

A matéria de que é feita a cor Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização

António João Cruz

«<http://ciarte.no.sapo.pt/biblio/textos/quadro2#quadro2>»

Resumo

Os pigmentos utilizados em pintura, que em grande parte são materiais inorgânicos cristalinos, podem ser identificados através de diversos métodos de análise, dos quais os mais frequentemente usados são: análise microquímica, difractometria de raios X, espectrometria de raios X, espectroscopia de absorção de infravermelho e espectroscopia de difusão de Raman. Esta identificação pode fornecer informações úteis à história da arte e, ainda que em menor número de casos isso tenha sucedido, à conservação e restauro. Cada um destes métodos tem simultaneamente vantagens e limitações, que são apresentadas na óptica do utilizador dos resultados, as quais levam a que em diferentes situações diferentes sejam as escolhas que se revelam como mais adequadas. Fornecer algumas indicações que possam ajudar o historiador ou o conservador a orientar-se perante uma obra concreta e compreender as limitações da opção tomada no que toca à identificação dos pigmentos, eis o principal objectivo da comunicação. Ainda que sejam menos exploradas, são também referidas outras possibilidades de caracterização dos pigmentos, para além da identificação propriamente dita, as quais envolvem quer aspectos de natureza química quer propriedades físicas.

Os pigmentos utilizados em pintura

A natureza dos pigmentos

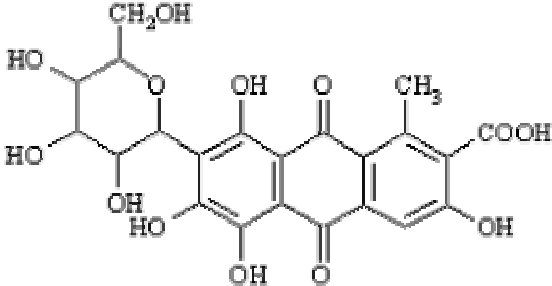
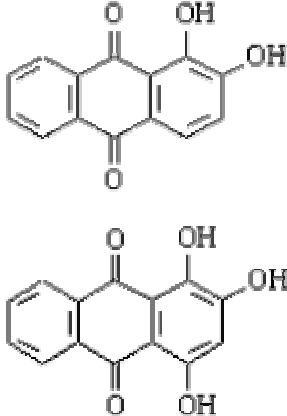
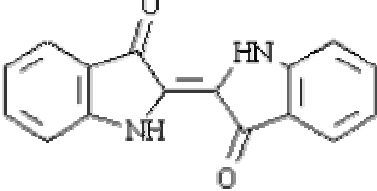
Uma pintura, seja ela mural ou de cavalete, é formada por um conjunto de materiais de diferente natureza química organizados numa estrutura em camadas. A face visível da pintura, onde se misturam cores e formas, é constituída pelas camadas mais superficiais, de que fazem parte o verniz, quando existente, por um lado, e os pigmentos, os corantes e os aglutinantes, por outro, camadas estas aplicadas sobre uma preparação, ela própria contendo pigmentos, e esta sobre o suporte ou então encontram-se estas camadas cromáticas directamente colocadas sobre o suporte – que, em qualquer um dos casos, pode ser de tela, madeira, alvenaria, vidro, metal ou outro material.

Os pigmentos, no sentido restrito do termo, são geralmente materiais de origem inorgânica, cristalinos e insolúveis, utilizados pela cor que apresentam (Quadro 1). Distinguem-se dos corantes, igualmente usados por causa da sua cor, pelo facto de estes serem materiais orgânicos normalmente solúveis (Quadro 2). Nalgumas situações, porém, têm sido utilizados materiais compósitos que resultam da deposição dos corantes à superfície das partículas de um pigmento branco transparente, materiais estes que em português recebem o nome de lacas e em inglês o nome de *lakes* ou *pigment lakes*. Combina-se nestes materiais compósitos a vantagem da cor intensa normalmente proporcionada pelos corantes com o corpo derivado das partículas dos pigmentos¹.

Quadro 1
Principais pigmentos utilizados em pintura.

Pigmento	Composição	Período de utilização
Pigmentos brancos		
Barite	BaSO ₄	Antiguidade – presente
Branco de chumbo	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	Antiguidade – presente
Cré	CaCO ₃	Antiguidade – presente
Gesso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Antiguidade – presente
Branco de zinco	ZnO	1834 – presente
Litopone	30% ZnS + 70% BaSO ₄	1874 – presente
Branco de titânio	TiO ₂	1918 – presente
Pigmentos azuis		
Azurite	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	Antiguidade – Séc. XIX
Ultramarino natural	(Na,Ca) ₈ [(SO ₄ ,S,Cl) ₂](AlSiO ₄) ₆	Séc. XI – Séc. XIX
Esmalte	Silicato de K, Co, Al	1584 – Séc. XIX
Azul da Prússia	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	1704 – presente
Azul de cobalto	CoO·Al ₂ O ₃	1804 – presente
Ultramarino francês	(Na ₈₋₁₀ Al ₆ Si ₆ O ₂₄)S ₂₋₄	1826 – presente
Pigmentos verdes		
Malaquite	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	Antiguidade – Séc. XVIII
Verdete	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·2Cu(OH) ₂	Antiguidade – Séc. XIX
Terra verde	K[(Al,Fe ^{III}),(Fe ^{II} ,Mg)](AlSi ₃ ,Si ₄)O ₁₀ (OH) ₂	Antiguidade – presente
Verde de óxido de crómio	Cr ₂ O ₃	1809 – presente
Verde esmeralda	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·3Cu(AsO ₂) ₂	1814 – Séc. XX
Viridian	Cr ₂ O(OH) ₂	1838 – presente
Verde de crómio	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ + PbCrO ₄	1850 – presente
Pigmentos vermelhos e alaranjados		
Ocre vermelho	Fe ₂ O ₃	Antiguidade – presente
Siena	Fe ₂ O ₃ + argila	Antiguidade – presente
Vermelhão	HgS	Antiguidade – presente
Vermelho de chumbo	Pb ₃ O ₄	Antiguidade – Séc. XIX
Vermelho de cádmio	CdS + CdSe	1907 – presente
Pigmentos amarelos		
Ocre amarelo	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Antiguidade – presente
Massicote	PbO	Antiguidade – presente
Amarelo de chumbo e estanho	Pb ₂ SnO ₄ ou PbSnO ₃	Antiguidade – cerca de 1750
Auripigmento	As ₂ S ₃	Antiguidade – Séc. XIX
Amarelo de Nápoles	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	Séc. XVII – presente
Amarelo de crómio	PbCrO ₄	1818 – presente
Amarelo de cádmio	CdS	1829 – presente
Pigmentos castanhos		
Ocre castanho	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Antiguidade – presente
Úmbria	Óxido de Fe, Mn, Al	Séc. XVI – presente
Betume	Hidrocarbonetos	Séc. XVII – presente
Pigmentos negros		
Negro vegetal	C	Antiguidade – presente
Negro de osso	C + Ca ₃ (PO ₄) ₂ + CaCO ₃	Antiguidade – presente

Quadro 2
Principais corantes utilizados em pintura.

Corante	Composição	Período de utilização
Cochinilha		Séc. XVI – presente
Garança		
Índigo		Antiguidade – Séc. XII

Os aglutinantes, que mantêm a coesão das partículas que constituem os pigmentos ou servem de solvente aos corantes, estão directamente relacionados com a técnica de pintura, deles derivando as designações de pintura a óleo, caso em que o aglutinante é um óleo secativo, pintura a têmpera, quando é empregue uma emulsão como a que constitui a gema de ovo (uma mistura de água com substâncias oleosas tornada estável por um agente emulsionante – um fosfolípido), ou, nos tempos mais recentes, pintura acrílica, situação em que o aglutinante é um material acrílico de fabrico industrial.

A cor que nos é mostrada pelos pigmentos, aliás como sucede com qualquer outro material, resulta de uma absorção selectiva da luz, que corresponde à parte visível do espectro electromagnético (Figura 1). Sendo a luz branca uma mistura de luz de várias cores, como se vê, por exemplo, num arco-íris, há materiais que absorvem de desigual modo essa radiação de diferentes comprimentos de onda, a que correspondem diferentes cores, e assim, por exemplo, a cor de um pigmento vermelho resulta deste absorver sobretudo as componentes de outras cores e reflectir predominantemente a componente vermelha (Figura 2). A cor branca observa-se quando a luz não é absorvida, sendo toda reflectida à superfície².

