

António João Cruz

As Cores dos Artistas

**História e Ciência dos Pigmentos
Utilizados em Pintura**



António João Cruz é doutorado em Química Analítica. Desde 1992 tem colaborado activamente com diversas instituições públicas com responsabilidades no estudo e conservação do património cultural, quer através da leccionação, quer através do estudo laboratorial das obras de arte. Coordenador do Mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

© Apenas Livros Lda.
e
António João Cruz
ajcruz@fc.ul.pt

Al. Linhas de Torres, 97, 3º dto.
1750-140 Lisboa
Tel/fax 21 758 22 85
apenaslivros@oninetspeed.pt

Revisão: Luís Filipe Coelho

Depósito legal nº 217281/04
ISBN: 972-8777-79-5
1ª edição: 150 exemplares
Outubro de 2004

Colecção OMNICIÊNCIA, 5
Dirigida por: João Lopes Barbosa
jlbarbosa@fc.ul.pt

www.apenas-livros.com

Embora sejam inúmeros os materiais com cor, poucos são aqueles que têm sido utilizados em pintura por causa desta propriedade – pois é relativamente limitado o número dos que são acessíveis e mantêm uma cor intensa e estável, especialmente quando reduzidos à forma de pó (*Figura C1*). Além disso, para que estes materiais se tornem interessantes aos olhos dos pintores, as tintas resultantes da sua mistura com um aglutinante, como o óleo, que liga essas pequenas partículas entre si e as fixa ao suporte da pintura, devem exibir outras características, designadamente relacionadas com o tom e a opacidade, que estejam de acordo com algumas exigências que dependem da técnica de pintura, da época, do contexto sociocultural e, naturalmente, do pintor.

1. História

1.1 Antiguidade

Desde as primeiras utilizações documentadas, os materiais responsáveis pela cor de uma pintura correspondem sobretudo a materiais inorgânicos e insolúveis no aglutinante, isto é, **pigmentos**, embora ao longo da história também tenham sido usados materiais orgânicos mais especificamente designados como **corantes** – os quais, contudo, têm no tingimento dos têxteis a sua principal utilização.

Nas pinturas pré-históricas, como as da Gruta de Chauvet-Pont-d'Arc (algumas com cerca de 30 mil anos) ou as da Gruta de Lascaux (com cerca de 17 mil anos), foram usados pigmentos minerais relativamente comuns, como a hematite (Fe_2O_3 , o principal constituinte do pigmento actualmente designado como **ocre-vermelho**) e a goetite ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$,

correspondente ao **ocre-amarelo**), mas foram igualmente utilizados pigmentos de carbono preparados pelo homem pré-histórico através da calcinação de madeiras (C, equivalente ao actual **negro de carvão**) ou, menos frequentemente, de ossos ($C+Ca_3(PO_4)_2$, **negro de osso** ou **negro de marfim**). Ainda que também tenham sido identificados outros pigmentos em pinturas parietais pré-históricas, designadamente pirolusite (MnO_2 , **negro-de-mangânês**) e **argilas** (aluminossilicatos), de facto, os mais importantes parece terem sido o ocre-vermelho e o ocre-amarelo, entre os naturais, e o negro-de-carvão, entre os artificiais – de acordo com as designações actualmente usadas nos materiais para artistas.

Foi no Egípto antigo, no 3.º milénio a. C., que surgiu o primeiro pigmento sintético, isto é, preparado a partir de materiais mais simples, já que o negro de carvão, usado há mais tempo, era obtido a partir de materiais mais complexos. No século I a. C., Vitruvius descreveu-o nos seguintes termos em *Sobre a Arquitectura* ou *Os Dez Livros de Arquitectura*: «A preparação do azul-egípcio foi inicialmente inventada em Alexandria, e mais tarde Vestório deu início à sua preparação em Puzzuoli. A invenção é admirável, vistas as substâncias a partir das quais é preparado. Areia e flores de natrão são moídas juntamente até ficarem tão finas como farinha; adiciona-se limalha de cobre de Chipre feita com limas grossas e rega-se tudo com um pouco de água para fazer uma pasta com a qual se moldam várias bolas com as mãos, que se deixam secar; depois de secas, colocam-se estas bolas num pote e o pote no forno: o cobre e a areia, devido à veemência do fogo, dão e recebem os seus libertados ao serem aquecidos e perdem as suas propriedades devido à veemência do fogo e originam a cor azul» (livro VII, cap. XI)¹.

O **azul-egípcio** ($CaCuSi_4O_{10}$) foi o pigmento azul mais usado no Ocidente durante o período romano (com o nome de *caeruleum aegyptium*). De acordo com as fontes escritas da época, designadamente o citado tratado de Vitruvius e a *História Natural*, escrita por Plínio, «o Velho», no século I d. C., há cerca de dois mil anos também foram utilizados os

¹ Como não fica claro nesta descrição, importa referir que, além do cobre e da sílica (SiO_2), esta introduzida sob a forma de areia, um ingrediente igualmente indispensável à preparação deste pigmento, aliás mais antigo do que Alexandria, é o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), o qual, no entanto, se encontra em concentração significativa nalgumas areias, nomeadamente no Egípto. O natrão ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) tem o papel de fluxo ou fundente, isto é, torna possível a obtenção do pigmento a uma temperatura mais baixa do que a necessária na sua ausência.

seguintes pigmentos, entre outros: **azurite** ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, *caeruleum cyprium* ou *armenium*) e **azul-ultramarino** (aproximadamente $(\text{Na,Ca})_8 [(\text{SO}_4, \text{S,Cl})_2] (\text{AlSiO}_4)_6$, *caeruleum scythicum*, (Figura C2), entre os azuis; **terra-verde** (minerais argilosos, *creta viridis* ou *appianum*), **malaquite** ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, *chrysocola* ou *armenium*) e **verdigris**, isto é, verde da Grécia, ou **verdete** ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, *aeruca* ou *aerugo*), entre os verdes; **cinábrio** (HgS , *minium* ou *cinnabaris*, Figura C2), ocre vermelho (*rubrica* ou *sinopsis*), **vermelho de chumbo** ou **mínio** (Pb_3O_4 , *sandaraca*, *secundarium minium*, *usta*, *cerussa usta*, *purpurea* ou *syricum*) e **realgar** (As_4S_4 , *sandaraca*), entre os vermelhos; ocre-amarelo (*sil* ou *ochra*), **auripigmento** (As_2S_3 , *auripigmentum*), **massicote** (PbO , *usta*) e **litargírio** ($\text{PbO} + \text{Pb}_3\text{O}_4$, *spuma argenti*), entre os amarelos; **paretónio** (CaCO_3 , *parae-tonium*), **cré** (CaCO_3 , *creta*) e **branco de chumbo** ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, *cerussa*), entre os brancos; e negro de carvão, **negro de fumo** (C , *atramentum*) e negro de marfim (*elephantinum*), entre os pretos.

Muitos destes pigmentos eram minerais recolhidos em diversos locais, nomeadamente os ocre (era da Ática o melhor, de cor amarela, dizia Vitruvius, e de Sinope, no Egipto, das ilhas Baleares e de Lemnos, na Grécia, o de cor vermelha), o auripigmento e o realgar (de Ponto, na Anatólia), o cinábrio (inicialmente de Éfeso, aliás Selçuk, na Turquia, e depois de Espanha), a azurite (da Arménia), a malaquite (da Macedónia), o azul-ultramarino (de Badakshan, no Afeganistão), a terra-verde (a melhor era de Esmirna, na Turquia, afirmava Vitruvius), o paretónio (proveniente do Egipto, de Creta ou de Cyrenae, na Líbia, de acordo com Plínio) e o cré (de Esmirna, segundo Vitruvius).

