca², *stil-de-grain*, terra-verde, terra-de-sombra e negro-de-osso – que eram ordenadas na paleta conforme está ilustrado na Figura 21 e utilizadas para preparar várias outras por mistura. Usavam-se também o azul-ultramarino, a cinza-azul-da-Alemanha, o vermelhão, o massicote e o negro-de-carvão, as quais, tal como as ditas oito, eram vendidas em pó.

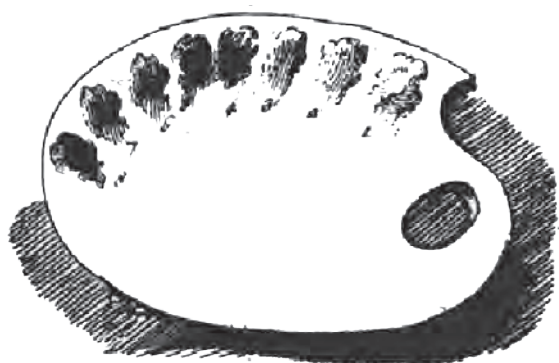


Figura 21 – Ordem pela qual eram distribuídas na paleta as oito cores basilares usadas na pintura a óleo: 1) branco-de-chumbo; 2) ocre-amarelo; 3) *brun-rouge*; 4) laca; 5) *stil-de-grain*; 6) terra-verde; 7) terra-de-sombra; 8) negro-de-osso. Roger de Piles [19].

* Professor Catedrático Convidado Jubilado

¹ Segundo a edição ampliada do manual de Roger de Piles, publicada oitenta anos depois da primeira [22b], *brun-rouge* era o nome dado a um ocre vermelho acastanhado a que os franceses davam também os nomes de *rouge Anglais* e *rouge d'Angleterre*.

² O autor não especificou a dita laca, limitando-se a dizer que havia duas espécies: uma grosseira, de pouca duração; e outra fina, importada de Veneza, que era mais cara e utilizada apenas para as carnações. Mas certamente seria vermelha pois, no século XVII, era este o seu significado.

Outros autores, particularmente interessados pela miniatura e a aguarela, registaram listas mais extensas onde figuram não só aquelas cores como ainda outras, a saber, vermelho-de-chumbo, amarelo-de-bagas-de-espinheiro, açafraão, amarelo-de-Nápoles, verdigris, verde-de-bagas-de-espinheiro, malaquite artificial, azurite artificial, índigo, azul-de-esmalte, castanho-de-pedra, castanho-de-múmia, castanho-de-Espanha, terra-de-Colónia, negro-de-marfim, branco-de-Veneza, etc.

Porém, nunca é demais sublinhar que a maior parte do conhecimento preciso sobre os pigmentos usados na feitura de obras de arte se deve aos estudos realizados por vários investigadores científicos, em Departamentos de Conservação e Restauro associados a diversos Museus e Universidades, recorrendo a métodos físico-químicos de análise.

4.1 PIGMENTOS VERMELHOS

Além dos pigmentos tradicionais – ocre vermelho, vermelhão (natural e artificial), vermelho-de-chumbo e lacas (indiana, de quermes, de carmim, de garança, de brasil e pau-brasil) – dos quais nos ocupámos já em números anteriores do *Química* [24] –, os pintores do Barroco não dispuseram de novos pigmentos desta cor. Contudo, para alguns deles, foram feitos no século XVII avanços na sua fabricação, os quais permitiram obter produtos de melhor qualidade.

Isso aconteceu por exemplo com o vermelhão, cujo processo de fabrico por via seca foi reformulado pelos Holandeses, levando a que Amesterdão passasse a ser o principal centro produtor deste pigmento na Europa. Como se disse atrás, Willem Pekstock [22] deixou uma descrição pormenorizada do processo utilizado na sua oficina, processo esse que se dividia em duas fases: a) na primeira, preparava-se o metacínabrio negro (β -HgS), designado também por mineral-etíope, misturando, numa caldeira de ferro, mercúrio e enxofre fundido na proporção de c. 3:1 em peso, mexendo bem a mistura até ganhar consistência, transferindo-a depois para uma placa de ferro e espalhan-

do-a de maneira a formar uma camada com a espessura de dois dedos; aguardava-se, então, que a reação entre os ingredientes se desse naturalmente, prestando particular atenção a eventuais chamas que se libertassem; finalmente, moía-se o produto num almofariz de madeira e repartia-se o pó por oito a dez pequenos vasos; b) na segunda fase, procedia-se à transformação do metacínabrio em vermelhão (α -HgS), principiando por aquecer num forno um pote de barro piriforme até à incandescência (Figura 22) e verificando se não apresentava sinais de fratura; caso não houvesse nenhum sinal, e com o pote ainda incandescente, introduziam-se os conteúdos de três dos referidos vasos e, logo que as chamas produzidas comesçassem a diminuir de intensidade, repetia-se a operação, uma a duas vezes, introduzindo novas doses de mineral-etíope; por último, reduzia-se um pouco o lume, cobria-se o pote com uma tampa de ferro e mantinha-se o aquecimento durante algum tempo, sob controlo apurado. O vermelhão acabava por sublimar na parte superior e mais fria do pote³. É de notar que, segundo Miguel *et al.* [25], a transformação do β -HgS em α -HgS não está relacionada com a sublimação, mas sim com o aquecimento. Havia ainda quem acrescentasse ao processo uma operação de purificação, a qual consistia em tratar o vermelhão com uma solução alcalina, a fim de remover o enxofre livre, e em lavá-lo depois com água e moê-lo [26].



Figura 22 – Esquema ilustrativo do modo como o pote de barro usado no fabrico do vermelhão era colocado no forno da oficina de Willem Pekstock [22].

Em finais do século XVII foi desenvolvido um novo processo de fabrico do vermelhão, por via húmida, com base na descoberta de Gottfried Schultz de que o mineral-etíope

podia ser transformado em vermelhão aquecendo-o numa solução de sulfureto de amónio ou de potássio [27]. Este processo era mais simples e menos dispendioso que o anterior, passando por isso a ser o preferido na Europa.

Note-se que o vermelhão, por ser caro mesmo quando produzido por via húmida, era muitas vezes sujeito a adulterações, das quais a mais comum consistia em misturá-lo com ocre vermelho ou com vermelho-de-chumbo. É de notar, ainda, que havia pintores, como por exemplo Rembrandt, que não o utilizavam regularmente, substituindo-o às vezes por ocre vermelho misturado com laca, em particular nos casos em que se tornava necessário o uso de um vermelhão-forte opaco [28].

4.2 PIGMENTOS AMARELOS

Os pigmentos amarelos mais usados na pintura barroca foram o já conhecido amarelo-de-chumbo-estanho de tipo-I (Pb_2SnO_4), disponível em duas tonalidades (claro e escuro), a terra-de-Siena (natural e queimada) e algumas lacas igualmente conhecidas, como a de lírio-dos-tintureiros e a de espinheiro, lacas essas que no século XVII se tornaram muito populares no Norte da Europa, sobretudo na Holanda, onde eram genericamente designadas por *schijtgeelen*. É importante salientar que, na época barroca, se recuperou o uso de um pigmento muito antigo – o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo – que desaparecera por volta de meados do século IV d. C. e que, a partir de finais do século XVII, passou também a chamar-se amarelo-de-Nápoles.

Na época barroca usaram-se ainda quatro novos pigmentos amarelos, a saber, o amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio, o amarelo-indiano, a terra-de-Colónia (mais tarde designado por castanho-de-Van-Dyck) e a goma-guta.

Deste último e dos pigmentos antes conhecidos já tratámos em números anteriores do *Química* [24e,g]. Assim, cingir-nos-emos aqui: 1) a expor as razões que determinaram a recuperação do amarelo-de-antimoniato-de-chumbo; 2) a caracterizar os novos pigmentos amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio, amarelo-indiano e terra-de-Colónia; e 3) a descrever os progressos realizados no século XVII no que toca à produção das *schijtgeelen*.

4.2.1 AMARELO-DE-ANTIMONIATO-DE-CHUMBO (AMARELO-DE-NÁPOLES)

O amarelo-de-antimoniato-de-chumbo é um pigmento sintético de composição e estrutura análoga à do mineral bindheimite⁴ e, por isso, representado pela fórmula teórica $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [29]. Começou a ser usado em meados do II milénio a. C. no Próximo Oriente Antigo e no Egipto, no fabrico de vidro amarelo-opaco (Figura 23), uso esse que se difundiu depois para outras regiões à roda do Mediter-

³ A fim de evitar que as chamas chegassem à parte superior do pote, vedava-se com cinza o intervalo entre o pote e a parede de tijolos que o cercava, conforme o esquema da Figura 22.

⁴ Comum em zonas oxidadas de jazigos de chumbo e antimónio, este mineral é um óxido de fórmula $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH})$, com a estrutura do pirocloro. Até agora, não foi encontrada nenhuma evidência de que tivesse sido usado por artistas como pigmento.

râneo, nomeadamente a Itália, e se prolongou até meados do século IV d. C. sendo então substituído pelo estanho de chumbo [30,31]. A partir de finais do século XVII, passou também a ser designado por amarelo-de-Nápoles.



Figura 23 – Fragmentos de vidro multicolores, achados em Amarna (Egipto), nos quais a cor amarela é devida ao antimoniato de chumbo.