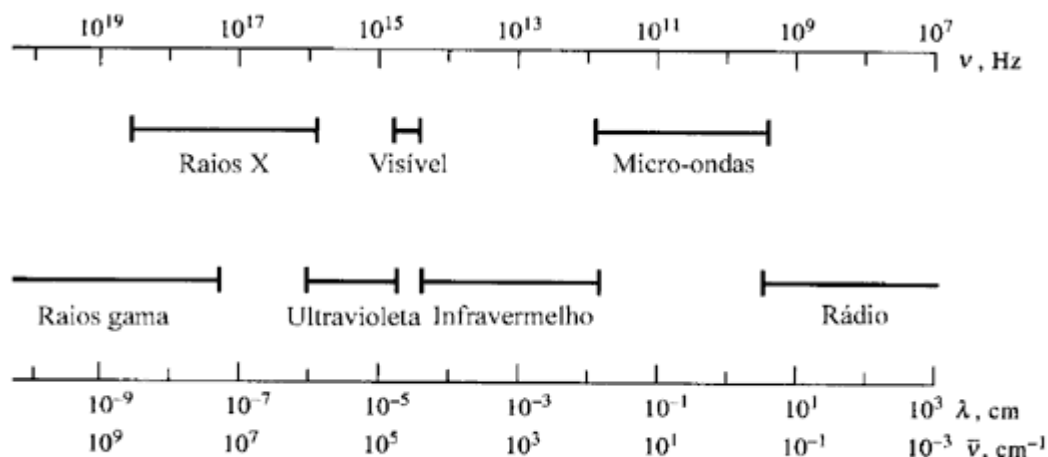


Fig. 1

De uma forma geral, esta absorção da radiação electromagnética que é a luz visível corresponde a uma absorção de energia, a qual é utilizada em determinadas transições electrónicas. No caso dos materiais inorgânicos, são sobretudo os elementos de transição que estão na origem desta absorção e as transições electrónicas ocorrem entre diferentes orbitais d do nível que se encontra parcialmente preenchido. No caso dos materiais orgânicos, a cor deve-se a transições electrónicas envolvendo moléculas insaturadas ou em que os átomos de carbono se encontram ligados, por exemplo, a átomos de azoto, oxigénio ou enxofre³.

Ao longo da história, os pigmentos têm sido muitíssimo mais utilizados em pintura do que os corantes. Razões para esta preponderância daqueles materiais serão, talvez, a sua maior acessibilidade, já que muitos pigmentos se encontram na natureza numa forma que pode ser utilizada sem grande manipulação, a sua maior estabilidade, que, de um modo geral, claramente contrasta com a significativa tendência de os corantes mudarem de cor, com a maior facilidade de utilização que resulta de não se dissolverem no aglutinante e com a maior opacidade das camadas de pintura a que dão origem.

Convém referir, contudo, que o nome pigmento, no sentido mais amplo, é por vezes atribuído ao conjunto de todos estes materiais que contribuem para a cor de uma partícula, independentemente da sua natureza, e é neste sentido que, de uma forma geral, será aqui utilizado. No entanto, pela sua

consideravelmente maior importância histórica na pintura, será prestada maior atenção aos materiais que correspondem à palavra pigmento na sua acepção mais específica.

Estes últimos materiais são minerais somente sujeitos a processos muito simples de purificação (malaquite, ocres e azul ultramarino natural, por exemplo), ou compostos resultantes da calcinação de produtos de origem animal (negro de osso ou negro de marfim), vegetal (negro de videira) ou mineral (terra de siena queimada), ou são obtidos a partir de diferentes matérias-primas através de processos químicos de síntese, mais complexos, realizados de forma controlada como hoje acontece num laboratório ou numa unidade fabril (azul ultramarino artificial, branco de titânio ou amarelo de cádmio) ou conduzidos de forma empírica como durante alguns milênios sucedeu (branco de chumbo ou vermelhão). Em termos químicos, correspondem sobretudo a óxidos, carbonatos ou sulfuretos de alguns metais de transição, designadamente cobre, ferro, crómio e cobalto, ou de outros metais dos grupos principais da tabela periódica, como o chumbo (Quadro 1).

Os corantes, que têm a sua principal utilização em tinturaria, até 1856 tinham apenas origem vegetal (indigo ou garança) ou animal (cochinilha). Neste ano, porém, William Perkin obteve o primeiro artificial, a cor de malva, uma anilina, e a partir de então o número de corantes preparados em laboratório cresceu muito rapidamente, estando hoje disponíveis variedades sintéticas de muitos dos corantes que começaram por ser usados na sua forma natural.

Informações proporcionadas pelos pigmentos

Embora o número de pigmentos disponíveis numa época não tenha parado de crescer ao longo dos séculos, e de forma brutal nos séculos XIX e XX em consequência do enorme desenvolvimento da química ocorrido desde finais de setecentos, não deixa igualmente de ser verdade que muitos pigmentos que em certa época gozaram de alguma preferência têm sido abandonados, por razões muito diversas, quando surge um outro mais vantajoso. Nalguns casos é por causa do tom, transparência ou outras propriedades ópticas (azurite), noutros casos é pela reactividade química e consequente alteração de cor (verdete) ou por outro tipo de instabilidade (betume), por motivos económicos (azul ultramarino natural) ou questões de toxicidade (branco de chumbo ou verde esmeralda). Por vezes sucede apenas que a forma natural de um pigmento, isto é, a do mineral, é substituída por uma forma artificial ou sintética, no essencial com a mesma composição química, mas geralmente bem mais económica (azul ultramarino).

Esta história dos pigmentos, esta cronologia da sua utilização habitual, proporciona uma das vias de abordagem dos problemas relacionados com a datação das obras de arte⁴. Embora muitos pigmentos sejam utilizados desde a Antiguidade, muitos outros há que, como se disse, só o foram durante um certo período de tempo mais ou menos bem definido. A identificação de pigmentos nestas circunstâncias numa pintura a respeito da qual se pretende apurar a data em que foi executada, sobretudo quando é grande o intervalo de tempo correspondente à incerteza, é por vezes suficiente para esclarecer alguns problemas de datação, nomeadamente os relacionados com a autenticidade de um quadro. É importante sublinhar, porém, que tal situação favorável só nalguns casos é alcançada.

É normalmente por causa de dúvidas desta natureza que os historiadores de arte recorrem aos laboratórios dedicados ao estudo das obras de arte. A identificação dos pigmentos, contudo, pode igualmente fornecer outras informações com interesse para os historiadores.

A selecção que um artista faz dos pigmentos disponíveis no seu tempo ou a utilização que a cada um dá no contexto de uma pintura são aspectos que ajudam a caracterizar a sua obra, da mesma forma que os recursos estilísticos a que deita mão. A combinação que faz dos pigmentos numa camada de pintura, o número e a espessura das camadas que se sobrepõem à preparação ou, na ausência desta, ao suporte, são outros elementos que concorrem para a caracterização de uma pintura. Além disso, pigmentos há que estão ou estiveram associados a certos valores – económicos ou outros –, pelo que a sua identificação numa obra, ou a sua ausência, pode ter um significado com alguma importância, seja a respeito de um artista ou de uma época. Por exemplo, é um dado relativamente importante para a avaliação da pintura que em Portugal se fez durante os séculos XVII, XVIII e XIX a afirmação proferida por Filipe Nunes em 1615, repetida por João Pacheco em 1734 e citada por Francisco de Assis Rodrigues em 1875, de que "o azul ultramarino, como é tão caro não se usa muito, e portanto se não sabe o uso dele tão facilmente"⁵.

Na área da conservação, a identificação dos pigmentos presentes numa obra habitualmente não é uma informação especialmente importante, sendo a identificação dos aglutinantes, regra geral, bem mais consequente, já que estes se alteram muito mais facilmente e são mais sensíveis aos produtos utilizados numa intervenção de conservação, designadamente os consolidantes ou os solventes utilizados numa limpeza.