Outros, porém, eram preparados artificialmente. Assim sucedia com os compostos de chumbo (massicote, litargírio e vermelho e branco de chumbo) e com os compostos de cobre (azul-egípcio e *verdigris*), obtidos ou por ataque dos metais ou por calcinação ou fusão de outras substâncias. Origem artificial tinham também os pigmentos resultantes da combustão de materiais de origem vegetal ou animal (negro de uva, negro de fumo e negro de marfim, preparados, respectivamente a partir de borras de vinho, resina e ossos). A tecnologia utilizada, no entanto, era relativamente rudimentar, como é ilustrado pelo azul-egípcio. Um outro exemplo, ainda mais simples, é proporcionado pelo branco de chumbo: segundo Vitruvius, «em Rodas colocam sarmentos no fundo de uma vasilha de barro, onde deitam vinagre, e sobre os sarmentos

colocam pedaços de chumbo; as vasilhas são bem fechadas para impedir a evaporação. Ao fim de certo tempo abrem-se, e os pedaços de chumbo estão transformados em branco de chumbo» (livro VII, cap. XII). Este processo, que, no essencial, continuou a ser utilizado durante muitos séculos, servia também para preparar o *verdigris*, ou verdete, a partir do cobre. Sobre o vermelho de chumbo, dizia Plínio que tinha sido descoberto por acidente quando potes com branco de chumbo tinham estado expostos a um incêndio em Pireu, na Grécia (livro XXXV, 38). Embora, provavelmente, esta história não tenha qualquer fundamento, dá conta do tipo de ambiente em que foram inventados ou descobertos muitos dos pigmentos tradicionais.

Os pigmentos referidos, obviamente, não eram utilizados com a mesma frequência. Plínio referia que os grandes pintores do passado, como o celeberrimo Apeles, usavam apenas quatro, respectivamente **melino** (caulinite, *melinum*), de cor branca, ocre-amarelo da Ática, ocre vermelho de Sinope, e negro de fumo. Mas na sua época, dizia, a paleta e as paredes começavam a ter mais cores, especialmente as que resultavam de pigmentos com elevado valor (livro XXXV, 50). Entre estes destacava-se o cinábrio (*Figura C2*), de intensa cor vermelha, que uma mina na Bética, segundo Plínio guardada como mais nenhum outro local, fornecia para todo o Império através de Roma (livro XXXIII, 118). Além do cinábrio, Plínio também incluía a azurite e a malaquite entre os pigmentos que, pelo seu elevado preço, eram fornecidos aos pintores pelos autores das encomendas, a par de dois corantes (índigo e púrpura) e uma resina (sangue-de-dragão) (livro XXXV, 30). O *Quadro 1* apresenta mais alguns dados a este respeito.

1.2 Idade Média e séculos XVI e XVII

Os pigmentos usados na época romana continuaram a fazer parte da paleta dos pintores, pelo menos, até finais do século XVII. A única exceção é, possivelmente, o azul-egípcio, que deixou de ser usado após o século IX. No entanto, não só houve mudanças significativas a respeito da importância relativa de cada um desses materiais que vieram da Antiguidade, como surgiram novos pigmentos ou novas variedades dos pigmentos já conhecidos.

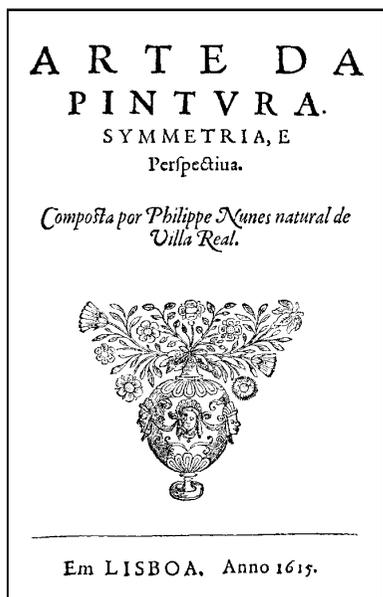


Figura 1

A *Arte da Pintura*, do pintor Filipe Nunes, foi pela primeira vez publicada em 1615 como parte da sua *Arte Poética*, e da *Pintura*. Teve 2.^a edição, «correcta, emendada e acrescentada com seu índice» em 1767. Uma edição fac-similada da 1.^a foi editada em 1982 (cf. bibliografia). Provavelmente, é o tratado português sobre pintura com mais ampla divulgação e maior interesse histórico. Alguns extractos foram traduzidos para inglês em *Zahara Veliz – Artist’s Techniques in Golden Age Spain: Six Treatises in Translation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.

No conjunto dos pigmentos vermelhos, o dispendioso e luxuoso cinábrio foi substituído pela sua forma sintética, o **vermelhão**, que se tornou no pigmento vermelho mais comum, ficando o vermelho de chumbo, ou mínio, praticamente limitado às iluminuras, isto é, miniaturas, ou seja, desenho feito a mínio. A preparação do vermelhão é descrita por Filipe Nunes, na sua *Arte da Pintura*, em 1615: «Toma-se um púcaro novo, e nele se bota o enxofre, & o azougue [=mercúrio] partes iguais, e depois se barra muito bem que não saia o bafo fora, e posto ao fogo até que se incorpore uma cousa com outra por espaço de cinco ou seis horas» (Figura 1). No entanto, não obstante a simplicidade do processo que a descrição parece traduzir, a sua obtenção era consideravelmente trabalhosa, sucedendo que Cennino Cennini, cerca de 1390, em *O Livro da Arte*, recomendava a compra do pigmento numa botica (Figura C3) em vez da sua preparação na oficina (cap. XL).

Entre os pigmentos azuis, o ultramarino, obtido do lápis-lazúli, passou a ser mais usado, não obstante o seu elevadíssimo preço, comparável com o do ouro, resultante de uma origem longínqua (actual Afeganistão, como na Antiguidade) e de um processo de purificação muito

trabalhoso, só estabelecido cerca de 1200, pormenorizadamente descrito por Cennini (cap. LXII). Essa utilização foi mais importante no Sul da Europa, nas regiões mais em contacto com o porto de Veneza, onde atracavam os navios que transportavam os pigmentos com origem mais longínqua do que no Norte da Europa, nomeadamente na Flandres, onde os pintores que o usavam, mais do que quaisquer outros, tentaram minimizar as quantidades gastas e, portanto, os custos. Com efeito, em várias obras flamengas, designadamente de Jan van Eyck e Dieric Bouts, sob uma fina camada superficial (parcialmente transparente, cf. Secção 2.2) de azul-ultramarino, encontra-se um pigmento azul mais económico, como a azurite. De qualquer forma, o ultramarino parece ter sido mais enaltecido do que usado. Por exemplo, sobre ele escreveu Cennini: «Cor nobre e bela, a mais perfeita de todas as cores, da qual nada se pode dizer ou fazer que a sua qualidade não ultrapasse» (cap. LXII). A azurite, ainda que moderadamente dispendiosa, tornou-se assim o pigmento azul mais frequente. O **esmalte**, um vidro potássico com cobalto, surgido em meados do século XV, não veio a alterar significativamente o panorama, entre outras razões, devido à sua cor pouco intensa.

A terra-verde, especialmente adequada à pintura a fresco (como era maioritariamente a pintura romana, pelo menos a que conhecemos), na pintura de cavalete foi em grande parte substituída pelo *verdigris*, ou verdete, e, em menor extensão, pelo **resinato de cobre** (composição variável, por exemplo $(C_{19}H_{29}COO)_2Cu$), preparado por reacção do *verdigris* com uma resina. Embora o período medieval tenha sido avesso à mistura de cores, pois a cada pigmento era atribuído um valor intrínseco que devia ser realçado, em honra de Deus e dos doadores, com alguma frequência a cor verde era obtida por mistura de pigmentos azuis e amarelos, em virtude de serem fracas as alternativas. Entre os amarelos, o ocre continuou a ser o mais importante até ao século XIV, mas nos séculos XV e XVI cedeu essa posição ao **amarelo de chumbo e estanho** – um novo pigmento, sintético, de cor intensa, com duas variedades, que surgiram, respectivamente, cerca de 1300 e cerca de 1420, a primeira correspondente a um material heterogéneo formado por uma matriz vítrea com inclusões cristalinas (tipo II, aproximadamente $Pb(Sn,Si)O_3$ ou $PbSn_2SiO_7$), e a segunda, que rapidamente substituiu aquela, com uma estrutura cristalina bem definida (tipo I, Pb_2SnO_4). No século XVII

começou a ser usado um outro pigmento da mesma cor, conhecido como **amarelo-de-nápoles** ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$), com origem na indústria do vidro, ainda que se trate de um material cristalino, obtido por calcinação de uma mistura de óxidos de chumbo e de antimônio. No entanto, só no século seguinte teve significativa divulgação.