Sabe-se, através do livro *De la pirotechnia* do metalúrgico renascentista Vannoccio Biringuccio [32], publicado postumamente em 1540, que na primeira metade do século XVI este pigmento estava de novo a ser usado em Itália na produção de vidro amarelo, esmaltes e vidrados cerâmicos. Sabe-se, ainda, através do tratado *Li tre libri dell'arte del vasajo* de Cipriano Piccolpasso [33], escrito à volta de 1550,⁵ que era o pigmento amarelo utilizado na decoração da majólica italiana do Renascimento (Figura 24), servindo também para dar a cor laranja quando misturado com quantidades significativas de óxido de ferro. Homem de educação humanística e científica, Piccolpasso foi o fundador dum célebre centro de manufatura de majólica, em Castel Durante (hoje Urbina), na região das Marcas, para cuja produção contribuiu, quer como artista, quer como técnico, sendo pois natural que no seu tratado se concentrasse sobretudo nas tecnologias desenvolvidas nesse centro. Todavia, no que toca a preparação do pigmento, ele descreveu não só as receitas seguidas em Castel Durante mas também as adotadas noutros centros de manufatura, designadamente, os de Urbino, Castello e Veneza, indicando em cada caso as proporções dos ingredientes usados (antimónio, chumbo, borras de vinho⁶, e sal comum) e considerando o fabrico de duas variedades: *zallulino* (amarelo-pálido) e *zallo* (amarelo).

É curioso notar que Giovanni Battista della Porta – grande divulgador da ciência, da técnica e das artes mágicas, que criou a *Accademia dei segreti*, precursora da *Accademia dei Lenci* (fundada em 1603), e chegou a ser acusado de bruxaria tendo de se defender perante as autoridades eclesiásticas contra tal acusação – na edição ampliada da sua famosa obra *Magia Naturalis*, publicada em 1589 [34],



Figura 24 – Prato de Majólica. Com assinatura de Francesco Xanto Avelli, Urbino, 1533. Victoria & Albert Museum, Londres.

incluiu duas receitas para preparar aquelas duas variedades de amarelo às quais deu o nome de *giallolino* e *giallo*, respetivamente. Mais tarde, o pintor Giambattista Passeri [35] descreveu também algumas dessas receitas, mas, de acordo com Wainwright *et al.* [29], é de crer que as tenha ido buscar ao tratado de Piccolpasso.

Convém lembrar que *giallolino* foi o nome empregue para designar não só o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo como vários outros pigmentos amarelos, o que provocou em dada altura uma grande confusão quanto ao seu significado e daí que, em meados do século XIX, Mary Merrifield [36] tivesse procurado fazer uma pesquisa com vista ao seu esclarecimento. Tal pesquisa levou-a a concluir que teria havido quatro espécies diferentes de pigmentos amarelos com esse nome, a saber: *a*) o pigmento em causa, também chamado *giallolino di Napoli*; *b*) o massicote (PbO), igualmente conhecido por *giallolino fino*, *giallolino di fornace*, *giallolino di Fiandra*, *luteolum Belgicum* e *genuli*; *c*) um pigmento preparado como está descrito na receita No 273 do manuscrito bolonhês *Segreti per Colori*, o qual foi mais tarde identificado por Kühn [37] como sendo o amarelo-de-chumbo-e-estanho de tipo II (*giallo di vetro*); e *d*) um produto natural amarelo, existente na vizinhança de vulcões, a que chamavam também *giallolino di Napoli*. Merrifield concluiu, além disso, que a primeira vez em que se fez alusão a um pigmento com o nome de amarelo de Nápoles foi no célebre tratado de Andrea Pozzo [38] – *Perspectiva Pictorum et Architectorum* – vindo a lume na última década do século XVII, precisamente na parte em que são apresentadas algumas instruções para pintar a fresco, onde é denominado *Luteolum Napolitanum*, designação esta que na edição bilingue latim/italiano, publicada em 1758, vem traduzida como *giallolino di Napoli*. É possível que este nome se deva à ocorrência de um tufo vulcânico amarelo no subsolo da cidade de Nápoles, tufo esse que chegou a ser utilizado como material de construção. Trata-se porém de um nome ambíguo, já que, como acabámos de ver, ele tem servido para designar não só o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo mas também outros pigmentos e algumas misturas de pigmentos que começaram a ser produzidas no meado do século XIX.

⁵ Apesar de ter sido escrito em meados do século XVI, época em que a majólica italiana tinha atingido o seu maior esplendor, o tratado de Piccolpasso só veio a ser impresso em 1857.

⁶ As borras de vinho são compostas essencialmente por tartarato de potássio, $\text{KOCO(CHOH)}_2\text{COOK}$, que, por calcinação, dá origem ao K_2CO_3 , o qual vai funcionar como fundente na preparação do pigmento.

Surpreendentemente, apesar de o antimoniato de chumbo ter vindo desde há mais de três mil anos a ser usado como colorante no fabrico de vidro e esmaltes amarelos, parece que foi só na primeira metade do século XVII que na pintura de cavalete começou a sê-lo. Com efeito, segundo Wainwright *et al.* [32], o quadro mais antigo onde foi reconhecido – *A Prisão de Cristo*, do pintor caravagista holandês Matthias Stom (Figura 25) – é de 1630-1632. E o mesmo parece ser verdade no que respeita ao seu uso na pintura de manuscritos pois, de acordo com Dik *et al.* [39], a miniatura mais antiga onde foi detetado faz parte dum manuscrito do tratado de Mariani-Cibo [9,10], do princípio do século XVII, contendo várias receitas de pigmentos e corantes, uma das quais – a de *giallo de vasari*⁷ – servia justamente para preparar o pigmento em causa. É de notar que este tratado teria sido o primeiro em que apareceu uma receita de amarelo-de-antimoniato-de-chumbo desligada do fabrico do vidro ou dos seus derivados.



Figura 25 – Matthias Stom, *A Prisão de Cristo*. Óleo sobre tela. 151 x 205 cm. National Gallery do Canadá.

Produziam-se dois tipos de *giallo de vasari*: um, pouco consistente, bom para colorir desenhos; e um outro, mais encorpado. O primeiro era preparado misturando cinco onças de chumbo queimado, três onças de antimónio e duas onças de sal comum, moídos e peneirados, distribuindo a mistura por pratos de terracota não vidrados e levando-os ao fogo, uma a duas vezes; o segundo, misturando três onças de chumbo queimado, duas onças de antimónio e uma onça de borras de vinho calcinadas, e procedendo como anteriormente mas com o forno a operar a temperatura mais elevada.

Alguns investigadores [39-41] procuraram recriar estes dois tipos de amarelo mediante a referida receita. Dado, porém, que ela é indefinida no tocante à natureza das matérias-primas e à temperatura de aquecimento, resolveram efetuar vários ensaios de síntese partindo de diferentes compostos de antimónio – óxido, sulfureto e antimónio elementar – e, para cada um, aquecendo os ingredientes a diversas temperaturas. Os resultados obtidos mostraram que o produto mais conveniente é o Sb_2O_3 , que a presença

de 10 a 20 % de fundente (NaCl ou K_2CO_3) nas misturas parece ser essencial, e que a gama de temperaturas mais vantajosa é de 700-900 °C.

Importa notar que, no tratado de Mariani-Cibo, existe ainda uma receita para preparar um terceiro tipo de amarelo, “mais carregado e mais belo”, a qual consiste em misturar seis onças de chumbo queimado, quatro onças de antimónio, uma onça de tutia alexandrina e uma onça de sal, em distribuir a mistura por pratos de terracota não vidrados, e em aquecê-los fora do forno, designadamente, nos canais de ventilação. Em regra, considera-se que a tutia é óxido de zinco impuro. Contudo, de acordo com pesquisas efetuadas por Dik *et al.* [39], ela poderá ser outra coisa, particularmente, óxido de estanho. Daí que tais investigadores tivessem procurado reproduzir este terceiro tipo de amarelo empregando, por um lado, óxido de zinco e, por outro, óxido de estanho, e aquecendo as misturas dos ingredientes a diversas temperaturas. Em ambos os casos obtiveram um pigmento amarelo formado por diversas fases, das quais a preponderante era antimoniato de chumbo e as outras seriam, possivelmente, óxidos ternários de chumbo-antimónio-zinco ou de chumbo-antimónio-estanho, dependendo da espécie de óxido utilizado.

Hradil *et al.* [40], seguindo um caminho paralelo, procuraram também sintetizar um pigmento amarelo do mesmo tipo, partindo de uma mistura de óxido de chumbo, óxido de antimónio e óxido de estanho, na proporção ($\text{Pb}:\text{Sb}:\text{Sn}$) de 2:1,5:0,5, contendo 10 % de cloreto de sódio, e calcinando-a a temperaturas entre 700 e 900 °C. Obtiveram então um produto amarelo de tonalidade variável, dependendo da temperatura de aquecimento, o qual foi identificado como sendo um óxido ternário de chumbo, antimónio e estanho. Santamaria *et al.* [41] procederam do mesmo modo, com idêntico sucesso. Todavia, dado que se trata de um pigmento diferente do antimoniato de chumbo, trataremos dele na secção seguinte.