Com efeito, uma procura na bibliografia produzida no domínio de influência da conservação, por exemplo, nas páginas da revista *Studies in Conservation*, mostra que a grande maioria dos estudos relacionados com os pigmentos fica apenas pela identificação destes mesmos materiais, não tendo uma implicação **directa** sobre uma intervenção de conservação. Inclusivamente, sucede por vezes que o trabalho não incide sobre pinturas ou outras obras de arte, mas sim sobre colecções de pigmentos ou documentos históricos com eles relacionados. A melhor justificação para o desenvolvimento destes

estudos no contexto da conservação é a de que qualquer acção sobre uma obra, em princípio, é tanto mais segura e qualificada quanto maior é o conhecimento que sobre ela se tem. Trata-se, todavia, de um argumento muito geral, válido para qualquer material.

Há alguns casos, contudo, em que a identificação dos pigmentos pode ser de importância crucial para a conservação.

Vários destes casos têm que ver com a pintura mural, em virtude de grande número de pigmentos usados na pintura de cavalete não ser quimicamente estável nem no meio alcalino que, particularmente antes da carbonatação, é a argamassa de cal que serve de preparação à pintura e, no caso da técnica do fresco, simultaneamente serve de aglutinante, nem nos produtos relacionados com a cal que podem ser empregues numa intervenção de conservação. Por exemplo, a utilização de água de cal na consolidação de argamassas pode estar proibida se numa pintura a seco existente à superfície destas forem encontrados pigmentos que possam reagir com a solução de hidróxido de cálcio.

Um outro tipo de situação em que a identificação dos pigmentos pode estar directamente relacionada com a conservação é aquele em que a matéria colorante se encontra modificada na sua cor. Esta modificação pode resultar da utilização de um corante pouco estável à luz ou mesmo de um pigmento com essas características, como o resinato de cobre – como, por exemplo, acontece na pintura de Ticiano figurando *Baco e Ariana*⁶ –, situação em que o quadro deverá ficar sujeito a cuidados especiais de exposição e armazenamento, como pode resultar da reacção de pigmentos entre si ou, o que acontece mais frequentemente, da reacção com poluentes atmosféricos, designadamente os gases de que faz parte o enxofre. São bem conhecidos exemplos de escurecimento de pigmentos de chumbo, como o branco de chumbo, e de pigmentos verdes à base de cobre, devido à formação de sulfureto de chumbo e de sulfureto de cobre, respectivamente. A identificação de patologias como estas, além de colocar um problema imediato, implica também redobrada atenção no domínio da prevenção.

Identificação dos pigmentos

A informação mais geral que habitualmente é possível obter sobre os pigmentos utilizados numa pintura é precisamente a relação destes mesmos pigmentos, a qual pode ser obtida de diversas formas.

A observação directa da obra, a olho nú, através de alguns parâmetros como o tom ou a transparência de determinada zona, pode dar algumas indicações, a um observador treinado, acerca de alguns dos pigmentos usados, particularmente daqueles que apresentam propriedades ópticas mais características. Os riscos, no entanto, são grandes, como mostra, por exemplo, o Quadro 3, onde estão registados os pigmentos desta forma "identificados" por João Couto nos Painéis de S. Vicente, de Nuno Gonçalves, e os pigmentos efectivamente encontrados por análise química⁷.

Quadro 3

Pigmentos "identificados" no políptico de S. Vicente, de Nuno Gonçalves, do Museu Nacional de Arte Antiga.

Fontes: Couto, J. – Nuno Gonçalves: Políptico de S. Vicente. Lisboa: Estúdios Cor, 1954. Alves, L. M. P. – Estudo da camada cromática. Estudo da técnica da pintura portuguesa do século XV. Lisboa: Instituto José de Figueiredo, 1974. Pp. 49-63.

Cor	"Identificação" de João Couto, 1954	Análise química de Luísa Alves, 1974
Branco	Branco de chumbo	Branco de chumbo
Vermelho	Vermelhão	Vermelhão
Azul	Lápis-lázuli	Azurite
Verde	Terra verde e malaquite	Provavelmente, malaquite e resinato de cobre
Castanho	Ocre	Ocre
Amarelo	Massicote ou amarelo de Nápoles	Amarelo de chumbo e estanho
Preto	Preto	Negro animal

De semelhante forma, a interpretação da informação laboratorial obtida com outros objectivos, designadamente a radiografia realizada com a intenção de mostrar determinadas estruturas não superficiais da pintura, em situações favoráveis, pode igualmente sugerir a presença de alguns pigmentos na obra, especialmente daqueles que são constituídos por elementos químicos com elevado número atómico. Por exemplo, no *Auto-Retrato* de Mário Eloy provavelmente executado em 1932 (Figura 3), a coincidência das zonas mais claras da pintura, ou seja onde foi utilizada uma maior quantidade de pigmento branco, com as zonas mais claras da respectiva radiografia, traduzindo portanto uma maior opacidade aos raios X, **sugere** a utilização do branco de chumbo – o único pigmento branco opaco com generalizada utilização que contém um elemento pesado na sua composição (o chumbo), um dos factores de que depende a opacidade aos raios X. Esta interpretação, contudo,



Fig. 3

pressupõe que a espessura da matéria cromática nas zonas claras da pintura não é muito superior à das restantes zonas, pois uma maior espessura traduz-se também por uma maior opacidade aos raios X.

Para uma identificação completa e segura, porém, é indispensável a utilização de recursos laboratoriais específicos.

Análise microquímica

Desde, pelo menos, 1809, ano em que M. Chaptal publicou as suas investigações sobre os pigmentos utilizados nas pinturas murais de Pompeia, a análise química feita com o recurso a testes de coloração e solubilidade tem sido utilizada até hoje com o objectivo da identificação dos pigmentos presentes numa pintura. Consistem tais testes em fazer reagir diversas soluções com um pigmento, de uma forma ordenada, e observar se ocorrem mudanças de cor ou se o pigmento se dissolve ou, pelo contrário, se a partir da solução a que deu origem se forma um sólido (precipitação) e, neste caso, registar a forma das partículas que o constituem. Por exemplo, se a adição de ácido clorídrico a um pigmento dá origem à rápida dissolução deste acompanhada de efervescência, ou seja a libertação de uma substância gasosa, podemos concluir que o pigmento em causa quimicamente é um carbonato. Neste caso, se o pigmento é azul, trata-se de azurite, se é verde, malaquite, se é branco, cré.

Actualmente, estes testes são normalmente conduzidos num microscópio, recorrendo a minúsculas quantidades de matéria cromática recolhida de uma pintura com o auxílio de um bisturi e utilizando apenas uma gota de cada um dos reagentes. Nestas condições são geralmente designados por testes microquímicos.

Perante um pigmento desconhecido, há duas formas de abordagem: através de reacções independentes que propositadamente são realizadas com o objectivo de testar a presença de um determinado pigmento, que, pelas propriedades ópticas, se suspeita fazer parte da amostra a analisar, ou através de um conjunto sequencial de reacções que vão sendo efectuadas sem antecipadamente nada se supor acerca da constituição da amostra, reacções estas que, à medida que se avança no esquema analítico, vão limitando o número dos possíveis pigmentos até que, idealmente, se chega à situação em que apenas é possível um.

Em principio, para cada pigmento é possível indicar uma ou duas reacções características, as quais são devidas aos iões que fazem parte da estrutura cristalina apresentada por quase todos os pigmentos. Por exemplo, no referido caso da azurite, que é um carbonato de cobre, é possível testar a presença do ião carbonato (o que pode ser feito através da mencionada reacção com o ácido clorídrico) e a presença do ião cobre (II).

Graças ao trabalho de sistematização de Joyce Plesters⁸, desde 1956 que está publicado um conjunto de reacções químicas características de cada um dos diferentes pigmentos utilizados em pintura, reacções estas que, não obstante outras contribuições posteriores, nomeadamente as que se encontram recolhidas no conjunto de monografias dedicadas aos mais importantes pigmentos, cuja publicação foi iniciada, em 1966, por Rutherford Gettens nas páginas da revista *Studies in Conservation*, de que actualmente estão editados três volumes⁹, ainda hoje continuam a ser muito utilizadas nos laboratórios onde se procede à identificação de pigmentos por testes microquímicos. Quanto aos esquemas analíticos para uma análise sistemática, dispõe-se daqueles que foram elaborados pelo mesmo Gettens e por George Stout para os principais pigmentos brancos, azuis e verdes, publicados em 1936¹⁰.