Finalmente, importa referir que o branco de chumbo quase se tornou no único pigmento branco utilizado na pintura de cavalete, com muita vantagem para a conservação das obras e estudo laboratorial das mesmas. Com efeito, por requerer uma relativamente reduzida quantidade de óleo, as zonas pintadas com este pigmento mostram pouco os problemas de alteração que geralmente têm origem no aglutinante. Por outro lado, muitos dos estudos de pinturas feitos a partir de radiografias devem a sua possibilidade à grande opacidade que o branco de chumbo apresenta aos raios X e à sua ubiquidade. Os outros pigmentos da mesma cor, designadamente o cré e o gesso, ficaram praticamente limitados à camada preparatória aplicada sobre o suporte, a qual, no século XV, geralmente era de cré, no Norte da Europa, e de gesso, no Sul. O seu abandono na pintura a óleo está relacionado com a sua falta de opacidade neste meio (*cf.* Secção 2.2).

1.3 Pigmentos modernos

No século XVIII iniciou-se uma nova etapa na história dos pigmentos, a qual está profundamente relacionada com o desenvolvimento da química, em geral, e, em particular, com a descoberta de novos elementos e a síntese laboratorial de novos materiais. O primeiro destes pigmentos foi o **azul-da-prússia** ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), preparado pela primeira vez, ainda que acidentalmente, algures entre 1704 e 1707, em Berlim. De acordo com o relato de G. E. Stahl, de 1731, «o fabricante de pigmentos Diesbach costumava fazer uma laca florentina adicionando cochinchilha em ebulição, alumínio e sulfato ferroso e depois um certo álcali que originava a sua precipitação. Um dia, tendo acabado o álcali, pediu emprestado algum a J. C. Dippel, em cujo laboratório trabalhava. Dippel deu-lhe um alcali que repetidamente tinha utilizado na destilação de um óleo animal e que já não servia para o efeito. Para surpresa de Diesbach, quando o usou, surgiu uma bela cor azul em vez da cor vermelha que esperava». Devido, por



Figura 2

Louis Jacques Thenard (1777-1857). Procurando um substituto para o azul ultramarino, muito caro, e para o azul da Prússia, por vezes pouco estável, Thenard obteve em 1802 um excelente pigmento por calcinação de uma mistura de fosfato de cobalto e hidróxido de alumínio, pigmento este que ficou comercialmente disponível em França em 1807. Actualmente conhecido como azul de cobalto, e preparado por outro processo, já foi descrito como azul de Thenard.

um lado, à inexistência de um pigmento azul de cor intensa economicamente acessível, e, por outro lado, à preferência que esta cor ia ganhando por esta ocasião, rapidamente se tornou num dos pigmentos mais usados e quase fez desaparecer da paleta dos pintores os outros azuis.

A descoberta do azul-da-prússia, no entanto, foi um caso isolado que se desenvolveu ainda num ambiente pré-Lavoisier. Só várias décadas depois surgiram outros pigmentos. O primeiro a ganhar importância foi o **azul-cobalto** (CoAl_2O_4), sintetizado por L. J. Thenard (Figura 2) em 1802, o qual não só depressa substituiu o esmalte, como adquiriu uma importância semelhante à do azul-da-prússia. Pouco depois, em França, iniciou-se um processo que levou à criação de um prémio de 6 mil francos, em 1824, para quem descobrisse uma forma de produzir artificialmente azul-ultramarino com um custo inferior a 300 francos/kg, cerca de dez vezes inferior ao da variedade natural. O prémio veio a ser ganho por J. B. Guimet, em 1828, embora o alemão L. Gmelin tam-

bém o tenha reclamado. A comercialização desta variedade do azul-ultramarino, conhecida por **ultramarino-francês**, iniciou-se em 1830 e, tendo-se tornado no azul mais económico, e num curto prazo conquistou um lugar muito importante na superfície das pinturas.

Pouco depois do aparecimento do azul-cobalto surgem as primeiras referências ao **amarelo de crómio** (PbCrO_4) – um pigmento directamente relacionado com a descoberta do elemento crómio, em 1797, por L. N. Vauquelin. Começou a ser usado, possivelmente, entre 1804 e 1809. A descoberta do cádmio, por F. Stromeyer, em 1817, por sua vez, possibilitou o aparecimento de um outro pigmento, o **amarelo de cádmio** (CdS), sugerido pelo mesmo Stromeyer em 1818: «este sulfureto, devido à beleza e estabilidade da sua cor, bem como à propriedade que tem de se ligar bem às outras cores, especialmente ao azul, promete ser útil em pintura». Não obstante as referências de 1829 ao seu emprego em pintura, a sua comercialização só se iniciou cerca de 1846, embora devido ao seu elevado preço, resultante da escassa produção do metal, só ganhe grande divulgação a partir de 1917, puro, e, sobretudo, a partir de 1921, neste caso co-precipitado com sulfato de bário, na forma de **litopone de amarelo de cádmio** ($\text{CdS}+\text{BaSO}_4$). Ainda em 1880, dizia C.-E. Guignet sobre o amarelo de cádmio: «uma cor perfeita, se não fosse tão cara».

O verde – a outra cor, além do azul, que se encontrava mal representada no conjunto dos pigmentos – também foi enriquecido durante a primeira metade do século XIX com um número significativo de novos materiais. O **verde-esmeralda** ($3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) começou a ser fabricado em 1814 em Schweinfurt, na Alemanha, e em Viena, na Áustria. Depois apareceram vários pigmentos que incluem o crómio na sua composição. O primeiro foi o **verde de óxido de crómio** (Cr_2O_3), provavelmente já conhecido cerca de 1815, embora a sua expansão não tenha ocorrido antes de cerca de 1840. O **verde de óxido de crómio hidratado** ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em Inglaterra designado por *viridian* e em França por *vert émeraude*, transparente e com uma cor viva e intensa, muito mais interessante do que a do verde de óxido de crómio, terá sido preparado pela primeira vez por Pannetier, em Paris, cerca de 1838. Contudo, foi o desenvolvimento de um outro processo de fabrico, por Guignet, em 1859, que, ao permitir diminuir o seu custo, conduziu à sua ampla divulgação. Um terceiro pigmento foi o **verde de crómio** ($\text{PbCrO}_4+\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$),

obtido por co-precipitação de amarelo de crómio e azul-da-prússia, com referências conhecidas a partir de 1842.

Foi igualmente na primeira metade do século XIX, mais precisamente em 1834, que ficou disponível no comércio o **branco de zinco** (ZnO), ainda que as primeiras tentativas de utilização do pigmento remontem, pelo menos, a 1780. Por detrás deste relativamente longo processo, que culmina na sua utilização em metade das pinturas de cavalete executadas em finais de Oitocentos, está a intenção de substituição do branco de chumbo, não por causa das suas qualidades em pintura (aliás, excelentes), mas por razão da sua toxicidade. Este objectivo, contudo, só foi razoavelmente alcançado no século XX após o aparecimento do **branco de titânio** (TiO_2), já que as propriedades do branco de zinco, pelo menos nos primeiros tempos, foram consideradas muito inferiores às do branco de chumbo. A produção regular do branco de titânio iniciou-se em 1918, primeiro na forma de anátase e depois de rútilo, embora a possibilidade da sua utilização em pintura tenha sido formulada cerca de 1908 e o primeiro processo de fabrico tenha sido estabelecido cerca de 1910. Hoje é o pigmento branco mais utilizado, em arte e não só.