É de assinalar que o amarelo-de-antimoniato-de-chumbo tem sido identificado em obras não só do século XVII como ainda dos séculos XVIII, XIX e XX, e com maior frequência nas do período entre 1750 e 1850, continuando hoje em dia a ser utilizado [29]. Para fazer a sua identificação com toda a segurança convém empregar várias técnicas de análise, pelo menos as seguintes: fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia Raman.

4.2.2 AMARELO-DE-CHUMBO-ESTANHO-E-ANTIMÓNIO

Os primeiros indícios da existência dum pigmento amarelo composto por chumbo, estanho e antimónio foram descobertos na década de 1950 por Turner e Roobsky [42] em dois fragmentos de vidro – uma tábua pertencente a um mosaico numa igreja bizantina do século XI, situada em Novgorod (Rússia), e um fragmento do gargalo numa garrafa esmaltada do século XIV, provavelmente síria – empregando a técnica de difração de raios X, pigmento esse que os autores descreveram como sendo uma solução sólida de óxido de chumbo e estanho (PbSnO_3) em antimoniato de chumbo ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$).

⁷ A receita de *giallo de vasari* (amarelo-de-oleiro), presente no manuscrito de Mariani-Cibo, foi traduzida para inglês por Dik *et al.* [39].

Por sua vez, David Bomford e Ashok Roy [43] anunciaram, em 1982, que tinham igualmente descoberto um pigmento amarelo composto por aqueles três elementos em duas pinturas de meados do século XVII – *A Anunciação*, de Nicolas Poussin, e *Paisagem com Mercúrio e o Lenhador Desonesto*, de Salvator Rosa – conservadas na *National Gallery* de Londres, fazendo notar no entanto, quanto à pintura de Poussin, que não ficara claro pelas análises realizadas se ele era uma variante de amarelo-de-chumbo-estanho ou simplesmente um tipo primitivo de amarelo-de-Nápoles. As técnicas analíticas usadas foram a espectroscopia de emissão com auxílio de um laser (LMA⁸) e a difração de raios X. Tal descoberta foi mais tarde confirmada por Ashok Roy e Barbara Berrie [44], fazendo uso dum espectrómetro de fluorescência de raios X acoplado a um microscópio eletrônico de varrimento (SEM-EDX). Estes dois investigadores revelaram ainda a presença do mesmo pigmento noutras pinturas do século XVII produzidas por Nicolas Poussin e Salvator Rosa, e também por outros artistas, designadamente, Claude Lorrain, Pietro de Cortona, Sassoferrato, Orazio Gentileschi e Giovanni Lanfranco. Concluíram, então, baseando-se no trabalho de Cascales *et al.* [45] sobre a síntese de novos pirocloros $Pb_2(MSb)O_{6,5}$ ($M = Ti, Zr, Sn, Hf$), que tal pigmento seria um óxido ternário de fórmula $Pb_2SnSbO_{6,5}$ com a estrutura do pirocloro. Note-se que, do ponto de vista estrutural, ele é análogo ao amarelo-de-antimoniato-de-chumbo e ao amarelo-de-chumbo-estanho do tipo II, o que explica as dificuldades inicialmente encontradas na sua identificação. O amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio foi, por exemplo, usado por Orazio Gentileschi para pintar o vestido da instrumentista representada no quadro *A Tocadora de Alaúde* (Figura 26).



Figura 26 – Orazio Gentileschi, *A Tocadora de Alaúde*. Óleo sobre tela, 1612/1615. 143 x 129 cm. *National Gallery of Art*, Washington.

⁸ Iniciais de *Laser Microspectral Analysis*.

É de sublinhar que todos os quadros em que este pigmento tinha sido detetado até 1998 são de pintores romanos, ou de artistas que haviam estado de uma maneira ou de outra ligados à cidade de Roma, e produzidas no século XVII, o que levou Roy e Berrie a sugerir que ele teria sido usado predominantemente naquela cidade, em meados do referido século. Esta ideia veio a ser corroborada por Cármen Sandalinas e Sérgio Ruiz-Moreno [46], cujas análises, efetuadas por espectroscopia Raman, permitiram adicionar à lista de artistas acima indicada os nomes de Giovanni Battista Langetti e Luca Giordano, bem como um anónimo espanhol com obras no Museu Frederic Marès de Barcelona. Mais tarde provou-se, porém, que não seria bem assim. Na verdade, trabalhos realizados por Hradil *et al.* [40] mostraram que o amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio foi também usado por artistas da Europa Central nos séculos XVIII e XIX. Além disso, Morrison [47] verificou que foi igualmente usado por artistas britânicos como Reynolds, que o empregou por exemplo em 1787 para pintar o retrato do general Elliott. É interessante notar que, ao contrário do que sucede com o amarelo-de-Nápoles, em nenhum dos livros de notas deixados por este pintor se encontrou qualquer referência a este pigmento. Tal incongruência tem sido interpretada como devida à confusão que se estabeleceu durante bastante tempo, nos meios artísticos e comerciais, quanto à terminologia usada para designar certos pigmentos amarelos, confusão essa à qual já nos referimos atrás. É possível que Reynolds, ao procurar comprar amarelo-de-Nápoles lhe tenham dado umas vezes o pigmento pretendido e outras o amarelo-de-chumbo-estanho-e-antimónio. Com efeito, o retrato do general Elliott não é a única pintura de Reynolds onde este último pigmento foi detetado.

4.2.3 AMARELO-ÍNDIANO

Como o seu nome indica, o amarelo-indiano chegou à Europa vindo da Índia, onde, segundo o historiador Moti Chandra, teria sido introduzido no início do século XV possivelmente através da Pérsia [48]. Sabe-se que nessa altura se vendia na cidade de Jaipur com o nome de *gogili*, palavra derivada do persa que significa “material de vaca”, passando mais tarde a ser designado por outros nomes entre os quais *peori*, *peuri*, *piuri* e *purree*. Era usado na pintura de miniaturas sobre papel, uso esse que perdurou até ao fim do período Mughal, ou seja, até meados do século XIX. De acordo com exames efetuados por Elisabeth FitzHugh em pinturas persas e indianas conservadas na *Freer Gallery of Art* de Washington, o seu emprego ter-se-ia restringido à pintura indiana, sobretudo à do período Mughal (Figura 27).

Desconhece-se quando foi iniciada a sua importação mas sabe-se, por documentos escritos, que em finais do século XVIII/princípios do século XIX já havia artistas europeus a usá-lo. Foi o caso do pintor-amador inglês Roger Dewhurst, que em cartas para amigos datadas de 1786 acusa a receção duma certa quantidade de amarelo-indiano e pede conselho sobre como preparar com ele pastilhas de aquarela [1]. Foi também o caso da aquarelista Mary Gartside, ativa em Londres entre 1781 e 1809, cujo ensaio sobre o claro-



Figura 27 – (a) Iluminura da escola de Rajput, estilo Mewar, incluída num manuscrito do Gita Govinda. Pintura sobre papel, 1725-1735. 2,2 x 4 cm. Detroit Institute of Arts. (b) Fotografia da mesma iluminura à luz ultravioleta, onde, devido à radiação emitida, se tornam evidentes as áreas pintadas com o amarelo-indiano.

-escuro, as cores e a composição, publicado em 1805 [49], é o primeiro livro impresso onde se faz referência a este pigmento. Foi ainda o caso do pintor suíço Bouvier, o qual, no seu manual de pintura dado a lume em 1827 [50], afirma que o amarelo-indiano é pouco conhecido, que provém de Inglaterra e que foi ele próprio um dos primeiros a divulgá-lo no continente.

O *piuri* (ou *purree*) era trazido para Inglaterra em estado bruto, apresentando-se com a forma de bolas de 3-4 onças (c. 100 g, em média), castanho-esverdeadas à superfície e amarelo-alaranjadas no interior, as quais exalavam um cheiro a urina. Durante algum tempo, este cheiro deu azo a que se levantassem dúvidas quanto à sua natureza e se especulasse sobre a sua origem: uns, admitiram que seria um produto formado na vesícula biliar de diversos animais como o camelo, o elefante e o búfalo; outros, opinaram que seria um depósito da urina destes animais; outros ainda presumiram que seria uma concreção intestinal; e houve até quem identificasse a sua origem na urina de certas variedades de serpentes. Interessante é a descrição que dele fez Léonor Mérimée, pintor e químico francês, no seu tratado de pintura de 1830 [51]: «Desde alguns anos que os ingleses nos enviam uma laca amarela brilhante, a qual é mesmo mais sólida que a maior parte das lacas desta cor. Um sábio naturalista que viajou na Índia disse-me que esta cor é preparada em Calcutá por um inglês que guarda zelosamente os seus processos; mas o nosso sábio descobriu que a matéria colorante desta laca é extraída de um arbusto denominado *memecylon tinctorium*, cujas folhas são usadas pelos indianos para tingir de amarelo. Devido ao cheiro

a urina de vaca que esta cor exala, é provável que tal urina seja empregue para extrair a tintura do *memecylon*». Se é certo que o referido arbusto se utilizava na Índia para produzir um corante amarelo [52], não encontramos contudo nenhum indício da existência de qualquer relação entre ele e o pigmento em causa.

O *purree*, em estado bruto, era purificado começando por reduzi-lo a pequenos pedaços, lavando-os com água a ferver as vezes necessárias para que a água deixasse de ficar colorida e, finalmente, secando-os. Uma vez purificado, apresentava-se então com uma cor amarelo-alaranjada muito bela.