Se o facto de a abordagem sistemática não implicar nenhuma pista inicial acerca do pigmento a identificar pode sugerir ser esta a metodologia mais vantajosa, também é verdade que desta forma é geralmente necessário realizar um número de operações bastante superior aquele que é requerido na situação em que directamente se procede a um teste com o objectivo de averiguar a presença de um certo pigmento. O facto de neste caso ser indispensável haver a suspeita de qual é esse pigmento, ao contrário do que apressadamente se possa supor, não constitui obstáculo, já que a prévia observação ao microscópio da amostra a analisar normalmente permite recolher um série de informações relacionadas com a cor, dimensão, forma e transparência das partículas que constituem o pigmento que geralmente são suficientes para um observador treinado elaborar um bom ponto de partida. Por exemplo, um pigmento

azul, de tonalidade ligeiramente esverdeada, formado por partículas de dimensões relativamente avultadas, transparentes e arredondadas é, provavelmente, azurite. Se as partículas forem igualmente grandes e transparentes, mas o azul não apresentar essa contribuição esverdeada e se em vez de formas arredondadas forem observadas formas angulosas, então tratar-se-á, muito possivelmente, de esmalte – um dos raros pigmentos que não tem uma estrutura cristalina, sendo, pelo contrário, um vidro.

Contudo, na prática, podem surgir algumas dificuldades.

Em primeiro lugar, sucede que exclusivamente através destes testes de natureza química, por exemplo, não é possível distinguir a azurite da malaquite, que é também um carbonato de cobre, mas verde (cf. Quadro 1). Se neste caso a cor das partículas permite resolver o dilema, o mesmo não se passa com o branco de titânio. Este é um pigmento, de cor branca como o nome sugere, que começou a ser utilizado em pintura cerca de 1920, do qual existem duas variedades que, mineralogicamente, correspondem a anátase e a rútilo. Estas duas variedades do pigmento são quimicamente iguais, qualquer uma delas correspondendo a óxido de titânio (TiO_2), distinguindo-se apenas pela posição assumida pelos iões na estrutura cristalina de que fazem parte. Como as suas propriedades químicas são semelhantes, designadamente a sua composição elementar, não é possível distinguir as duas variedades de branco de titânio através de testes de natureza química.

Neste contexto, importa referir que quando um pigmento existe sob uma forma natural e outra sintética os testes microquímicos, de um modo geral, também não permitem distinguir essas duas variedades em virtude de, no essencial, terem a mesma composição química.

Um outro problema, talvez menos frequente, mas provavelmente mais grave porque mais imprevisível, é o que resulta do facto de só ser possível identificar pigmentos que constem do esquema de análise sistemática adoptado ou, no caso de ser seguida outra metodologia, para o qual especificamente seja realizado um teste. Uma interessante ilustração deste problema é proporcionada pelo pigmento actualmente designado como amarelo de chumbo e estanho. Sabe-se hoje que este material, usado desde a Idade Média, foi especialmente importante nos séculos XV, XVI e inícios do século XVII, época em que era designado por *massicote* no Norte da Europa e por *giallolino* ou *giallorino* no Sul, particularmente em Itália, e sabe-se também que deixou de ser empregue depois de 1750, ocasião em que caiu no esquecimento de pintores e tratadistas. A partir desta data, as referências a *massicote* correspondem a um outro pigmento amarelo, presentemente identificado como amarelo de chumbo, que, de acordo com o conhecimento actualmente disponível, sempre teve uma utilização muito limitada. As análises feitas a amostras recolhidas em pinturas antes de 1941, análises estas realizadas através de testes microquímicos, contudo, tinham conduzido sempre à conclusão que o amarelo de chumbo era um pigmento utilizado em muitas pinturas e, mais ainda, era o pigmento amarelo com maior preferência em determinada época. Só em 1941 foi detectado o erro por R. Jacobi, no Instituto Döerner, em Munique, e percebeu-se então que a maior parte das referências ao amarelo de chumbo encontradas nas análises anteriores a essa data deveria corresponder a amarelo de chumbo e estanho. Como fora possível repetir-se o mesmo erro em tantas análises, conduzidas em laboratórios tão diferentes? Hoje é fácil explicar a situação: como até esse momento era conhecido apenas um pigmento amarelo contendo chumbo, não se sabendo da existência de nenhum pigmento dessa cor simultaneamente contendo chumbo e estanho, nas análises para a identificação de pigmentos amarelos, quando havia razões para isso, procedia-se somente a um teste que permitia verificar se o chumbo fazia parte ou não da composição do pigmento. Se o teste era positivo, o desconhecimento de qualquer outro pigmento amarelo contendo chumbo levava naturalmente à conclusão de que era amarelo de chumbo o pigmento desta cor presente na amostra, obviamente não sendo realizado nenhum teste para outro elemento, como o estanho. Só a utilização de outros métodos permitiu em 1941 dar conta de um pigmento de que ninguém suspeitava.

Comparado com outros métodos actualmente disponíveis, a análise microquímica surge também como um método moroso e que implica a recolha de amostras na pintura, ainda que de diminutas dimensões.

Em contrapartida, os testes microquímicos apresentam algumas vantagens significativas onde provavelmente radicará o facto de, quase após dois séculos de utilização, continuarem a ser muito usados nalguns laboratórios.

A principal vantagem, possivelmente, é a que resulta das reduzidas exigências de equipamento e mínimos custos de funcionamento. Com efeito, para além do microscópio óptico, necessário somente por causa da pequena dimensão das amostras de que normalmente é possível dispor, é suficiente algum material de vidro, comum em qualquer laboratório de química, e um conjunto de reagentes que, se necessário, pode em parte ser adquirido numa drogaria. Em termos de recursos humanos as exigências também são escassas, pois, de uma forma geral, a análise envolve apenas a aplicação de uma série de procedimentos relativamente simples previamente estabelecidos. Trata-se, portanto, de um método que, inclusivamente, pode ser facilmente implantado num *atelier* de conservação, razão pela qual estão disponíveis no comércio da especialidade *kits* com instruções, material de vidro e alguns reagentes para a identificação dos principais pigmentos utilizados em pintura.

Uma outra vantagem apresentada pela análise microquímica é a possibilidade de ela se estender a qualquer material, independentemente, por exemplo, da sua composição química ou da sua estrutura. Assim, o método é aplicável à identificação dos corantes utilizados em pintura e pigmentos não cristalinos.

Uma terceira vantagem é a que resulta da fácil conjugação deste método com a descrição estratigráfica que é possível fazer a partir das amostras recolhidas. Com efeito, a análise microquímica é habitualmente realizada após a observação ao microscópio de uma amostra disposta transversalmente numa matriz de uma resina sintética, observação que permite determinar o número de camadas de tinta utilizadas na pintura de um determinado motivo, a espessura e o número de diferentes pigmentos de cada uma das camadas, a cor, dimensão, forma e transparência das partículas de cada um dos pigmentos, e outros aspectos que igualmente possam parecer relevantes.

Nestas circunstâncias, estas observações da estratigrafia — que rigorosamente nada têm que ver com a análise microquímica, embora, seja frequente alguma confusão entre os dois métodos — são realizadas com uma parte da amostra, sendo reservada para a análise química a outra parte, que é separada nas diferentes camadas identificadas. Nalguns casos, contudo, é possível realizar os testes microquímicos directamente sobre os cortes transversais¹¹. Já agora, convém referir também que embora a preparação das amostras para observação da estratigrafia seja normalmente realizada utilizando mais algum equipamento, designadamente uma polidora que permite expor à superfície da resina um corte transversal da amostra, é possível seguir procedimentos simplificados que evitam esse equipamento¹².

Diffractometria de raios X

A radiação X é, como a luz, uma espécie de radiação electromagnética e, sendo mais energética, caracteriza-se por um comprimento de onda muito mais pequeno que o da luz, podendo atingir a ordem de grandeza das dimensões atómicas.