Também no início do século XX surgiu um outro pigmento que igualmente veio a tornar-se muito importante – o **vermelho de cádmio** ($CdS+CdSe$). Começou a ser produzido cerca de 1910 e o respectivo **litopone de vermelho de cádmio** ($CdS+CdSe+BaSO_4$), muito mais económico, cerca de 1926. Depois o número de cores para os artistas aumentou muito significativamente, mas, de uma forma geral, foram corantes, e não pigmentos, os responsáveis por esta situação.

1.4 Algumas consequências do aparecimento dos pigmentos modernos

Uma das consequências da introdução dos novos pigmentos em pintura, sobretudo no século XIX, foi o desaparecimento de outros ou, pelo menos, a diminuição da sua frequência de utilização. No caso do azul-ultramarino natural, isso resultou, antes de mais, do seu elevado custo, sendo muito significativa a este respeito 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



Figura 3

Gravura de Johannes Galle, segundo um original de Jan van der Straet (1525-1605), dito Stradanus, publicada em Antuérpia cerca de 1633, representando uma oficina de pintura. Além do pintor, são visíveis vários aprendizes, a realizarem diversas tarefas, dois dos quais, no canto superior direito, procedem à moagem dos pigmentos.

não sabe o uso dele tão facilmente». Para a perda de importância da azurite e da malaquite terão contribuído várias causas, mas as mais significativas possivelmente terão sido a ocupação, pelos Turcos, da Hungria, onde se encontrava a principal origem, e a melhor adequação do pigmento para a pintura a têmpera do para a pintura a óleo – como é a maior parte da pintura de cavalete posterior ao século XV. A este respeito é interessante a observação de A.-J. Pernety, no seu *Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure*, em 1757: «As cinzas azuis [= azurite], que são uma cor traiçoeira em óleo, são encantadoras em têmpera e ocupam um lugar de destaque entre os pigmentos que se usam nessa pintura». No caso da terra-verde terá pesado principalmente a sua cor pouco saturada, mas o completo desaparecimento do amarelo de chumbo e estanho das paletas e da memória dos pintores, cerca de 1750, é ainda um mistério, já que se trata de um pigmento com excelentes propriedades. Só foi redescoberto cerca de 1940, por R. Jacobi.



Figura 4

Antes da invenção dos tubos de tinta, em 1841, as tintas já preparadas para utilização eram vendidas em bexigas de porco, como as que se vêem em várias gravuras, como a inserida por Pierre Louis Bovier no seu Manuel des jeunes artistes et amateurs en peinture, publicado em 1827.

Uma outra consequência dos novos pigmentos traduziu-se nas condições que criaram para o desenvolvimento da pintura naturalista e, muito especialmente, para o surgimento do Impressionismo. Com efeito, torna-se difícil imaginar a pintura de ar livre da segunda metade do século XIX sem os novos pigmentos verdes e azuis que, geralmente, ocupam significativas áreas desses quadros. Mas também convém referir que, para essas obras, de igual forma contribuíram outros progressos técnicos, como a invenção dos tubos de tinta, em 1841. Como afirmou Renoir, «sem os tubos de tinta não teria existido um Cézanne, nem um Monet, nem um Sisley ou um Pissaro, nem nada do que os jornalistas mais tarde chamaram Impressionismo».

Os novos processos utilizados na síntese destes novos pigmentos, as condições laboratoriais que exigem e o conhecimento especializado que pressupõem, contudo, modificaram de forma negativa a relação dos artistas, em particular dos pintores, com os materiais que usam. Se durante muitos séculos, grande parte do trabalho de preparação dos pigmentos era realizado no *atelier*, como mostram muitas pinturas e gravuras (Figura 3) e se depreende das minuciosas instruções dos tratados técnicos, a possibilidade de aquisição das tintas prontas a usar, primeiro vendidas em bexigas de porco (Figura 4), depois em tubos de metal, criou uma maior separação entre os artistas e os materiais e deu

aos pintores uma maior liberdade, mas também os colocou numa situação de dependência em relação às formulações preparadas em laboratórios e fábricas, originou a ideia (mito?) de que os antigos mestres faziam uma pintura de muito melhor qualidade material, assente em sólidos princípios técnicos transmitidos de geração em geração, e proporcionou o aparecimento de obras com gravíssimos problemas de conservação em resultado de incorrectas utilizações dos materiais. Como sintetizou o pintor pré-rafaelita William Hunt, em 1880, «antigamente, os segredos eram guardados pelo artista; agora ele é o primeiro a ficar na ignorância dos materiais que usa».

2. Física e Química

2.1 *A origem da cor*

Quando a luz branca incide numa partícula de um certo pigmento, ocorre a absorção preferencial da radiação com determinados comprimentos de onda que, precisamente, correspondem à cor complementar do material (*Figura C4*). Por exemplo, o vermelhão remove mais as componentes amarela, verde e azul da radiação do que a componente vermelha, pelo que, estando esta em excesso na luz que alcança os nossos olhos, esta é a cor exibida pelo pigmento (*Figura C5*). Constituem excepção os pigmentos ideais de cor preta e de cor branca, pois os primeiros absorvem toda a radiação luminosa e os últimos nada absorvem. Na realidade, porém, os pigmentos pretos absorvem quase toda a luz que neles incide e os brancos reflectem-na quase totalmente. Além disso, em qualquer um dos casos, a absorção não é constante ao longo de todo o espectro visível, dependendo do pigmento, e, portanto, os de cor branca não têm exactamente a mesma cor, da mesma forma que os de cor preta também não. É por isso que, por exemplo, pode dizer-se que o branco-de-titânio é o mais branco dos pigmentos brancos.

A absorção da radiação visível está associada a transições electrónicas entre as orbitais moleculares das substâncias coloridas. No caso particular dos pigmentos há duas ou três situações que é costume distinguirem-se de acordo com as características das orbitais envolvidas, nomeadamente tendo em consideração as diferentes contribuições atómicas para essas orbitais moleculares. Esta distinção tem a grande

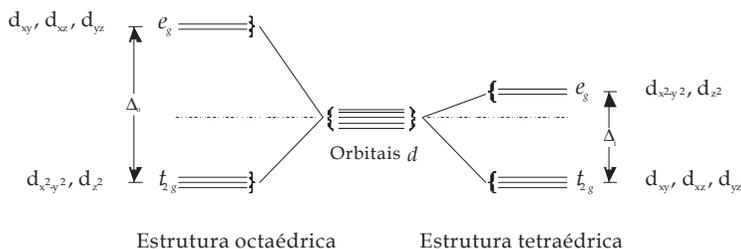


Figura 5

Desdobramento energético das orbitais d de um ião metálico rodeado de outras seis (estrutura octaédrica) ou quatro espécies químicas (estrutura tetraédrica). A transição de um electrão do conjunto de orbitais menos energéticas para o conjunto de orbitais mais energéticas, em resultado da absorção de radiação luminosa, está na origem da cor de alguns pigmentos.

vantagem de permitir explicações relativamente simples, pois em cada situação são apenas considerados os aspectos concretos mais relevantes e não é invocado um modelo geral muitíssimo mais complexo. É assim que devem ser entendidas as referências às várias causas da cor.