A primeira tentativa para identificar o amarelo-indiano foi feita em 1844 pelo químico escocês John Stenhouse [53], cofundador da *Chemical Society* de Londres, o qual, após alguns ensaios com uma amostra de *purree*, conseguiu separar uma substância ácida de fórmula empírica $C_{20}H_9O_{11}$, que designou por *purreic acid* (ácido piúrico), concluindo que o *purree* em estado bruto proviria muito provavelmente do sumo duma árvore, o qual, uma vez extraído, seria saturado com magnésia e engrossado por fervura até adquirir a sua consistência real. Pela mesma altura Erdmann [54], partindo de uma amostra de “amarelo-indiano purificado fino” e de uma outra de “amarelo-indiano purificado extrafino”, adquiridas em Paris, conseguiu também separar uma substância ácida de fórmula $C_{40}H_{16}O_{21}$, à qual, atendendo à cor amarela dos respetivos sais, preferiu chamar *Euxanthinsäure* (ácido euxantínico), nome este que acabou por ser adotado internacionalmente. Em 1889 Graebe [55] verificou que o amarelo-indiano é uma mistura de sais de cálcio e magnésio do ácido euxantínico, dos quais o principal constituinte é o euxantato de magnésio de fórmula $C_{19}H_{16}O_{11}Mg \cdot 5H_2O$.

Contudo, o mistério da origem do *piuri* e do processo da sua preparação manteve-se até 1883, data em que foi revelado por Mukharji [56] numa carta para Joseph Hooker, diretor dos *Kew Gardens*, onde declara que era feito a partir da urina de vacas apascentadas com folhas de mangueira (*Mangifera indica* L.). Mukharji declarou ainda que tinha estado na aldeia onde o *piuri* era produzido, situada próximo de Monghyr, no estado de Bihar, descreveu com algum pormenor as várias operações envolvidas na sua produção (recolha da urina, concentração, precipitação, separação sólido-líquido, manufatura das bolas e secagem), referiu o preço por que o produto era vendido aos mercadores, afirmou que os aldeãos o tinham informado de que, ao contrário do que se dizia, as vacas assim alimentadas não morriam ao fim de dois anos, e confirmou esta sua informação acrescentando que vira vacas com 6-7 anos, as quais, embora apresentassem aspeto de doentes, tinham produzido *piuri* durante pelo menos quatro anos.

Segundo Heaton [57], teriam sido os protestos manifestados contra o mau trato que os camponeses davam às vacas, restringindo-lhes a alimentação a folhas da citada árvore, que levaram as autoridades de Calcutá a decretar em 1908

a proibição da produção de *piuri* por aquele processo. Sucedeu, porém, que todas as tentativas feitas para encontrar esse decreto, quer por Baer *et al.* [48], quer por Victoria Finlay [58], que em dada altura resolveu ir à Índia para investigar a história do pigmento, fracassaram. E o mesmo aconteceu com a tentativa de Finlay para descobrir na região de Monghyr vestígios da prática da produção de *piuri* conforme o que fora descrito por Mukharji. Daí que a ideia de que o *piuri* seria feito a partir da urina de vaca começasse a cair em descrédito.

Há que sublinhar, no entanto, que Trailokya Nath Mukharji não era pessoa que não merecesse confiança. Reputado funcionário do *Department of Revenue and Agriculture* do governo indiano, em Calcutá, e curador do *Indian Museum*, ligado à Secção de Arte e Economia, tinha a seu cargo a organização de exposições nacionais e internacionais de produtos agrícolas e industriais indianos e de obras de arte igualmente indianas, assim como a preparação dos respetivos catálogos, a colheita de amostras dos produtos a expor (cujas listas eram designadas por *Index Collection* [59]) e a seleção de obras de arte. É curioso que ainda hoje se podem ver nalguns museus do Reino Unido, e de países que estiveram sob o domínio britânico, vários exemplares dessas “coleções” contidos nos frascos originais, com rótulos indicando o respetivo produto e o nome de Mukharji, bem como diversas obras de arte que foram exibidas [60, 61]. É de notar, além disso, que Mukharji fez parte integrante de todas as exposições que organizou, fosse dando apoio aos visitantes, fosse intervindo nos debates e fazendo conferências sobre arte e economia indianas, e que se conhecem relatos de que nalgumas dessas exposições, sobretudo na realizada em Londres em 1886, a sua prestação alcançou grande notoriedade a ponto de ser eleito *Fellow of the Linnean Society*. Assim, ao contrário do que tem sido ultimamente apregoado, não vemos razões para deixar de acreditar na sua declaração sobre a origem do *piuri*. Aliás, o mesmo depoimento aparece também no catálogo que Mukharji preparou para a Exposição de Amesterdão de 1883, só que aí o *piuri* vem incluído na alínea correspondente aos ocre, com a explicação de que havia dois tipos: um, que era manufaturado a partir da urina de vaca; e um outro, de origem mineral, que era importado [62].

O amarelo-indiano é fluorescente, emitindo luz amarelo-alaranjada quando exposto à radiação ultravioleta de baixa energia, propriedade que tem sido aproveitada como critério (não único) para fazer a sua identificação. A título ilustrativo, mostra-se na Figura 27(b) a fotografia à luz ultravioleta da iluminura indiana representada na parte superior da mesma figura, onde, devido à fluorescência, se podem ver as áreas que foram pintadas com este pigmento.

São raros os casos em que o amarelo-indiano foi detetado na pintura europeia, e os poucos conhecidos datam quase todos do século XIX. Kühn [63] chegou a anunciar que o tinha identificado num quadro de Vermeer – *Mulher Segurando uma Balança* (Figura 28) – conservado na *National Gallery of Art* de Washington, particularmente na cortina do quarto onde se encontra a mulher. Mais tarde, porém,

Feller [64] verificou que tal era falso, o que veio a confirmar-se posteriormente.



Figura 28 – Vermeer, *Mulher Segurando uma Balança*. Óleo sobre tela. 40 × 35 cm. National Gallery of Art, Washington.

4.2.4 TERRA-DE-COLÓNIA (CASTANHO-DE-VAN DICK)

A terra-de-Colónia é um pigmento natural preparado a partir de extratos de depósitos de lignite ou turfa, composto por c. 90% de matéria orgânica e pequenas percentagens de óxidos de ferro, cálcio, alumínio e silício, e ainda por vestígios doutros metais como por exemplo magnésio, manganês, titânio, bário e cobre [64].

Começou a ser produzido na Alemanha em finais do século XVI ou princípios do século XVII, primeiro na região de Colónia e mais tarde na região de Cassel, recebendo por isso o nome de terra-de-Colónia e, posteriormente, o de terra-de-Cassel. Na verdade, no segundo quartel do século XVII, Théodore Turquet de Mayerne [16,17] designou-o por *terre de Cologne* e, em 1658, William Sanderson [12] chamou-lhe *Cullins earth*, *Colens-earth* e *terra-Colen*. O nome de terra-de-Cassel só foi introduzido no século XVIII, findo o qual passou a chamar-se castanho-de-van-Dyck. Este último nome teria sido sugerido por Ibbetson [65], embora sem motivo aparente pois não se conhecia nenhuma evidência técnica ou literária que permitisse associar o referido pigmento ao pintor Anthony van Dyck. Mais tarde, os ingleses acabaram por simplificar a escrita do nome representando-o por *Vandyke brown*.

É importante notar que durante o século XIX e as primeiras décadas do século XX se estabeleceu alguma confusão quanto à verdadeira natureza deste pigmento, em virtude de existirem então no mercado diversos materiais com o nome de castanho-de-van-Dyck, designadamente: a) o material em apreciação; b) um material produzido pela calcinação

da cortiça e doutras cascas de árvores; c) uma mistura de negro de fumo, ou carvão vegetal, com óxido férrico e ocre amarelo; d) um material obtido pela calcinação de algumas terras muito ferruginosas ou de certos ocre castanhos; e) uma variedade castanho-escura de colcotar⁹ [66-68]. Não é de estranhar portanto que, no que toca à sua estabilidade, se encontrem na literatura da época afirmações contraditórias, havendo alguns autores (os que se referem ao pigmento de natureza essencialmente orgânica) que o consideram fugitivo, e outros (os que aludem aos materiais constituídos sobretudo por óxido de ferro) que o tomam como fixo [68]. É de notar, além disso, que este pigmento foi conhecido também por outros nomes, designadamente, *coal brown*, *Kassel Umber*, *Rubens' brown* e *Spanish Brown*.

O castanho-de-van-Dyck tem sido identificado em diversas pinturas e aquarelas, sobretudo do século XIX, mas raramente do século XVII [67]. Na verdade, no que respeita à pintura barroca, só encontramos três referências relacionadas com a sua identificação em obras de Rubens [69], Rembrandt [70] e Velásquez [71], recorrendo quer a um teste microquímico com hidróxido de sódio (a sua dissolução conduz ao aparecimento de uma cor acastanhada), quer à espectroscopia de emissão (através da deteção do ferro e do manganês). Note-se, contudo, que estas técnicas são pouco rigorosas, convindo por isso que os resultados sejam confirmados mediante a espectroscopia de infravermelho, muito mais fiável.

Curiosamente, encontramos também uma referência relativa à identificação do castanho-de-Van-Dyck em duas pinturas do princípio do século XVI [72], atribuídas a Gerard David, o que, caso ela venha a ser confirmada, fará recuar a data do início da utilização deste pigmento aproximadamente um século.