Quando uma substância cristalina é sujeita a um feixe de raios X incidindo segundo um determinado ângulo, os diferentes planos ou camadas de átomos ou iões dos cristais reflectem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas reflectidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação reflectida, é necessário que se verifique uma certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais ou *distância interplanar* e o ângulo de incidência, relação esta que é dada pela lei de Bragg (Figura 4). Assim, submetendo uma amostra cristalina a raios X de um determinado comprimento de onda e traçando um diagrama (espectro) com a intensidade da radiação difractada em função do ângulo de incidência, obtém-se, através dos máximos de difracção, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos, que é característico da substância cristalina que lhe deu origem (Figura 5). Por comparação destes valores com os de tabelas é possível deste modo identificar as substâncias cristalinas presentes na amostra.

Como a grande maioria dos pigmentos corresponde a materiais cristalinos, a diffractometria de raios X é um método que pode ser utilizado para a identificação dos pigmentos empregues numa pintura. Trata-se, inclusivamente, do método mais seguro que habitualmente é possível utilizar com este objectivo.

Esta posição ocupada pela diffractometria de raios X advém do facto de ser um método que proporciona informação que está relacionada com a estrutura global de um pigmento — que é a sua estrutura cristalina —, enquanto outros métodos se baseiam em aspectos parcelares dessa estrutura. Por exemplo, enquanto a identificação de um pigmento como o amarelo de chumbo e estanho por testes microquímicos se faz através da detecção, em separado, de chumbo e estanho, não sendo possível saber, dessa forma, se os dois elementos fazem parte de uma só substância ou se correspondem a duas substâncias que se encontram misturadas, o espectro de difracção de raios X obtido para esse pigmento é completamente diferente daquele que se obteria para qualquer outra substância que contenha chumbo e estanho ou para qualquer mistura de compostos de chumbo com compostos de estanho. Mais ainda: permite verificar que há duas variedades do amarelo de chumbo e estanho, o que dificilmente se consegue com outro método. De forma semelhante, não há qualquer dificuldade em distinguir por difracção de raios X as duas variedades do branco de titânio, embora quimicamente sejam iguais, pois a anátase e o rútilo têm estruturas cristalinas diferentes.

O facto de este método não ser dos mais utilizados resulta não só de envolver equipamento bastante dispendioso como de ser um método que está na origem de análises relativamente demoradas. Além disso, não permite identificar os pigmentos não cristalinos nem identificar, nas condições habituais, os corantes usados em pintura. Acresce ainda que na análise de misturas pode haver algumas dificuldades na identificação dos constituintes, sobretudo dos menos abundantes.

Espectrometria de raios X

A espectrometria de raios X corresponde a um conjunto de métodos de análise elementar não-destutivos que se baseia no facto de os elementos químicos emitirem radiação característica quando são sujeitos a excitação apropriada. Essa excitação, que pode ser provocada pelo impacto de partículas aceleradas (electrões, prótons, partículas alfa ou iões) ou pela incidência de radiação proveniente de um tubo de raios X ou de uma adequada fonte radioactiva, é devida à transferência de energia da radiação ou das partículas incidentes para os electrões dos níveis mais internos dos átomos e resulta na transição destes electrões para níveis mais externos. A distribuição electrónica nos átomos assim excitados não está em equilíbrio e, num intervalo de tempo muitíssimo curto, os átomos voltam ao seu estado normal, através da transição, em sentido inverso, de electrões dos níveis mais exteriores para os níveis mais interiores, fenómeno que é acompanhado pela emissão de raios X que podem ser detectados com equipamento apropriado (Figura 6).

A energia destes raios X está relacionada com a diferença energética entre os níveis envolvidos nas transições e toma valores característicos para cada elemento. Por comparação com as tabelas disponíveis, é assim possível identificar os elementos presentes nas amostras analisadas. Por outro lado, a intensidade dos raios X deste modo emitidos com certas energias pode ser relacionada com a concentração dos elementos responsáveis por essas emissões (Figura 7).

No contexto da identificação dos pigmentos usados em pintura a espectrometria de raios X é geralmente conduzida em dois tipos de aparelhos: o espectrómetro de fluorescência de raios X e o microscópio electrónico de varrimento.

No primeiro caso é utilizada uma fonte de raios X e, num aparelho especialmente concebido para museus, como em Portugal existe um no Instituto Português de Conservação e Restauro (ex-Instituto José de Figueiredo), é possível realizar a análise directamente sobre a pintura, sem necessidade de haver, portanto, qualquer tipo de tratamento prévio ou recolha de amostras. Torna-se, por isso, especialmente adequado a situações em que é importante analisar muitas zonas de uma pintura, por exemplo, na procura de um certo pigmento. As vantagens decorrentes desta possibilidade, ou seja, o não envolver qualquer destruição da obra a analisar, levou já a que equipamento deste tipo fosse descrito como o "*instrumento de sonho do conservador*"¹³.

No caso do microscópio electrónico de varrimento, é o feixe de electrões usado para a obtenção da imagem que simultaneamente serve para a excitação dos elementos químicos constituintes da amostra. Embora seja possível analisar pequenos objectos sem haver recolha de amostra, a reduzida dimensão da câmara de vácuo onde é necessário colocar o material a analisar, torna indispensável a utilização de amostras para objectos com a dimensão habitual das pinturas. Estas amostras podem ser precisamente as utilizadas para a determinação da estratigrafia através de um microscópio óptico: para serem utilizadas nos equipamentos mais comuns é necessário somente torná-las condutoras da corrente eléctrica, o que pode ser feito depositando à sua superfície um filme extremamente fino de carbono ou ouro.

A combinação da espectrometria de raios X com o microscópio electrónico de varrimento tem a extraordinária vantagem de permitir conduzir a análise química separadamente em cada uma das camadas de pintura visível no corte transversal ou, mais ainda, em cada uma das partículas constituintes de uma camada. Ou seja: estando diversos pigmentos misturados numa mesma camada de pintura, sem se realizar qualquer separação física, é possível efectuar a análise química independentemente nas partículas de cada um dos pigmentos.

A resolução espacial conseguida pelo microscópio electrónico proporciona ainda a obtenção de mapas de distribuição de elementos, previamente seleccionados, à superfície da amostra analisada. Consegue-se desta forma, por exemplo, observar qual a camada de pintura que apresenta maior concentração num certo pigmento (Figura 8).

Já no caso da espectrometria de fluorescência de raios X não há de forma alguma tal resolução espacial. Em primeiro lugar, a radiação incide perpendicularmente à superfície do quadro, ou seja, perpendicularmente às camadas de pintura, atingindo essa camada mais superficial e, dada a sua reduzida espessura, também aquelas que se encontram imediatamente subjacentes. Por outro lado, o feixe de raios X tem um diâmetro incomensuravelmente maior do que o feixe de electrões do microscópio electrónico. Tipicamente, é utilizado um colimador com uma secção interna de cerca de 10 mm², pelo que, mesmo com uma amostra disposta transversalmente, a informação recolhida não respeita a uma só camada de pintura nem, menos ainda, a uma partícula de um dos pigmentos constituintes da amostra. É de referir igualmente que, em relação à espectrometria associada a um microscópio electrónico de varrimento, a espectrometria de fluorescência de raios X tem limites de detecção elevados, isto é, só permite detectar um elemento quando este está presente em concentração significativamente superior aquela a partir da qual o elemento se manifesta num espectro obtido num microscópio electrónico de varrimento. A razão para esta diferença reside no facto de a radiação emitida pela amostra, que permite identificar e quantificar os diferentes elementos, até atingir o detector do espectrómetro de fluorescência de raios X sem porta-amostra, ter de atravessar uma camada de ar com alguns centímetros de espessura que parcialmente absorve essa radiação, camada esta que é inexistente na câmara de vácuo do microscópio electrónico.