O caso mais simples, provavelmente, é o dos pigmentos que têm na sua composição iões com orbitais d parcialmente preenchidas, pertencentes a elementos de transição, os quais geralmente devem a sua cor a transições que apenas envolvem estas orbitais, ou seja, transições $d-d$. Este facto resulta de as orbitais d não terem todas a mesma energia quando estão sujeitas ao campo electromagnético de outras espécies químicas na sua vizinhança (ligandos). Com efeito, como é explicado pela teoria do campo cristalino, numa estrutura tetraédrica há três orbitais d (t_2) que, devido à sua orientação espacial, se aproximam mais dos quatro ligandos e, conseqüentemente, têm energia superior à das outras duas orbitais d (e), em virtude de um electrão numa das orbitais t_2 ficar sujeito a uma maior repulsão por parte dos electrões dos ligandos do que ficaria se ocupasse uma das orbitais e (Figura 5). Embora um electrão tenha tendência a ocupar a orbital de menor energia, pode transitar para uma orbital com maior energia se for excitado através da absorção

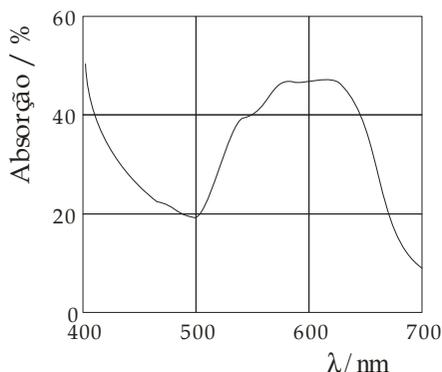


Figura 6

Espectro de absorção do azul-cobalto. O pigmento encontra-se misturado com um pigmento branco (5%). O máximo de absorção (que ocorre a cerca de 600 nm) corresponde à energia absorvida nas transições d-d. Uma das zonas de menor absorção (entre 400 e 550 nm) corresponde sobretudo à cor azul, a outra (entre 650 e 700 nm), à vermelha. Estas são as cores que predominam na luz reflectida à superfície do pigmento. Porém, como os nossos olhos são mais sensíveis à radiação da zona central do espectro visível do que à radiação próxima dos limites do mesmo, para nós é o azul que sobressai e, portanto, esta é a cor que associamos ao pigmento.

de radiação com uma energia correspondente precisamente à diferença energética entre as duas orbitais, a qual, tendo um valor relativamente reduzido, corresponde frequentemente à radiação visível. Vários fenómenos, nomeadamente os movimentos vibratórios que provocam oscilações em torno das posições de equilíbrio das espécies envolvidas na interacção, fazem com que essa diferença energética não seja constante e, assim, dão origem a um espectro em que a absorção não se traduz por uma linha no espectro, mas sim por uma banda. A absorção selectiva de determinados comprimentos de onda do espectro visível que ocorre nestas condições está na origem da cor de pigmentos como o azul-cobalto (Figura 6) e o esmalte. No caso de o ião central estar rodeado de seis ligandos, numa estrutura octaédrica, sucede algo semelhante, excepto no facto de se encontrar invertida a situação energética das orbitais e_g e t_2 (Figura 5). Além disso, as transições entre orbitais d são proibidas numa estrutura

octaédrica, devido à sua simetria. Contudo, os movimentos vibratórios removem-na temporariamente, pelo que efectivamente ocorrem algumas transições $d-d$, ainda que em número muito inferior às que se verificam nas estruturas tetraédricas. Em consequência, é relativamente pouco intensa a cor dos pigmentos em que o ião metálico faz parte de uma estrutura octaédrica, como é o caso do verde de óxido de crómio e do verde-esmeralda². De uma forma geral, os pigmentos de crómio (III), ferro, cobalto e cobre, independentemente da estrutura de coordenação, têm uma cor que é devida a transições $d-d$, ou, pelo menos, para a qual estas contribuem (pigmentos de ferro). Deve salientar-se que a cor dos pigmentos de crómio (VI), como o amarelo de crómio, tem necessariamente outra origem, pois o ião Cr^{6+} não tem orbitais d semipreenchidas. Por outro lado, pode notar-se que as transições $d-d$, pelo menos no caso dos materiais utilizados em pintura, envolvem energias correspondentes à fracção menos energética do espectro visível, ou seja, sobretudo radiação vermelha e amarela, e, portanto, originam pigmentos de cor verde ou azul.

Uma segunda origem para a cor reside nas transições electrónicas de transferência de carga que, de certa forma, traduzem reacções de oxidação-redução envolvendo os iões metálicos e os ligandos em seu redor. Com efeito, verifica-se nalguns pigmentos que a absorção de radiação do espectro visível é acompanhada de uma transferência de um electrão de uma orbital p do ligando para uma orbital do metal, sendo a transferência de carga, portanto, no sentido do ligando para o metal, ou seja, no sentido inverso ao da formação dos iões. Consequentemente, o processo é tanto mais favorecido quanto maior é o carácter co-valente da ligação metal-ligando. Além disso, os ligandos têm de ser facilmente oxidáveis e dispor de electrões de valência não compartilhados. Por outro lado, é necessário que o ião metálico possa ser reduzido com alguma facilidade. Assim, normalmente envolvem metais do lado direito da tabela periódica e elementos como o oxigénio e o enxofre. Entre os pigmentos que devem a sua cor a transferências de carga do ligando para o metal contam-se o massicote, o

² Importa sublinhar que a explicação acima apresentada foi formulada do modo mais simples possível, pois, mesmo a nível qualitativo, na realidade, há várias outras interacções que não podem ser ignoradas, especialmente quando as orbitais d de um ião têm mais do que um electrão. Consequentemente, os espectros são mais complexos do que sugere a descrição apresentada. Um aperfeiçoamento deste modelo pode ser encontrada em qualquer livro de química inorgânica.

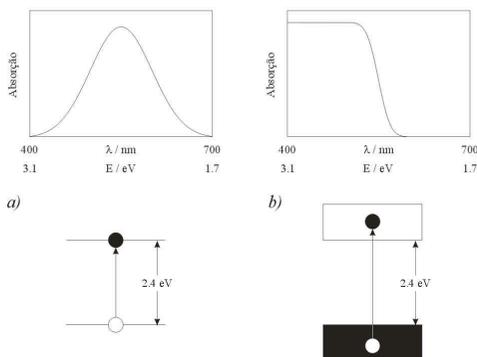


Figura 7

Comparação entre o espectro de absorção de um pigmento cuja cor está relacionada com transições $d-d$ ou transições de transferência de carga (situação a) e o espectro de um pigmento que tem propriedades semi-ondutoras (situação b). No esquema considera-se que a separação entre as orbitais ou as bandas entre as quais ocorre a transição é igual nos dois casos e tem o valor de 2,4 eV.

amarelo de crômio, os ocre, o amarelo-de-nápoles, o amarelo de cádmio, o vermelhão, o auripigmento e o realgar. De uma forma geral, as transições de carga envolvem energias superiores às das transições $d-d$, pelo que estão associadas a absorção no domínio do ultravioleta ou, como acontece com os pigmentos, das componentes visíveis mais energéticas, situação em que originam materiais de cor amarela ou vermelha. Estas transições são permitidas, e a cor que delas resulta habitualmente é muitíssimo mais intensa do que a que tem origem nas transições $d-d$. Por isso, os principais constituintes dos ocre, designadamente a hematite e a goetite, que também apresentam transições $d-d$, têm as cores que lhes conhecemos e não são azuis ou verdes como se esperaria em resultado daquelas transições.

O azul-da-prússia é um caso particular, pois a sua cor deve-se à transferência de carga que ocorre entre os iões de ferro no estado de oxidação +2 (dos ligandos, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) e os que se encontram no estado de oxidação +3 (iões centrais). A energia envolvida é menor, pois o estado fundamental e o estado excitado são neste caso energeticamente

mais semelhantes, e, assim, a sua cor é diferente da dos outros pigmentos que devem a cor a transferências de carga.

Um outro caso atípico entre os pigmentos é o do azul-ultramarino, em que são os constituintes minoritários, designadamente o radical S_3^- , que estão envolvidos nos processos de transferência de carga.