Atendendo ao facto de a composição do castanho-de-van-Dyck ser muito complexa, e daí advirem grandes dificuldades para a sua identificação, têm sido feitos recentemente alguns estudos a nível molecular, recorrendo a diversos métodos instrumentais de análise entre os quais a espectrometria de massa (DTMS, DTMS/MS, Py-TMAH-GC/MS, ESI-FTICRMS) [73,74].

4.2.5 LACAS (SCHIET-YELLOWS)

De acordo com Hermens e Wallert [22], o nome *schiet-yellow* surgiu pela primeira vez em meados do século XVI como variante de *schütt gäl* (ou *schütt gelb*), nome que Valentin Boltz von Rufach usou no seu livro sobre iluminura [75] para designar uma laca amarela preparada a partir de flores da giesta dos tintureiros (*Genista tinctoria* L.). Tais nomes, assim como a variante holandesa *schijtgeel* atrás referida, continuaram a ser empregues no século XVII para designar não só a referida laca mas também outras lacas amarelas obtidas a partir de diversas matérias-primas vegetais. É curioso que os ingleses chamavam-lhes vulgarmente *pink*, palavra que só no século XVIII passou a ter o significado atual de cor-de-rosa.

A matéria-prima geralmente usada na sua produção era o corante extraído de bagas de espinheiro, e daí que os franceses lhes dessem o nome de *stil-de-grain* (*stil* do latim *stilla*, que quer dizer gota, e *grain* do latim *granum*, que significa grão, baga). Eram também produzidas usando corantes extraídos do lírio-dos-tintureiros e de certas madeiras amarelas como a amoreira-dos-tintureiros (*Chlorophora tinctoria* L., *Morus tinctoria* ou *Maclura tinctoria*).

Conhecem-se várias receitas da época barroca para preparar estas lacas, algumas das quais em escala industrial, nomeadamente as que foram descritas pelo fabricante holandês de materiais de pintura, Willem Pekstock [26]. Uma delas, datada de 1666, consistia no seguinte: a) numa caldeira, cozer em água durante 3 h uma mistura de c. 15 lb de bagas de espinheiro e 40 lb de madeira amarela; b) separar o líquido dos sólidos, com auxílio dum filtro, recolhendo o líquido numa tina e reciclando os sólidos para a caldeira; c) a estes, juntar 30 lb de lírio-dos-tintureiros, cobrir com água e cozer novamente durante 4 h; d) retirar o lírio, separar os restantes sólidos do líquido por filtração, e transferir o filtrado para a tina onde se recolhera o líquido resultante da primeira filtração; e) à mistura dos dois líquidos juntar 100 lb de cré fino (CaCO_3) e c. 21 lb de alúmen [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], agitar bem e aguardar dois a três dias, repetindo de vez em quando a agitação; f) por fim, deixar sedimentar o produto obtido, separá-lo do líquido e secá-lo.

As bagas de espinheiro mais usadas eram as da espécie *Rhamnus catharticus* L., que se colhiam verdes (em julho-agosto), sendo as maduras empregues para produzir lacas verdes. As substâncias colorantes presentes nestas bagas, bem como no lírio-dos-tintureiros, são derivados da flavona, principalmente a ramnetina, (3,5,3',4'-tetra-hidroxi-7-metoxiflavona), o quemperol (3,5,7,4'-tetra-hidroxiflavona) e a quercetina (3,3',4',5,7-penta-hidroxiflavona), e em menor grau derivados da antraquinona, cuja existência faz desviar o tom ligeiramente de amarelo para amarelo-alaranjado. Por outro lado, a principal substância colorante presente na madeira da amoreira-dos-tintureiros é também um derivado da flavona, nomeadamente, a morina (3,5,7,2',4'-penta-hidroxiflavona) que possui propriedades fluorescentes, conferindo à laca um brilho característico.

Conforme Léonor Mérimée fez notar [51], «as lacas amarelas são em geral pouco estáveis, sendo por isso que, em muitos quadros flamengos, se veem as folhas das árvores de cor azul, em virtude de a laca amarela, misturada com o azul-ultramarino, ter desbotado». Tal desbotamento tem sido encontrado não só em quadros flamengos mas também noutros como, por exemplo, a *Alegoria da Pintura*, de Vermeer (Figura 29), onde o laurel na cabeça da jovem modelo se apresenta agora azul, e a *Rua Pequena*, de Vermeer, e *Figuras num Quintal duma Casa*, de Pieter de Hooch, nos quais as plantas se tornaram igualmente azúis [22].

A fim de determinar as causas do referido desbotamento, Sauders e Kirby [76] pesquisaram a ação da luz nalgumas lacas amarelas produzidas a partir de corantes extraídos de bagas de espinheiro, casca de carvalho negro (*Quercus*

⁹ Óxido férrico usado como pigmento e agente de polimento do vidro.



Figura 29 – Vermeer, *A Alegoria da Pintura*. Óleo sobre tela. 130 × 110 cm. Kunsthistorisches Museum, Viena.

velutina) e lírio-dos-tintureiros, usando receitas antigas europeias e estudando a influência dos seguintes fatores: a) natureza do substrato; b) natureza do aglutinante; c) mistura com branco-de-chumbo; e d) tipo de luz. As principais conclusões a que chegaram foram resumidamente as seguintes: 1) dos corantes considerados, o extraído do lírio-dos-tintureiros parece ser o mais instável; 2) a estabilidade das lacas depende muito do substrato – geralmente alumina hidratada, pura ou misturada com carbonato de cálcio –, sendo as de substrato com cálcio mais instáveis do que as outras; 3) o aglutinante parece oferecer alguma proteção contra a luz, sendo que, para camadas de tinta com a mesma densidade pigmentária, a têmpera de ovo protege menos do que o óleo; 4) a adição de branco-de-chumbo às lacas origina um aumento da sua instabilidade, que será tanto maior quanto maior for a proporção de branco adicionado; 5) a radiação ultravioleta faz aumentar o desbotamento.

4.3 PIGMENTOS VERDES

Na época barroca não houve novidades quanto aos pigmentos verdes, limitando-se o seu uso aos pigmentos do passado, principalmente aos seguintes: verdigris (uma mistura de acetatos de cobre de diferentes composições); resinato de cobre (uma mistura de sais de cobre com ácidos carboxílicos da resina usada na sua produção); malaquite artificial (um carbonato básico de cobre de composição química aproximadamente igual à da malaquite natural), o qual em Inglaterra era designada por *green verditer* e *green bice*; sulfato básico de cobre produzido artificialmente, que ocorre na natureza sob a forma do mineral posnjakite; e lacas verdes, especialmente as produzidas a partir de bagas maduras de espinheiro. De todos estes pigmentos nos ocupámos já em números anteriores do *Química* [24e,g].

Há que lembrar todavia que, para produzir a cor verde, muitos artistas misturavam pigmentos azuis com pigmentos amarelos, sobretudo lacas, ou recorriam à técnica de velatura sobrepondo camadas de lacas amarelas a camadas de tinta azul.

4.4 PIGMENTOS AZUIS

Na época barroca, tal como aconteceu com os pigmentos verdes, não foram produzidos novos pigmentos azuis, limitando-se o uso destes aos pigmentos do costume, principalmente aos seguintes: azurite (um carbonato básico de cobre); azul-ultramarino (um aluminossilicato de sódio e cálcio com enxofre e cloro, obtido a partir do lápis-lazúli); azul-de-esmalte (um vidro potássico com uma pequena percentagem de cobalto); e cinzas (um carbonato básico de cobre de composição química aproximadamente igual à da azurite, que era conhecido em Inglaterra pelos nomes de *blue verditer* e *blue bice*). Destes pigmentos já tratámos também em números anteriores do *Química* [24e,g].

Na primeira década do século XVIII foi descoberto, porém, um novo pigmento – o azul-da-Prússia –, que depressa começou a ser usado pelos pintores do movimento rococó e se tornou posteriormente um pigmento muito popular. Vejamos em que consiste.

4.4.1 AZUL-DA-PRÚSSIA

O azul-da-Prússia, conhecido também por azul-de-Berlim, é o hexacianoferrato(II) de ferro(III), cuja composição pode variar entre a equivalente a $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 14-16$) e a equivalente a $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 1-5$ e M é um catião monovalente como K^+ ou NH_4^+) consoante o processo de preparação.