Semelhante razão e o facto de o limite de detecção, em qualquer um dos aparelhos, baixar à medida que aumenta o número atómico dos elementos, tornando mais fácil detectar os elementos químicos mais pesados, leva a que nos microscópios electrónicos de varrimento mais frequentes nos laboratórios (EDX com janela de berílio), não se consiga averiguar a presença dos primeiros dez elementos da tabela periódica, enquanto com o equipamento de espectrometria de fluorescência de raios X que permite o acesso directo a uma pintura, devido à camada de ar absorvedora de radiação, nas condições normais de funcionamento só é possível detectar os elementos com número atómico superior a 18, ou seja, a partir do potássio, inclusive.

Esta limitação do equipamento de fluorescência de raios X – que pode ser ultrapassada se as análises forem realizadas na câmara de vácuo, como normalmente acontece nos laboratórios fora do contexto museológico, caso em que, em contrapartida, devido às limitações dimensionais desta câmara não é possível analisar directamente as pinturas – é uma importante limitação para o estudo dos pigmentos. Por um lado, não são detectados os constituídos apenas por elementos dos primeiros períodos da tabela periódica, como sucede com o azul ultramarino, que quimicamente é essencialmente um sulfoaluminossilicato de sódio. De forma semelhante, também não é possível dar conta da utilização de um corante, que é um material orgânico, isto é, constituído por carbono, hidrogénio, oxigénio e, eventualmente, azoto. Por outro lado, não é possível distinguir pigmentos que só diferem na presença ou ausência de elementos leves. É o que se passa, por exemplo, com o gesso (sulfato de cálcio, CaSO₄) e o cré (carbonato de cálcio, CaCO₃), pigmentos que, num equipamento daquele tipo, dão origem a espectros onde, em qualquer um dos casos, só são visíveis os picos devido ao cálcio.

No que toca às desvantagens da espectrometria de raios X é possível enumerar ainda mais duas, que se encontram em qualquer um dos dois métodos referidos. Em primeiro lugar, tal como na difractividade de raios X, está envolvido equipamento relativamente caro e com custos de manutenção igualmente elevados. Em segundo lugar, este tipo de métodos só dá conta dos elementos presentes sem indicar de que forma estão combinados, aspecto em que se aproxima da análise microquímica.

Do lado das vantagens, a acrescentar às já mencionadas a propósito de cada um dos equipamentos, também é possível destacar outras duas: a rapidez da análise (alguns minutos) e a simultaneidade da detecção dos diferentes elementos. Sobre este último aspecto convém sublinhar que por observação do espectro obtido por um destes métodos é possível dar conta quer dos pigmentos que se suspeita integrarem a pintura, quer dos pigmentos que não são apontados por qualquer outro indício. Por exemplo, é extremamente fácil dar conta do amarelo de chumbo e estanho mesmo numa hipotética situação em que se julga que o pigmento amarelo é o amarelo de chumbo. Além disso, se for necessário, é possível quantificar os diferentes elementos químicos, o que pode auxiliar na identificação dos pigmentos ou, como adiante se verá, na caracterização destes através das suas impurezas.

Espectroscopia de absorção de infravermelho

A radiação infravermelha é uma espécie de radiação electromagnética cujo espectro começa num dos limites do espectro da luz (o vermelho) e se estende até à zona das ondas hertzianas (radar, televisão, rádio) e é especialmente útil no estudo do desenho subjacente das pinturas (fotografia de infravermelho e reflectografia de infravermelho).

Nas moléculas, os átomos e os grupos atómicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros (vibrações moleculares). Quando são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar o seu estado de vibração (excitação), absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado. Como não é possível a uma molécula vibrar de qualquer modo, mas apenas de alguns modos, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores de energia, valores estes que são característicos das moléculas. Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há absorção, é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras (Figura 9).

Existem dois tipos de aparelhos de espectroscopia de absorção de infravermelho, os quais fornecem a mesma informação: os espectrómetros dispersivos, mais antigos, e os espectrómetros não-dispersivos, que estão na origem do método conhecido como espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared*) ou espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, aparelhos estes que têm as vantagens de serem mais sensíveis e mais rápidos do que aqueles. Em qualquer um dos casos, os equipamentos mais comuns permitem obter espectros de absorção para radiação com números de onda (o inverso do comprimento de onda) compreendidos entre 650 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

No estudo das pinturas, a espectroscopia de absorção de infravermelho tem sido utilizada principalmente para obter informações quanto à natureza dos aglutinantes, já que a sua principal aplicação é no domínio da análise de materiais orgânicos. No entanto, os materiais inorgânicos também absorvem a radiação infravermelha, pelo que o método permite a identificação dos pigmentos. Nem todos, porém, absorvem naquela região do infravermelho a que correspondem os números de onda entre 650 e 4000 cm^{-1} . Se pigmentos que quimicamente são carbonatos, hidróxidos, acetatos ou cromatos, em geral, absorvem naquele intervalo, pigmentos que são óxidos ou sulfuretos habitualmente só absorvem a números de onda inferiores a 650 cm^{-1} e, portanto, não podem ser identificados com o equipamento mais comum.

Quanto aos corantes, como materiais orgânicos que são, todos eles têm espectro de absorção de infravermelho característico.

Nos casos em que é possível a análise, seja de pigmentos ou corantes, os espectros são tipicamente obtidos a partir de uma pastilha preparada por moagem da amostra com brometo de potássio seguida de aplicação à mistura de pressão elevada. Normalmente, estes espectros são mais difíceis de interpretar do que os adquiridos através dos outros métodos já referidos, quer em resultado da sobreposição de picos de absorção, entre os quais os devidos aos aglutinantes, quer em consequência da relativamente reduzida resolução espectral, o que está na origem do facto de os picos dos espectros de absorção de infravermelho serem muito mais largos do que os que surgem noutros tipos de espectros¹⁴. Por isso, nem todos os picos daqueles são atribuídos ou explicados, ao contrário do que acontece na generalidade dos espectros. Como também nem todos os pigmentos podem ser analisados nas condições habituais, facilmente se compreende a menor utilização da espectroscopia de absorção de infravermelho na identificação dos pigmentos.

Espectroscopia de difusão de Raman

Tal como a espectroscopia de absorção de infravermelho, a espectroscopia de difusão de Raman baseia-se na interacção da radiação electromagnética com as moléculas, designadamente ao nível das vibrações moleculares, e aproveita o chamado efeito de Raman que se traduz, quando um material é sujeito a radiação monocromática, na observação de radiação difundida com número de onda diferente do da radiação incidente.

Um espectro Raman, que é característico da composição e estrutura de uma substância, consiste numa representação da intensidade de radiação difundida em função do desvio do número de onda em relação à radiação incidente, a qual é produzida por uma fonte de laser (Figura 10). O método pode ser utilizado no estudo quer de materiais inorgânicos quer de materiais orgânicos, embora a fluorescência de algumas substâncias orgânicas possa prejudicar os espectros obtidos.

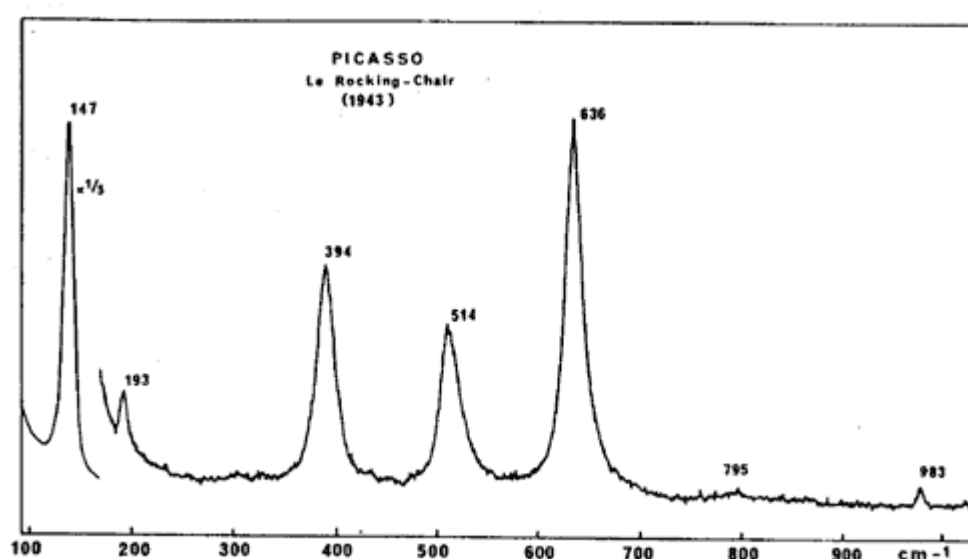


Fig. 10

Além de frequentemente ser mais simples e apresentar maior resolução espectral do que um espectro de absorção de infravermelho, um espectro de difusão de Raman torna possível a identificação de qualquer pigmento, permitindo ainda a distinção entre materiais com a mesma composição química, mas diferente estrutura cristalina, como acontece, por exemplo, com as duas variedades de branco de titânio. É também adequado à identificação dos corantes.