Não obstante o facto de o enxofre e o oxigénio pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica e, portanto, apresentarem significativas semelhanças químicas, as transferências de carga explicam melhor a cor dos pigmentos que correspondem a óxidos do que a cor dos que são sulfuretos. Estes têm propriedades que levam a classificá-los como semicondutores e a sua cor pode ser explicada alternativamente, com vantagem, através de transições electrónicas entre a banda de valência e a banda de condução – bandas estas que estão relacionadas com a periodicidade da estrutura cristalina dos pigmentos. Com efeito, sendo a diferença energética entre as duas bandas menor do que $3,1 \text{ eV}$, como sucede no auripigmento, realgar, vermelhão, amarelo de cádmio e vermelho de cádmio, a absorção da radiação visível é suficiente para provocar essa transição e, conseqüentemente, ocorre a remoção das componentes visíveis do espectro com energia superior à diferença energética entre as duas bandas. Portanto, nestes casos, os menores comprimentos de onda do espectro visível são sempre removidos e, assim, estes pigmentos necessariamente têm cores que correspondem às componentes menos energéticas, ou seja, são vermelhos ou amarelos (*Figura 7*).

2.2 A opacidade

Quando a luz incide numa partícula de um pigmento, uma parte é reflectida. Em termos geométricos pode considerar-se que esta reflexão ocorre rigorosamente à superfície da partícula (tal como é feito nos esquemas aqui apresentados), mas, na realidade, este fenómeno geralmente envolve uma fina camada do material, com uma espessura de cerca de metade do comprimento de onda da radiação incidente, na qual ocorre alguma absorção da radiação, absorção esta que é responsável pela cor apresentada pela luz reflectida. A outra fracção da luz incidente penetra no material segundo uma direcção diferente da direcção do feixe

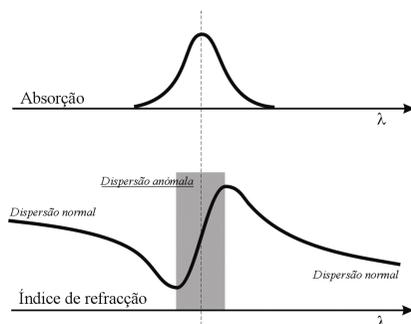


Figura 8

Na ausência de absorção, o índice de refração de um pigmento diminui quando aumenta o comprimento de onda λ da radiação que nele incide (dispersão normal). No entanto, na zona do espectro em que há absorção da radiação pelo pigmento, fenómeno que está na origem da cor deste, o índice de refração aumenta com o comprimento de onda (dispersão anómala).

incidente (Figura C6). Este último fenómeno, que consiste na refração, é devido ao facto de a velocidade da luz ser diferente nos dois meios, isto é, no pigmento e no exterior. A relação entre o ângulo de incidência α_i e o ângulo de refração α_r é dada pela lei de Snell:

$$\frac{\text{sen } \alpha_i}{\text{sen } \alpha_r} = \frac{n}{n_{\text{ext}}}$$

em que n e n_{ext} representam o índice de refração do pigmento e do meio exterior, respectivamente. No Quadro 2 estão registados valores para alguns pigmentos, bem como para alguns possíveis meios exteriores (por exemplo, ar, água, óleo).

Da componente não reflectida à superfície, apenas uma parte atravessa completamente a partícula, ou seja, é transmitida, pois ocorre absorção pelo pigmento, através de vários processos, entre os quais os referidos na secção anterior. Como a absorção é selectiva, a luz transmitida não é branca, mas tem a cor do pigmento (Figura C6). A fracção transmitida da radiação que incide segundo a normal à superfície é dada pela lei de Lambert:

$$\frac{I_t}{I_i} = e^{-\alpha l}$$

em que I_i e I_t representam as intensidades dos feixes incidente e transmitido, respectivamente, α é um coeficiente de absorção, característico do pigmento, embora dependente do comprimento de onda da radiação, e l a espessura da partícula. A luz reflectida também tem a cor do pigmento, mas como geralmente resulta da absorção numa espessura menor do que a atravessada pela fracção transmitida, naquele caso a absorção é menor e, conseqüentemente, a luz reflectida é menos saturada do que a luz transmitida (*Figura C6*).

Na ausência de absorção, o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda da radiação, ou seja, do violeta para o vermelho, mas a absorção dá origem a um fenómeno, dito de dispersão anómala, que se traduz no facto de, na vizinhança da banda de absorção, ser mais elevado do lado dos maiores comprimentos de onda do que do lado dos menores (*Figura 8*). Resulta daqui que os pigmentos que absorvem as componentes da luz com menor comprimento de onda, isto é, pigmentos vermelhos e amarelos, têm índices de refração maiores do que aconteceria se não houvesse dispersão anómala, enquanto se passa o contrário com os materiais que absorvem na zona de maiores comprimentos de onda, ou seja, pigmentos azuis e verdes. Por isso, estes têm frequentemente índices de refração menores do que aqueles (*cf. Quadro 2*).

A fracção de luz reflectida na interface (*Figura C6*), no caso mais simples em que incide perpendicularmente à superfície, pode ser calculada através da expressão

$$\frac{I_d}{I_i} = \left(\frac{n - n_{ext}}{n + n_{ext}} \right)^2,$$

em que I_d é a intensidade do feixe reflectido. De acordo com esta equação, quanto maior é a diferença entre os dois índices de refração, maior é o valor da fracção I_d/I_i e, portanto, mais opaco é o pigmento (*Figura 9*). Assim, de uma forma geral, os pigmentos vermelhos e ama-

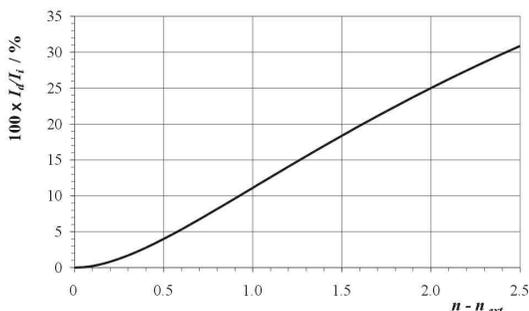


Figura 9

Fracção da luz que é reflectida à superfície de uma partícula de pigmento (I_r/I_i) em função da diferença entre os índices de refração do pigmento (n) e do meio (n_{ext}). Considera-se que a luz incide segundo a direcção perpendicular à superfície.

relos, com maior índice de refração e, conseqüentemente, maior diferença $n - n_{ext}$, são mais opacos do que os azuis e verdes.

Na pintura a óleo, em que as partículas dos pigmentos ficam envolvidas por óleo, a diferença $n - n_{ext}$ é menor do que na pintura a fresco, em que as partículas ficam directamente expostas ao ar, e na pintura a têmpera, em que ficam em contacto com a gema de ovo (Figura C7). Assim, por um lado, os pigmentos são mais transparentes em óleo. Por outro lado, têm maior saturação, isto é, intensidade de cor, porque a fracção de luz branca reflectida à superfície é menor (Figura C7).

A opacidade de uma camada de pintura, no entanto, também é função da relação pigmento/aglutinante e da granulometria do pigmento. Os dois efeitos, porém, têm uma mesma causa, que reside no facto de as partículas dos pigmentos dispersos na matriz do aglutinante constituírem um obstáculo à propagação da luz que entra na camada de tinta em consequência da diferença entre os índices de refração dos dois materiais (cf. Quadro 2). Ora, cada vez que um certo feixe de luz encontra a superfície de uma partícula de pigmento, uma fracção do mesmo é reflectida, ou seja, é desviada da sua trajectória. Quanto maior é o número de partículas num certo volume, maior é o número de desvios e, assim, menos provável é que um feixe luminoso incidente numa camada de pintura consiga atravessá-la, seja reflectido na interface interior e saia dessa camada, de forma a chegar aos olhos do observador (Figura 10). Conseqüentemente, maior é a opacidade quanto maior é o número de partículas por unidade de volume, o qual,