A primeira notícia publicada sobre este pigmento numa revista científica foi uma nota anónima [77], vinda a lume em 1710, a qual, de acordo com Alexander Kraft [78], seria da autoria de Johann Leonhard Frisch, um naturalista alemão, amigo de Leibniz e seu colega na *Königlich-Preußische Akademie der Wissenschaften*. Escrita em latim e traduzida há uma vintena de anos para inglês [79], é omissa quanto à data da descoberta, ao descobridor e ao método de preparação. Tais detalhes, com exceção da data, só vieram a ser publicados em 1731 num livro do médico e químico alemão Georg Ernst Stahl [80], designadamente, que o descobridor fora um fabricante de pigmentos e corantes chamado Diesbach e que a descoberta ocorrera por acaso em Berlim no laboratório de Johann Konrad Dippel, alquimista, médico e teólogo, onde este produzia um estranho *oleum animale* a partir de sangue de boi. A versão mais comum do incidente é que, quando Diesbach estava a preparar uma laca de carmim pela receita habitual¹⁰, ao juntar potassa ao

¹⁰ A receita da laca de carmim consiste em ferver uma dada porção de cochililha em água, juntar ao extrato alúmen $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ e sulfato ferroso e, por fim, uma certa quantidade de potassa (K_2CO_3) que precipita o hidróxido de alumínio e arrasta consigo a substância cromogénica.

corante extraído da cochinilha obteve inesperadamente um produto azul. E isso porque, tendo-se acabado a potassa que costumava usar, Diesbach utilizou uma potassa cedida por Dippel, que havia sido reciclada repetidas vezes nas operações de produção do tal óleo-animal e, portanto, tinha ficado contaminada com ele. É provável que o referido óleo consistisse numa mistura de bases nitrogenadas e de vários cianetos de alquilo resultantes da degradação térmica de moléculas com ligações C-N, como a hemoglobina, mistura essa que continha, por conseguinte, um dos ingredientes essenciais – o grupo CN – para formar o ião complexo hexacianoferrato. Daí que Diesbach, ao adicionar a potassa ao extrato de ácido carmínico que já continha ferro, tivesse obtido em vez da laca vermelha o hexacianoferrato de ferro azul. Não terá sido difícil para Dippel perceber que a causa principal de tal anomalia fora o sangue de boi e, dado que o novo pigmento apresentava um azul intenso capaz de fazer concorrência ao caríssimo azul-ultramarino, é natural que tanto ele como Diesbach se tivessem apressado a desenvolver um processo para o produzir. Não se sabe exatamente quando o conseguiram, mas as análises até agora efetuadas em pinturas das primeiras décadas do século XVIII mostraram que pelo menos em 1709 o azul-da-Prússia já estava a ser utilizado [81]. O seu uso, tanto na pintura de cavalete como na aquarela e pintura de interiores, difundiu-se muito rapidamente, devido não só às magníficas características que apresentava mas também ao facto de ser barato. É certo que em meados do século XVIII a sua estabilidade começou a ser questionada mas, apesar disso, a sua popularidade não diminuiu.

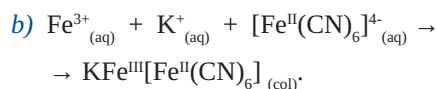
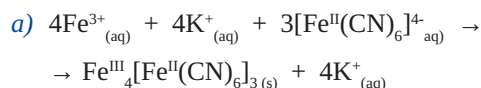
O processo de preparação do azul-da-Prússia foi mantido em segredo até 1724, data em que o naturalista inglês John Woodward [82] o publicou nas *Philosophical Transactions*, em latim, realçando que lho tinham mandado da Alemanha mas sem revelar o remetente. Consistia, sucintamente, em aquecer ao rubro quantidades iguais de nitrato e tartarato de potássio, juntar à mistura sangue de boi em pó e aquecê-la de novo até à incandescência. A massa obtida era depois lavada com água e, por fim, a água de lavagem era tratada com uma solução de álumen e sulfato ferroso dando origem à formação dum precipitado azul-esverdeado, que passava a azul-escuro pela adição de ácido clorídrico. É de assinalar que, juntamente com este artigo, foi publicado um outro sobre o mesmo pigmento, em inglês, da autoria do químico John Brown [83], onde confirma experimentalmente a validade do processo e apresenta os resultados das suas próprias investigações, designadamente, que a carne de boi produz os mesmos efeitos que o sangue, e que a substituição do sulfato ferroso por sais doutros metais, como por exemplo prata, mercúrio, cobre, bismuto e chumbo, conduz à formação de compostos alternativos que não são azúis. Em 1725, o processo foi reproduzido de novo pelo químico e médico francês Étienne-François Geoffroy, o qual, nas comunicações que fez à *Académie Royale des Sciences* [84,85] apresentou os resultados das suas investigações, em particular, que o azul-da-Prússia também podia ser preparado empregando, em vez de sangue ou carne de boi, outras partes de animais como cascos, cornos, cabelo e pele.

Recentemente, Alexander Kraft [78,86] procurou averiguar quem teria sido a pessoa que enviou a receita do processo de preparação a John Woodward, pesquisando por um lado a correspondência deste guardada nos arquivos da *Royal Society* e, por outro, a correspondência de Leibnitz, em particular a que trocou com o seu amigo Johann Leonhard Frisch. Esse estudo permitiu-lhe descobrir que tal pessoa foi Caspar Neumann, professor de química farmacêutica no *Collegium medico-chirurgicum* de Berlim e colega de Frisch e de Leibnitz na *Königlich-Preußische Akademie*, como ainda chegar a conclusões interessantes sobre a data da descoberta, os lugares onde o pigmento veio a ser produzido durante os primeiros tempos, e os responsáveis pela sua produção, a saber: a) que a descoberta teria ocorrido entre 1704 e 1707, sendo 1706 a data mais provável; b) que de 1708 a 1716 foi produzido em Berlim por Diesbach e Frisch, e vendido sobretudo por este com enorme proveito; c) que entre 1707 e 1714 foi igualmente produzido nos Países Baixos por Dippel, para onde fora viver fugido de Berlim. Depois da revelação do segredo do processo, em 1724, o azul-da-Prússia começou também a ser produzido noutros países como a Inglaterra e a França.

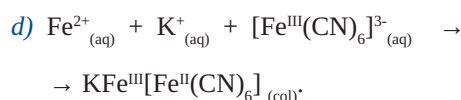
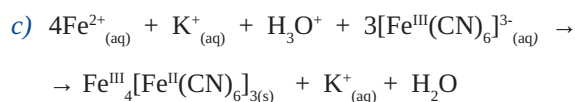
As primeiras investigações significativas sobre este pigmento ficaram a dever-se a Pierre-Joseph Macquer [87], que concluiu que seria um composto resultante da união do óxido de ferro com uma substância inflamável, composto esse que podia transformar-se por calcinação num álcali volátil e carvão. Tal substância, conhecida hoje pelo nome de cianeto de hidrogénio, HCN, veio a ser isolada por Carl Wilhelm Scheele em 1782 e, devido ao seu comportamento na água, designada por ácido prússico. Claude Louis Berthollet [88] também se interessou pelo seu estudo e, em 1787, chegou à conclusão de que ela é uma combinação de carbono, nitrogénio e hidrogénio, isenta de oxigénio. Por seu turno, Joseph Louis Gay-Lussac [89, 90], prossequindo as referidas investigações, preparou em 1815 o cianeto de hidrogénio puro, determinou a sua fórmula química e estudou as suas reações, nomeadamente, a síntese do cianogénio (CN)₂. Contudo, no que diz respeito à síntese do azul-da-Prússia, só houve progressos significativos na segunda metade do século XIX com o desenvolvimento da indústria do “gás do carvão”, em particular no tocante à extração de subprodutos, um dos quais é precisamente o referido pigmento [91]. Hoje em dia, os métodos de preparação do azul-da-Prússia baseiam-se em reações de precipitação de um sal de ferro com um hexacianoferrato, havendo que distinguir dois tipos – direto e indireto – dos quais o indireto é o mais usado na indústria de pigmentos [79,92,93].

O método direto consiste em adicionar uma solução de cloreto férrico a uma solução acidificada de hexacianoferrato(II) de potássio em ebulição. É de sublinhar, porém, que a composição do produto obtido varia com as quantidades relativas dos reagentes do seguinte modo: a) quando se emprega cloreto férrico em excesso, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) praticamente isento de potássio, sendo então costume designar o azul-da-Prússia por “insolúvel”; b) quando se emprega uma quantidade equimolar de cloreto férrico ou um excesso de

hexacianoferrato(II) de potássio, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) contendo potássio e o pigmento, embora insolúvel, é denominado “solúvel”, devido ao facto de ser facilmente peptizado dando origem a uma suspensão coloidal que passa através do filtro e não consolida,



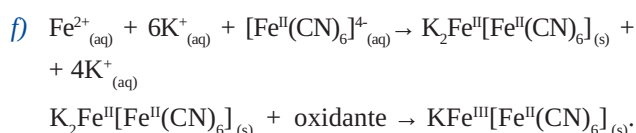
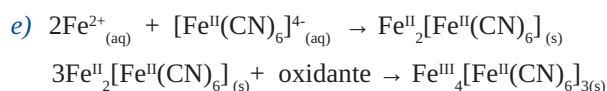
Uma variante menos comum do método direto consiste em adicionar uma solução de sulfato ferroso a uma solução de hexacianoferrato(III) de potássio. Neste caso, a composição do produto varia também de acordo com as quantidades relativas dos reagentes: c) empregando sulfato ferroso em excesso, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) praticamente isento de potássio, ao qual se dá o nome de “insolúvel”; d) empregando uma quantidade equimolar de sulfato ferroso ou um excesso de hexacianoferrato(III) de potássio, forma-se um precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(III) contendo potássio, e o produto é designado por “solúvel”,



Ao pigmento produzido a partir do FeSO_4 e do $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ chamou-se inicialmente azul-de-Turnbull¹¹, nome que acabou por se manter durante muito tempo pois julgava-se que fosse o hexacianoferrato(III) de ferro(II) e, portanto, diferente do azul-da-Prússia. Porém, análises efetuadas por espectroscopia Mössbauer vieram mostrar que em ambos os casos o Fe^{II} está rodeado octaédricamente por seis átomos de carbono e o Fe^{III} rodeado octaédricamente por seis átomos de nitrogénio, ou seja, que o azul-de-Turnbull e o azul-da-Prússia são afinal a mesma substância [95]. Isso porque a formação do precipitado de hexacianoferrato de ferro por esta variante é acompanhada por uma reação de transferência eletrônica entre os iões de Fe^{II} e Fe^{III} , a qual leva invariavelmente ao hexacianoferrato(II) de ferro(III), caracterizado pelo elemento estrutural $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C-N-Fe}^{\text{III}}$. É de salientar que a cor intensa do azul-da-Prússia resulta justamente da transferência eletrônica através deste elemento estrutural, quando a luz é absorvida a c. 700 nm.