A aplicação da espectroscopia de difusão de Raman ao estudo dos pigmentos tem sido feita por acoplamento do espectrómetro a um microscópio óptico, situação em que se emprega a designação de microscopia Raman, configuração utilizada, por exemplo, no Departamento de Arte, Arqueologia e Restauro do Instituto Politécnico de Tomar. Nestas circunstâncias torna-se possível analisar *in situ* os grãos individuais dos pigmentos, o que é especialmente vantajoso nos casos em que não é admissível qualquer recolha de amostras, como sucede com manuscritos iluminados¹⁵. Além disso, a análise individual de partículas, faz com que os espectros sejam muito simples, mesmo no caso de misturas de pigmentos muito complexas.

Trata-se de um método recente, mas as vantagens apresentadas pela microscopia Raman, de certa forma combinando a informação estrutural da difractometria de raios X com a resolução espacial da

espectrometria de raios X associada a um microscópio electrónico de varrimento, levam a considerar estar-se perante o método de identificação de pigmentos que, provavelmente, maior utilização virá a ter no futuro.

Caracterização dos pigmentos

Embora o estudo dos pigmentos utilizados numa pintura frequentemente se limite à identificação destes compostos recorrendo a métodos como os atrás referidos, é possível, contudo, ir mais longe e proceder a uma caracterização mais detalhada de cada um dos pigmentos.

Do ponto de vista químico, pode proceder-se à quantificação dos elementos que fazem parte das impurezas dos pigmentos, elementos que estão presentes em muita pequena concentração e estão relacionados com a origem dos pigmentos ou das matérias-primas utilizadas na sua preparação ou com os processos envolvidos na obtenção desses materiais.

O branco de chumbo, que é o mais frequente pigmento da história da pintura de cavalete, tradicionalmente obtido por exposição de lâminas de chumbo a vapores de vinagre, é um pigmento que traz consigo as impurezas do chumbo utilizado na sua preparação, a abundância das quais, por sua vez, está relacionada com a proveniência do minério e os processos metalúrgicos utilizados na sua redução. Assim, por exemplo, com base no teor de cobre, prata, manganês e antimónio, foi possível distinguir entre o branco de chumbo utilizado nos Países Baixos e o branco de chumbo usado em Itália durante os séculos XVI a XVIII. Teores elevados de zinco ou bário e concentrações reduzidas de cobre e prata, por outro lado, caracterizam o branco de chumbo moderno¹⁶. Um outro estudo, por sua vez, colocou em evidência a evolução das concentrações de prata, crómio, cobre, manganês e zinco em obras holandesas dos últimos cinco séculos, evolução esta que está relacionada com os processos de refinação do chumbo¹⁷.

Um outro exemplo desta linha de trabalho é proporcionado pelo branco de titânio, o pigmento desta cor que hoje possivelmente conhece maior utilização. Com efeito, na sua curta história de cerca de 80 anos, além de existir em duas formas cristalográficas diferentes, a anátase e o rútilo, que podem ser identificadas por difractometria de raios X ou espectroscopia de difusão de Raman, tem sido fabricado através de diferentes processos que deixam marcas químicas na composição do pigmento, as quais podem ser detectadas por métodos de análise elementar e utilizadas para datação¹⁸.

Uma segunda direcção de estudo é a que envolve a caracterização isotópica, a qual se baseia no facto de os átomos de um determinado elemento não serem todos iguais em virtude de poderem apresentar diferentes números de protões. No caso do chumbo, as desiguais abundâncias dos respectivos isótopos estão relacionadas com a idade geológica dos minerais utilizados para a obtenção do metal, a qual difere do sul para o norte da Europa ou do Velho Continente para o Novo Mundo. A alteração, ao longo do século XIX, das fontes de matérias-primas, por exemplo, levou que em pinturas de França, Países Baixos e Itália a razão entre os isótopos com números de massa 206 e 204 (representada por $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), que se manteve aproximadamente constante até finais do século XVIII, tenha variado significativamente após essa data (Figura 11)¹⁹. Importa dizer que as razões isotópicas não são significativamente afectadas pelos processos metalúrgicos, ao contrário do que se passa com as impurezas.

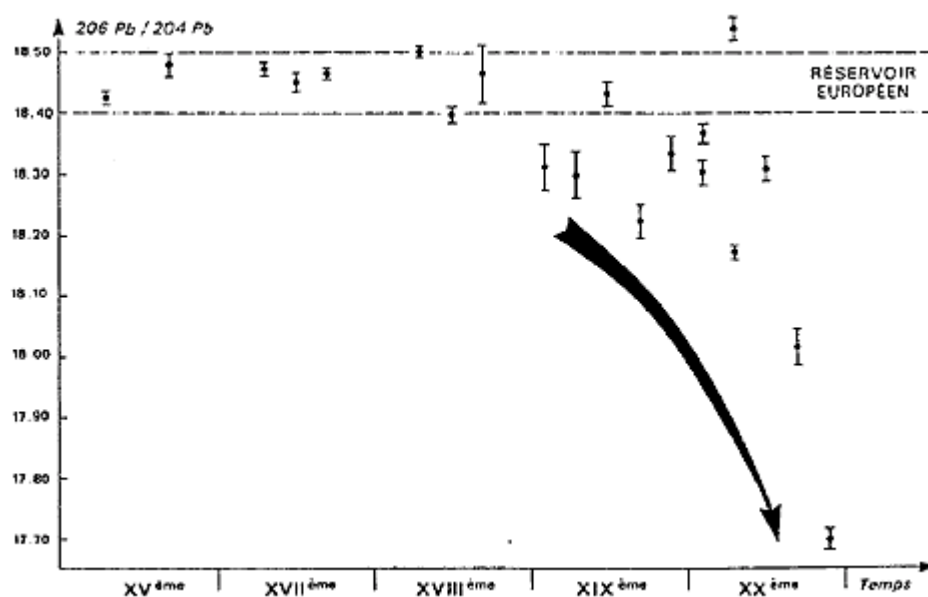


Fig. 11

A possibilidade de utilização das abundâncias isotópicas também não se limita ao chumbo e aos pigmentos que incluem este elemento na sua composição. Na realidade, a razão entre dois isótopos de enxofre, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, permitiu distinguir entre azul ultramarino natural e azul ultramarino artificial e entre as diferentes proveniências destes materiais²⁰.

Uma terceira forma de caracterização dos pigmentos é a que se baseia em propriedades físicas como a dimensão e forma das partículas que os constituem.

Nos casos em que existem variedades naturais e artificiais de um pigmento, é comum corresponder à variedade natural cristais com maior dimensão média e maior heterogeneidade de tamanho do que à variedade artificial. As diferenças, porém, não se limitam a esta situação. Por exemplo, a partir dos cortes transversais utilizados para a observação das estratigrafias de um conjunto de pinturas flamengas, van Asperen de Boer determinou as dimensões das partículas de pigmentos tradicionalmente utilizados com granulometria grosseira, como é o caso da azurite e do azul ultramarino, e encontrou quer semelhanças quer diferenças significativas entre algumas obras²¹.

As razões para este tipo de caracterização que vai além da identificação não ser habitualmente efectuada estarão talvez no facto de envolver um significativo acréscimo de trabalho em relação à simples identificação, nalguns casos às maiores exigências em termos de equipamento e, sobretudo, à ausência de solicitações concretas que só desta forma possam ser efectivamente resolvidas.