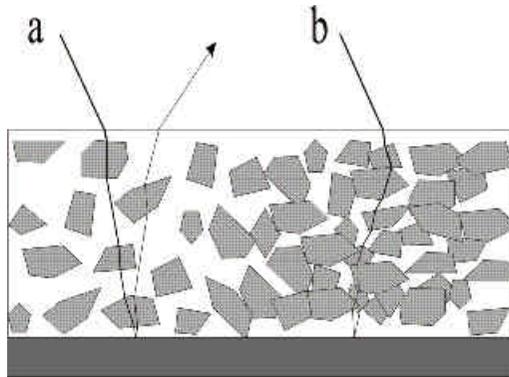


Figura 10

Efeito do número de partículas na transparência de uma camada de pintura. O feixe a encontra um reduzido número de partículas de um pigmento, de modo que atinge a camada subjacente e é devolvido para fora da camada superficial. Sendo este feixe detectado por um observador, a camada superficial surge como transparente, pois permite ver a subjacente. O feixe b é completamente absorvido pelas partículas de pigmentos, em muito maior número, de forma que não volta à superfície. Nessa zona, a camada de pintura é opaca.

evidentemente, aumenta quando aumenta a razão pigmento/aglutinante ou quando diminui o tamanho das partículas se se mantiver constante a quantidade de pigmento e de aglutinante (Figura C8). Para partículas com dimensões superiores ao comprimento de onda da radiação, a opacidade é tanto maior quanto menor é a granulometria dos pigmentos. No entanto, sucede que se as dimensões forem inferiores àquele comprimento de onda não constituem obstáculo significativo à propagação da luz e, portanto, são transparentes – como acontece com os corantes, devido à sua solubilidade. Há, assim, um máximo de obstrução à passagem da luz e, logo, de opacidade, que geralmente se verifica para partículas com dimensões de cerca de metade do comprimento de onda da radiação luminosa, ou seja, cerca de $0,3 \mu\text{m}$.

2.3 *A granulometria e a intensidade da cor*

As partículas que constituem os pigmentos têm dimensões e formas variadas que são características e dependem da natureza do respectivo material, dos processos químicos envolvidos na sua preparação e da tecnologia usada na sua manipulação.

Tradicionalmente, os pigmentos eram moídos, na oficina do pintor, sobre uma pedra de pórfiro (*Figura 3*). Cennini, por exemplo, afirmava a propósito do branco de chumbo: «quanto mais moeres esta cor, mais perfeita será» (cap. LVIII). E sobre o vermelhão: «se o moesses todos os dias durante vinte anos, ficaria cada vez melhor e mais perfeito» (cap. XL). Indicações deste tipo são relativamente comuns nos antigos tratados técnicos e, além de visarem a obtenção de um pó muito fino e com granulometria homogénea, procuravam garantir que a superfície dos pigmentos era molhada completamente pelo óleo ou pela água, eliminando as bolhas de ar, de modo a obter-se uma tinta o mais homogénea possível. Desta forma tornava-se possível a sua aplicação em finas camadas com espessura regular, sem ser visível o relevo das partículas e sem se manifestarem problemas de sedimentação do pigmento em suspensão no aglutinante.

Alguns pigmentos, nomeadamente a azurite, a malaquite e o esmalte, contudo, constituíam uma excepção. Por exemplo, sobre a malaquite dizia o mesmo Cennini: «Esta cor é grosseira por natureza e parece areia fina. Para bem da cor, trabalha-a muito, muito pouco, só ao de leve; pois se a moeres demasiado tornar-se-á sombria e pálida» (cap. LII). Esta perda de cor está relacionada com o facto de a luz reflectida numa partícula de pigmento, como já se explicou, ser menos saturada que a luz transmitida. Como, por outro lado, a diminuição do tamanho das partículas implica, tal como também já foi dito, um aumento da reflexão, menor granulometria significa cores menos saturadas (e pigmentos mais opacos). Isto é especialmente verdade para pigmentos de cor muito pouco intensa, como os mencionados, razão pela qual geralmente não era recomendada uma moagem prolongada. No caso dos pigmentos que absorvem fortemente a radiação visível, como o azul-da-prússia, a luz reflectida tem uma cor muito mais intensa e a sua saturação é

pouco dependente do tamanho das partículas, em virtude de a reflexão ocorrer muito mais superficialmente.

De qualquer forma, tradicionalmente a granulometria dos pigmentos estava sobretudo subordinada aos processos de obtenção dos mesmos. Geralmente os de origem mineral, como a azurite e a malaquite, eram os mais grosseiros (diâmetro $> 10 \mu\text{m}$), independentemente da intensidade da cor. Os pigmentos mais finos (diâmetro $< 1 \mu\text{m}$) eram os obtidos na forma de fumo (negro de fumo e branco de zinco) ou através de reacções de precipitação (azul-da-prússia). Os outros pigmentos, nomeadamente os obtidos por ataque de metais (branco de chumbo) ou através de outras reacções de síntese (vermelhão), tinham habitualmente dimensões intermédias ($1 \mu\text{m} < \text{diâmetro} < 10 \mu\text{m}$). Observados ao microscópio óptico, tipicamente com ampliações de 100 a 400 vezes, os mais finos mostram caracteristicamente pequenas formas esféricas, e os mais grosseiros, formas relativamente irregulares e com arestas vivas (*Figura C9*).

Os materiais modernos, preparados industrialmente, geralmente têm menores dimensões (diâmetro $< 2 \mu\text{m}$), e mais regulares, que os seus equivalentes mais antigos, dado que os cilindros de moagem, utilizados na indústria, são bastante mais eficazes do que a pedra de pórfiro. De forma semelhante, nos casos em que existe uma variedade natural e uma variedade artificial, como acontece com o cinábrio/vermelhão e o azul-ultramarino, a variedade artificial distingue-se por uma granulometria mais fina e muito mais homogênea.

2.4 A alteração

Comparados com outros materiais, nomeadamente os corantes, os pigmentos são relativamente estáveis, embora o amarelecimento e o escurecimento de algumas pinturas antigas pareçam sugerir o contrário. Porém, sucede que estas situações geralmente traduzem problemas, ao nível da camada superficial de verniz, de amarelecimento e acumulação de sujidades, ou, mais raramente, resultam da alteração do óleo utilizado como aglutinante, e nada têm que ver com os pigmentos. Da mesma forma, a fractura e o destacamento da camada cromática, aquela responsável pela rede de *craquelures*, este pelas lacunas, são problemas que não envolvem qualquer alteração dos pigmentos. Não obs-

tante a relativa estabilidade destes materiais, mau grado as aparências, por um lado, alguns pigmentos apresentam caracteristicamente certos problemas de alteração e, por outro, há algumas condições que favorecem a ocorrência de tais processos.

Um problema que pode envolver um número muito importante de pigmentos, embora não seja tão grande o número de obras significativamente afectadas, é o escurecimento daqueles que têm chumbo ou cobre na sua composição. Este escurecimento resulta da formação dos respectivos sulfuretos, com cor preta ou castanha, geralmente em consequência da reacção com o sulfureto de hidrogénio presente na atmosfera. Os casos mais conhecidos envolvem o branco de chumbo (*Figura C10*), o resinato de cobre e o *verdigris*, residindo a razão deste destaque, provavelmente, na grande utilização do primeiro e na relativa reactividade dos outros dois. No entanto, estes sulfuretos de chumbo ou de cobre, de cor escura, também podem formar-se por reacção entre um pigmento de chumbo ou de cobre e um pigmento como o vermelhão, o auripigmento, o realgar ou o amarelo de cádmio, que são sulfuretos. É desta forma, aliás, que devem ser interpretadas várias referências ao escurecimento do auripigmento – como a de Cennino Cennini quando diz que «não deve ser usado em pintura mural, nem a fresco, nem a têmpera, porque se torna preto por exposição ao ar» (cap. XLVII). Embora esta afirmação sugira que a reacção responsável pelo escurecimento é a reacção de formação de óxidos de arsénio, não é isso que acontece, pois esses óxidos são todos de cor clara. Muito provavelmente, as situações deste tipo relatadas nos textos antigos devem dar conta da reacção do sulfureto de arsénio com um pigmento de chumbo ou de cobre, relativamente comuns, e formação do respectivo sulfureto.