O método indireto consiste em duas fases: na primeira, adiciona-se uma solução dum sal ferroso a uma solução de

hexacianoferrato(II) de potássio, donde resulta a formação dum precipitado de hexacianoferrato(II) de ferro(II), a que se dá o nome de branco-de-Berlim; na segunda, o produto formado é oxidado recorrendo a um oxidante forte (clorato ou cromato) que o transforma em hexacianoferrato(II) de ferro(III). Também neste método a composição do produto final obtido varia de acordo com as quantidades relativas dos reagentes usados: e) empregando um excesso de sal ferroso, obtém-se um precipitado de $\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ isento praticamente de potássio, e a sua oxidação dá origem a $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{3(\text{s})}$, ou seja, ao azul-da-Prússia dito “insolúvel”; f) empregando uma quantidade equimolar de sal ferroso ou um excesso de $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, obtém-se um precipitado de $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{(\text{s})}$ o qual, por oxidação, dá origem a $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{(\text{s})}$, isto é, ao azul-da-Prússia dito “solúvel”,



A pintura mais antiga onde este pigmento foi detetado é talvez a *Deposição de Cristo* de Pieter van der Werff (Figura 30), datada de 1709, que faz parte da coleção da Fundação dos Palácios e Jardins Prussianos de Berlim-Brandemburgo, em Potsdam [82]. Foi também identificado em pinturas de Watteau pintadas em c. 1710 [96], como por exemplo a *Noiva de Aldeia* e o *Embarque para Cîteira* (Figura 31), da mesma coleção, o que mostra que por essa altura já estaria disponível em Paris, possivelmente através de Johann Leonhard Frisch. Verificou-se além disso que, desde 1710, fazia parte da paleta dos pintores da corte prussiana – Pesne, Gericke, Manyóki e Weidemann. A partir do início da segunda metade do século XVIII, o seu uso depressa se difundiu por toda a Europa, passando também a ser utilizado por pintores americanos. Vários exemplos da sua aplicação poderão encontrar-se no artigo de revisão de Barbara Berrie [92].



Figura 30 – Pieter van der Werff, *Deposição de Cristo*. Óleo sobre tela. Bildergalerie, Palácio Sanssouci, Potsdam.

¹¹ O nome azul-de-Turnbull deriva do facto de ter sido a firma escocesa J. M. & W. Turnbull que lançou o referido pigmento no mercado [94].



Figura 31 – Antoine Watteau, *Embarque para Citera*. Óleo sobre tela, 1718. 129 x 194 cm. Palácio de Charlottenburb, Potsdam.

Embora inicialmente tivesse sido anunciado que o azul-da-Prússia era um pigmento estável, não levou muito tempo a reconhecer-se que não era assim. De facto, em 1757 já Robert Dossie [97] advertiu que «*with respect to standing, Prussian blue can neither be esteemed the most perfect, nor the most faulty colour. When it is very dark, [...], it will sometimes stand extremely well; [...]: on the other hand, when it is light, or with a small proportion of tinting part, it is more frequently bright, and cool, as it is called, [...]; but extremely subject to fly, or to turn to a greyish green*». Pela mesma altura Pernety [98] chamou a atenção para o facto de que, na pintura a óleo, o azul-da-Prússia “*devient un peu vert dans la fuite du tems*”. Por outro lado, em 1834, Fernbach noticiou que as tintas de azul-da-Prússia desbotam por exposição ao sol mas que recuperam a cor na obscuridade se o tempo de exposição não for demasiado longo [79]. Pouco depois, este comportamento foi confirmado por George Field [99], interpretando-o como sendo devido «*to the action and reaction by which it (the color) acquires or relinquishes oxygen alternately*». Field confirmou, ainda, que o azul-da-Prússia pode adquirir por vezes uma cor esverdeada e explicou tal alteração «*by a developement of the yellow oxide of iron*». Em meados do século XIX, Chevreul [100] procurou também investigar a degradação deste pigmento por ação da luz, se bem que num contexto diferente, designadamente, em tecidos tingidos. É de sublinhar, contudo, que foi só no século XX, sobretudo na última década, que se começaram a desenvolver estudos aprofundados sobre o desbotamento e demais alterações do azul-da-Prússia, tanto na pintura a óleo como na aguarela.

O primeiro desses estudos foi realizado por Kirby e Saunders [101] com o objetivo de avaliar os principais fatores que influenciam as referidas alterações, especialmente, o método de preparação do pigmento e a mistura de cargas. Envolveu várias operações, em particular as seguintes: *a)* preparação de azul-da-Prússia com base nalgumas receitas dos séculos XVIII e XIX; *b)* produção de tintas de óleo de linhaça a partir quer dos respetivos preparados, quer de amostras históricas de azul-da-Prússia produzido naquela mesma época, às quais se juntou branco-de-chumbo em diferentes proporções; *c)* exposição à luz dessas tintas e ava-

liação das respetivas cores antes e durante a exposição; *d)* exame minucioso de um número considerável de pinturas setecentistas e oitocentistas pertencentes à *National Gallery* de Londres. Deste estudo foi possível extrair várias conclusões, das quais destacamos as seguintes: *a)* a instabilidade das tintas de azul-da-Prússia depende sobretudo da quantidade de carga que contêm (alumina, amido, sal de cálcio, barite ou caulino), seja adicionada deliberadamente, seja derivada duma deficiente purificação do pigmento; *b)* a adição de branco-de-chumbo ao azul-da-Prússia faz aumentar o seu desbotamento pela luz; *c)* a instabilidade do azul-da-Prússia depende ainda da sua composição, sendo o pigmento dito “insolúvel” mais estável que o “solúvel”; *d)* a sua alteração parece dar-se por dois processos: um, razoavelmente rápido e reversível, que é responsável pelo desbotamento e recuperação da cor quando a tinta é exposta à luz por pouco tempo e a seguir colocada às escuras, e um outro, mais lento e irreversível, que ocorre quando a exposição à luz é longa e culmina numa cor que uns têm definido como verde-acinzentado ou verde-amarelado e os autores do estudo como cinzento-amarelado. Não conseguiram, porém, esclarecer os mecanismos de ambos os processos.

Recentemente, Louise Samain *et al.* [93,102-104] realizaram um segundo estudo aprofundado sobre o mesmo tema, o qual diferiu do anterior sobretudo no seguinte: *a)* o número de amostras de azul-da-Prússia preparadas a partir de receitas do século XVIII foi bastante maior, e maior também foi a quantidade de amostras históricas ensaiadas, algumas das quais do século XX; *b)* o pigmento branco adicionado às tintas de óleo de linhaça, produzidas a partir de tais amostras, foi não só o branco-de-chumbo como ainda o branco-de-zinco e o branco-de-titânio; *c)* recorreu-se a uma maior variedade de métodos instrumentais de análise, o que permitiu obter um conjunto mais vasto de informações sobre as substâncias em jogo, especialmente informações de natureza estrutural. Das conclusões extraídas salientamos as seguintes: *a)* a viragem da cor do azul-da-Prússia para verde, mencionada por Pernety e Dossie em meados do século XVIII, está relacionada com o facto de ele ter sido preparado de acordo com receitas primitivas envolvendo a calcinação de sangue de boi, as quais dão origem à formação de nano-cristais de $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$; *b)* a cor do azul-da-Prússia é função do tamanho das partículas e do número de defeitos estruturais, os quais dependem por sua vez da técnica de preparação; *c)* os defeitos são essencialmente lacunas, devidas à falta do ião $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$; quanto maior for o número de lacunas tanto menor será a quantidade de elementos estruturais $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C-N-Fe}^{\text{III}}$ presentes nas partículas e, por conseguinte, menores serão a transferência eletrónica resultante da absorção da luz e a intensidade da cor; *d)* quando aplicado puro, o azul-da-Prússia é estável à luz, mas se misturado com um pigmento branco deixa de sê-lo, em virtude da ocorrência de reações redox nas camadas pictóricas; o grau de descoloração depende do pigmento branco usado na mistura.