Conclusão

Embora alguns métodos, em geral, pareçam ser mais apropriados do que os outros para a identificação dos pigmentos, não há **um** método para a identificação e caracterização destes materiais. Conforme o caso, de acordo com os objetivos, os recursos e a informação pretendida, deverão ser pesadas as vantagens e as limitações dos diferentes métodos disponíveis, seja daqueles que foram aqui referidos, seja de outros como o PIXE²², a microscopia electrónica de transmissão²³, a espectrometria de fluorescência de raios X de reflexão total²⁴ ou a espectroscopia de reflectância de fibra óptica (FORS)²⁵, para referir somente alguns, de forma a se poder fazer a escolha mais adequada nessa situação.

Se nos casos correntes a utilização de um método ou, no máximo, dois permite esclarecer as dúvidas, em situações complexas, como aquelas que envolvem pigmentos ou contextos pouco conhecidos, os problemas só podem ser satisfatoriamente resolvidos recorrendo a um maior número de métodos analíticos²⁶.

¹ Da vasta bibliografia disponível sobre pigmentos e corantes destaca-se: Gettens, Rutherford J.; Stout, George L. – *Painting materials: a short encyclopedia*. 2nd ed. New York: Dover Publications, 1966. Feller, Robert L. (ed.) – *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. Vol. 1. Cambridge - Washington: Cambridge University Press-National Gallery of Art, 1986. Roy, Ashok (ed.) – *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. Vol. 2. Washington: National Gallery of Art, 1993. Fitzhugh, Elisabeth West (ed.) – *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. Vol. 3. Cambridge – Washington: Cambridge University Press - National Gallery of Art, 1997.

² Sobre estes aspectos veja-se: Brill, T. B. – *Light: its interaction with art and antiquities*. New York - London: Plenum Press, 1980. Laurie, A. P. – *The painter's methods & materials*. Reimpressão. New York: Dover Publications, 1967.

³ Brill – *Op. cit.*

⁴ Kühn, Hermann – *Terminal dates for paintings derived from pigment analysis*. In Young, William J. (ed.) – *Applications of science in examination of works of art: proceedings of the seminar: June 15-19, 1970*. Boston: Museum of Fine Arts, 1973. Pp. 199-205.

⁵ Nunes, Filipe – *Arte da Pintura: symmetria, e perspectiva*. Edição de Leontina Ventura. Porto: Editorial Paisagem, 1982. P. 108. Pacheco, João – *Divertimento erudito para os curiosos de noticias historicas, escolasticas, politicas, e naturaes sagradas, e profanas descubertas em todas as idades, e estados do mundo até o prezente, e extrahidas de varios authores*. Tomo I. Lisboa: Officina Augustiniana, 1734. Rodrigues, Francisco de Assis – *Diccionario technico e historico de pintura, esculptura, architectura e gravura*. Lisboa: Imprensa Nacional, 1875.

⁶ Lucas, A.; Plesters, J. – *Titian's 'Bacchus and Ariadne'*. In: *National Gallery Technical Bulletin*. London. Vol. 2 (1978). Pp. 25-47.

⁷ A propósito deste caso, importa sublinhar que João Couto, além de ter sido conservador e director do Museu Nacional de Arte Antiga, esteve na origem do primeiro laboratório montado em Portugal dedicado ao estudo das obras de arte, tratando-se, portanto, de um nome com peso e responsabilidade.

⁸ Plesters, Joyce – *Cross-sections and chemical analysis of paint samples*. In: *Studies in Conservation*. London. Vol. 2, n.º 3 (1956). Pp. 110-157.

⁹ Volumes editados, respectivamente, por Feller, Roy e Fitzhugh, citados na nota 1.

¹⁰ Gettens, R. J.; Stout, G. L. – *The stage microscope in the routine examination of paintings*. In: *Technical studies in the field of the fine arts*. Harvard. Vol. 4, n.º 4 (1936). Pp. 207-233.

¹¹ Cf., por exemplo,

¹² Teutonico, Jeanne Marie – *A laboratory manual for architectural conservators*. Romme: ICCROM, 1988. P. 139 e seguintes.

¹³ Hanson, Victor F. – *The curator's dream instrument*. In Young, William J. (ed.) – *Applications of science in examination of works of art: proceedings of the seminar: June 15-19, 1970*. Boston: Museum of Fine Arts, 1973. Pp. 18-30.

¹⁴ Importa notar que os espectros obtidos por difractometria de raios X, espectrometria de raios X e espectroscopia de difusão de Raman, adiante referida, tradicionalmente são representados de forma que os picos se elevam, enquanto nos adquiridos por espectroscopia de absorção de infravermelho os picos correspondem a depressões, em virtude de no eixo vertical destes ser representada uma medida da quantidade de radiação não absorvida pela amostra (transmitância), que é tanto menor quanto maior é a interacção entre a matéria e a radiação, enquanto naqueles surge uma medida da quantidade de energia difractada, da energia emitida pela amostra, ou da energia difundida, conforme o caso, que, pelo contrário, é tanto maior quanto maior é aquela interacção.

¹⁵ Cf., por exemplo, Clark, Robin J. H.; Gibbs, Peter J. – *Raman microscopy of a 13th-century illuminated text*. In: *Analytical chemistry*. Vol. 70, n.º 3 (1998). Pp. 99A-104A. Bussotti, Laura; et al. – *Identification of pigments in a fourteenth-century miniature by combined micro-Raman and PIXE spectroscopic techniques*. In: *Studies in Conservation*. London. Vol. 42 (1997). Pp. 83-92.

- ¹⁶ Kühn, H. – *Trace elements in white lead and their determination by emission spectrum and neutron activation analysis*. In: *Studies in Conservation*. London. Vol. 11, n.º 4 (1966). Pp. 163-169.
- ¹⁷ Lancelot, J. R.; et. al. – *Analyses de pigments blancs appliquées à l'étude chronologique des peintures de chevalet: I - blanc de plomb*. In: *ICOM Committee for conservation, 8th triennial meeting, Sydney, Australia, 6-11 September, 1987 – Preprints*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1987. Pp. 67-73.
- ¹⁸ Coupry, C.; et. al. – *Analyses de pigments blancs appliquées à l'étude chronologique des peintures de chevalet: blanc de titane*. In: *ICOM Committee for conservation, 8th triennial meeting*, citado. Pp.25-32.
- ¹⁹ Lancelot et al. – *op. cit.*. Keisch, Bernard – *On the use of isotope mass spectrometry in the identification of artists' pigments*. In: *Studies in conservation*. London. Vol. 15, n.º 1 (1970). Pp. 1-11.
- ²⁰ Keisch – *Op. cit.*.
- ²¹ van Asperen de Boer, J. R. J. – *An examination of particle size distributions of azurite and natural ultramarine in some early netherlandish paintings*. In: *Studies in Conservation*. London. Vol. 19, n.º 4 (1974). Pp. 233-243.
- ²² Bussotti et al. – *Op. cit.*.
- ²³ Barba, Carlos; et. al. – *A note on the characterization of paint layers by transmission electron microscopy*. In: *Studies in conservation*. London. Vol. 40, n.º 3 (1995). Pp. 194-200.
- ²⁴ Devos, W.; et al. – *Ultra-microanalysis of inorganic pigments on painted objects by total reflection X-ray fluorescence analysis*. In: *Studies in Conservation*. London. Vol. 40, n.º 3 (1995). Pp. 153-162.
- ²⁵ Bacci, Mauro; Picollo, Marcello – *Non-destructive spectroscopic detection of cobalt (II) in paintings and glass*. In: *Studies in conservation*. London. Vol. 41 (1996). Pp. 136-144.
- ²⁶ Cf., por exemplo: Tagle, Alberto A.; et al. – *Maya blue: its presence in cuban colonial wall paintings*. In: *Studies in conservation*. London. Vol. 35 (1990). Pp. 156-159. Scott, David; Doughty, Douglas; Donnan, Christopher – *Moche wallpainting pigments from La Mina, Jequetepeque, Peru*. In: *Studies in conservation*. London. Vol. 43 (1998). Pp. 177-182.
-

António João Cruz ajcruz@netvisao.pt

«A matéria de que é feita a cor. Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização»
Comunicação aos "1.ªs Encontros de Conservação e Restauro - Tecnologias",
Instituto Politécnico de Tomar, 2000.