REFERÊNCIAS

- [24] J.M.P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)*: a) **62** (1996) 11-18; b) **66** (1997) 17-24; c) **82** (2001) 57-64; d) **103** (2006) 33-44; e) **104** (2007) 39-50; f) **129** (2013) 49-55; g) **130** (2013) 35-43
- [25] C. Miguel, J.V. Pinto, M. Clarke, M.J. Melo, *Dyes and Pigments* **102** (2014) 210-217
- [26] R.J. Gettens, R.L. Feller, W.T. Chase, in A. Roy (Editores), *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 2, 1993, p. 159-182
- [27] H. Kopp, *Geschichte der Chemie*, vol.4, Braunschweig, 1847, p. 187
- [28] D. Bomford, C. Brown, A. Roy, *Art in the Making, Rembrandt*, National Gallery Publications Limited, 1988, p. 22
- [29] I.N.M. Wainwright, J.M. Taylor, R.D. Harley, em R.L. Feller (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.1, 1986, 219-254
- [30] G. Molina, G.P. Odin, T. Pradell, A.J. Shortland, M. S. Tite, *J. Archaeol. Sci.* **41** (2014) 171-184
- [31] J.M.P. Cabral, *Química (Boletim da SPQ)*, **102** (2005) 39
- [32] V. Biringuccio, *De la Pirotechnia*, Venice, Venturino Roffinello, 1540. Traduzido para inglês e editado por C. S. Smith & M. T. Gnudi, Cambridge, 1966
- [33] C. Piccolpasso, *Li tre libri dell'arte del vasajo*, Roma, Dello Stabilimento Tipografico, 1857. Traduzido para francês por C. Popelyn, Paris, Librairie Internationale, 1861
- [34] G.B. della Porta, *Magiæ Naturalis Libri Viginti*, 1589, livro VI, capítulo VIII.
- [35] G. Passeri, *Istoria delle pitture in majolica fatte in Pesaro e ne' luoghi circonvicini*, seconda edizione, Pesaro, 1857
- [36] M.P. Merrifield, *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, Dover Publications, Inc., Mineola, N.Y., 1999
- [37] H. Kühn, *Stud. Conser.* **13** (1968) 7-33
- [38] A. Pozzo, *Prospettiva de Pittori e Architetti, Parte seconda*, Roma, Giovanni Generoso Salomoni, 1758
- [39] J. Dik, E. Hermens, R. Peschar, H. Schenk, *Archaeometry* **47** (2005) 593-607
- [40] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, V. Grúnwaldová, I. Fogaš, C. Miliani, *J. Cult. Herit.* **8** (2007) 377-386
- [41] U. Santamaria, G. Agresti, C. Pelosi, *Fatto d'Archimia. Los pigmentos artificiales en las técnicas pictóricas*, 2012, p. 145-156
- [42] W.E.S. Turner, H. P. Rooksby, *Glastech. Ber.* **32 K** (1959) 17
- [43] D. Bomford, A. Roy, *National Gallery Technical Bulletin* **6** (1982) 67
- [44] A. Roy, B.H. Berrie, em A. Roy, P. Smith (Editores), *Painting Techniques: History, Materials and Studio Practice*, IIC, London (1998) p. 160-165
- [45] C. Cascales, J.A. Alonso, I. Rasines, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 675-677
- [46] C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno, *Stud. Conser.* **49** (2004) 41-52
- [47] R. Morrison, *National Gallery Technical Bulletin* **31** (2010) 112-128
- [48] N.S. Baer, A. Joel, R.L. Feller, N. Indictor, em R.L. Feller (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 1, 1986, p. 17-36
- [49] M. Gartside, *An Essay on Light and Shade, on Colours, and on Composition in General*, London, 1805
- [50] M.P.L. Bouvier, *Manuel des jeunes artistes et amateurs en peinture*, Paris et Strasbourg, 1827
- [51] J.-F.-L. Mérimée, *De la Peinture à l'huile, ou des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, Paris, 1830, p. 120
- [52] M.C. Cooke, em P. L. Simmonds (Editor), *The Technologist. A Monthly Record of Science Applied to Art and Manufacture*, vol. 1, 1861, p. 1-10
- [53] J. Stenhouse, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, vol. 25, No. 167 (1844) 321
- [54] O.L. Erdmann, *J. Prakt. Chem.* **33** (1844) 190-209
- [55] C. Graebe, *Annalen der Chemie* **254** (1889) 265-303
- [56] T.N. Mukharji, *Journal of the Society of Arts* **32** (1883-1884) 16
- [57] N. Heaton, *Outlines of Paint Technology*, 3rd ed., London, 1947
- [58] V. Finlay, *Color: a Natural History of the Palette*, Random House Trade Paperback Edition, 2004
- [59] G. Watt, *A Dictionary of the Economic Products of India*, vol. 1, Calcuta, 1885, p. iii
- [60] C. McKeich, *reCollections: Journal of the National Museum of Australia* **3** (2008) 1
- [61] J.C. Harle, A. Topsfield, *Indian Art in the Ashmolean Museum*, Oxford, 1987
- [62] T.N. Mukharji, *Descriptive Catalogue of Indian Produce Contributed to the Amsterdam Exhibition of 1883*, Calcutta, 1883, p. 115
- [63] H. Kühn, *Report and Studies in the History of Art* **2** (1968-1969) 191
- [64] R.L. Feller, R.M. Johnston-Feller, em E. W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.3, 1997, p. 157-190
- [65] J.C. Ibbetson, *Process of Tinted Drawing*, privately printed, 1794
- [66] G.H. Hurst, *Painter's Colours, Oils, and Varnishes: A Practical Manual*, Charles Griffin & Company Limited, London, 1892
- [67] C.D. Holley, E.F. Ladd, *Analysis of Mixed Paints, Color Pigments, and Varnishes*, John Wiley & Sons, New York, 1908
- [68] A.H. Church, *The Chemistry of Paints and Painting*, 4th ed., Seeley, Service & Co. Limited, London, 1915
- [69] H. von Sonnenberg, *Maltechnik-Restaur* **85**, no. 3 (1979) 181
- [70] H. Kühn, *Maltechnik-Restaur* **83** (1977) 223
- [71] R. Newman, G. McKim-Smith, *American Institute for Conservation: Preprints, 10th annual meeting* (1982), 133

- [72] M. H. Butler, *Museum Studies* (Art Institute of Chicago) **8** (1976) 59
- [73] G.M. Languri, J.J. Boon, em R. Van Grieken (editor), *7th International Conference of Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Antwerp, Belgium, 2-6 June 2002
- [74] G.M. Languri, *Molecular studies of Asphalt, Mummy and Kassel earth pigments: their characterization, identification and effect on the drying of traditional oil paint*, Dissertation, 2004
- [75] V. Boltz von Rufach, *Illuminirbuch*, Basel 1549, facsimile edn, ed. C. J. Benziger, Munich 1913, reed. Schaan (Liechtenstein) 1982, p. 73
- [76] D. Saunders, J. Kirby, *National Gallery Technical Bulletin* **15** (1994) 79
- [77] Anónimo, *Miscellanea Berolinensia ad incrementum Scientiarum*, Tomus1 (1710) 377
- [78] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **33** (2008) 61-67
- [79] J. Kirby, *National Gallery Technical Bulletin* **14** (1993) 70
- [80] G.E. Stahl, *Experimenta, Observationes, Animadversiones, CCC Numero, Chymicae et Physicae*, Berlin, 1731, p. 281-283
- [81] J. Bartoll, *The early use of Prussian blue in paintings*, 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008
- [82] J. Woodward, *Philos. Trans. R. Soc.* **33** (1724) 15
- [83] J. Brown, *Philos. Trans. R. Soc.* **33** (1724) 17
- [84] É.-F. Geoffroy, *Mém. Acad. R. Sci.* (1725) 153
- [85] É.-F. Geoffroy, *Mém. Acad. R. Sci.* (1725) 220
- [86] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **34** (2009) 134-140
- [87] P.-J. Macquer, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences* (1752) 79
- [88] C.L. Berthollet, *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* (1787) 148
- [89] J.L. Gay-Lussac, *Annales de chimie* **44** (1811) 128
- [90] J.L. Gay-Lussac, *Annales de chimie* **95** (1815) 136
- [91] K.R. Lange, *The By-Products of Coal-Gas Manufacture*, D. Van Nostrand Company, New York, 1915
- [92] B.H. Berrie, em E.W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.3, 1997, p. 191-217
- [93] L. Samain, F. Grandjean, G.J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, D. Strivay, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 9693-9712
- [94] M. Ware, *J. Chem. Educ.* **85** (2008) 612-620
- [95] E. Fluck, W. Kerler, W. Neuwirth, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2** (1963) 277-287
- [96] J. Bartoll, B. Jackisch, M. Most, E. Wenders de Calisse, C. M. Vogtherr, *TECHNE*, **25** (2007) 39
- [97] R. Dossie, *The Handmaid to the Arts*, J. Nourse, London (1757)
- [98] A.-J. Pernety, *Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure avec un traité pratique des différentes manières de peindre*, Bauche, Paris (1757)
- [99] G. Field, *Chromatography; or, A Treatise on Colours and Pigments and of their Powers in Painting*. Tilt and Bogue, London (1841)
- [100] M. Chevreul, *Revue scientifique et industrielle* **5** (3) (1849) 74.
- [101] J. Kirby, D. Saunders, *National Gallery Technical Bulletin* **25** (2004) 75
- [102] L. Samain, G. Silversmit, J. Sanyova, B. Vekemans, H. Salomon, B. Gilbert, F. Grandjean, G.J. Long, R.P. Hermann, L. Vinczeb, D. Strivay, *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011) 930-941
- [103] L. Samain, B. Gilbert, F. Grandjean, G.J. Long, D. Strivay, *J. Anal. At. Spectrom.* **28** (2013) 524-535
- [104] L. Samain, F. Grandjean, G.J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, J. Sanyova, D. Strivay, *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013) 460-473