O escurecimento do mónio, já relatado por Cennino Cennini no final do século XIV (cap. XLI), adicionalmente pode resultar da formação de dióxido de chumbo.

Os pigmentos de chumbo e de cobre, contudo, não são os únicos a escurecer. No século I^a C., Vitruvius referiu o caso do «escriba Fabério que queria ter a sua habitação no Aventino decorada com elegância e fez pintar com cinábrio todas as paredes do peristilo, mas ao fim de XXX dias as paredes tinham adquirido uma cor desagradável e desigual. Assim, teve de mandar pintá-las com outras cores» (livro VII, cap. IX). Cennini também avisava a propósito do vermelhão: «tem em

mente que não é da sua natureza poder ser exposto ao ar [...] pois com o passar do tempo, devido ao contacto com o ar, torna-se preto quando é usado em pintura mural» (cap. XL). Trata-se de um problema que resulta da transformação, por acção da luz, da estrutura cristalina hexagonal do sulfureto de mercúrio, que constitui quer o cinábrio, quer o vermelhão, na estrutura cúbica do metacinábrio, de cor preta.

Como sugerem as fontes históricas citadas, o problema do escurecimento, na relativamente pequena dimensão que tem, é muito mais importante na pintura mural, especialmente na pintura a fresco, do que na pintura de cavalete. Acontece que na pintura a óleo, como é a maior parte da pintura de cavalete que conhecemos, as partículas dos pigmentos estão revestidas por um filme de óleo que dificulta o contacto dos pigmentos quer com os outros materiais constituintes das obras, quer com os poluentes atmosféricos, o que não se verifica quando os pigmentos são utilizados num meio aquoso, como se verifica na pintura a fresco. A este respeito é interessante a observação de Vitruvius, a propósito do escurecimento do cinábrio na habitação de Fabério, em que diz que «quem é mais cuidadoso e quer que as paredes pintadas com cinábrio conservem a sua cor, depois de seca aplica sobre ela com um pincel cera púnica derretida no fogo misturada com um pouco de óleo» (livro VII, cap. IX).

Muito menor é o número de pigmentos que, pelo contrário, pode sofrer descoloração – fenómeno que, contudo, é relativamente frequente entre os corantes. O principal exemplo é proporcionado pelo esmalte (*figura C11*). Sendo um vidro, está sujeito aos processos de alteração deste tipo de materiais, ou seja, à remoção de catiões por acção da água, como a existente na atmosfera, através de mecanismos de troca iónica, tanto mais que se trata de um vidro potássico, em geral menos estável do que os vidros sódicos. Contudo, ao contrário do que se poderia supor, a descoloração não parece estar relacionada com a remoção do cobalto – que não é observada –, mas sim com a lixiviação do potássio e consequente mudança de iões de cobalto de posições com simetria tetraédrica para outras com simetria octaédrica, ou seja, mudança de uma estrutura onde são permitidas as transições *d-d* para outra onde são proibidas (*cf.* secção 2.1).

Noutros casos os pigmentos participam em reacções com outros constituintes das obras, mas as consequências vêm-se sobretudo nesses

outros materiais e não nos pigmentos. Provavelmente, as situações mais frequentes são aquelas em que pigmentos de cobre, especialmente o *verdigris*, funcionando como catalisadores, aceleram muito significativamente a velocidade das reacções de hidrólise a que estão sujeitos os materiais à base de celulose utilizados como suporte. Isto é particularmente importante no caso de documentos gráficos, como os manuscritos iluminados, em que os pigmentos contactam directamente com o papel, já que numa pintura de cavalete, entre as camadas cromáticas onde se encontram os pigmentos de cobre e as moléculas de celulose que fazem parte da tela, geralmente existem outras camadas, nomeadamente a de preparação.

Desta interacção entre pigmentos e materiais orgânicos resulta, contudo, uma consequência positiva: a catálise das reacções que conduzem à secagem dos óleos utilizados em pintura, secagem esta que frequentemente é um processo excessivamente lento. A este respeito dizia Félibien, no século XVII, que o *verdigris*, que «é a peste de todas as cores e capaz de perder um quadro», «usa-se porque seca muito bem; e adiciona-se um pouco às tintas pretas que nunca secariam de outra forma». Esta acção secante, porém, não é exclusiva dos pigmentos de cobre, dos quais, como já se disse, o *verdigris* é o mais reactivo. Também a têm os pigmentos de chumbo, cobalto e manganês, devido a estes elementos poderem existir, na forma de catião, em diferentes estados de oxidação.

Uma segunda situação em que os pigmentos dão origem a alterações visíveis de outros materiais das obras que integram é proporcionada pelo branco de titânio. Neste caso sucede que a energia absorvida pelo dióxido de titânio, quando é exposto à radiação ultravioleta, é parcialmente dissipada através de reacções em que participam os materiais orgânicos em contacto com o pigmento, ou seja, aglutinante e corantes. No entanto, o assunto parece estar muito mais estudado *in vitro*, por causa de aplicações, que nada têm que ver com as obras de arte, do que foi detectado em pinturas.

É importante referir que os problemas aparentemente manifestados por um pigmento podem resultar, por vezes, das impurezas involuntariamente introduzidas durante o processo de preparação, o que foi comum durante os primeiros anos de comercialização das tintas em que foram usados. Estes problemas podem igualmente ser devidos aos adulterantes proposadamente acrescentados com o objectivo de diluir os pigmentos e, assim, diminuir os custos e aumentar os lucros, ou «melhorar» a cor do

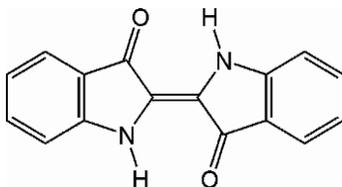


Figura 11

*Estrutura da molécula do índigo, um corante que desde a Antiguidade tem tido importância em pintura. Tradicionalmente era obtido da planta *Indigofera tinctoria* através de processos muito penosos para quem os praticava. A sua produção, sobretudo destinada ao tingimento de têxteis, teve consequências económicas e sociais muito significativas à escala global.*

material. Queixas sobre a adulteração dos pigmentos foram especialmente frequentes no século XIX. Serve de exemplo a de William Hunt, em 1875, a respeito «de o vermelhão - a primeira cor de que eu suspeitei - ter revelado por análise a presença de 10 a 12 por cento de matéria estranha, principalmente chumbo» e «de este vermelhão, utilizado em duas ou três experiências, ficar com cor de café com leite quando misturado com branco de chumbo». Porém, o problema é bastante mais antigo, pois já Plínio (livro XXXIII, 34, 117) e Cennini (cap. XL) diziam que o cinábrio era adulterado com ocre vermelho, sangue de cabra, bagas de sorveira, múnio ou tijolo e o segundo fornecia algumas informações que julgava úteis para a detecção de tais situações. Muito provavelmente, estará aqui a explicação do referido problema da habitação de Fabério e de outros casos que levaram a associar a alteração do cinábrio ou vermelhão com a exposição ao ar. O problema, contudo, não é exclusivo deste pigmento. Por exemplo, Plínio também se referiu à adulteração do paretónio (*paraetonium*) com argilas, que era feita na cidade de Roma (livro. XXXV, 36).

Embora, em geral, os pigmentos sejam relativamente estáveis na pintura de cavalete, o mesmo não se passa na pintura a fresco, isto é, executada sobre uma argamassa húmida de hidróxido de cálcio. Além de não ficarem envolvidos por um filme relativamente impermeável que os protege, como acontece na pintura a óleo, vários pigmentos

sofrem com facilidade reacções neste meio fortemente básico. É o que se passa com o azul-da-prússia, o verde-esmeralda e o amarelo de crómio, entre outros. Por isso, o número de pigmentos recomendados para pintura a fresco é muito mais reduzido do que o daqueles que são usados a óleo. No século XIV, numa época em que o fresco tinha grande importância e divulgação, Cennini aconselhava a utilização, somente, de **branco-de-cal** (ou **branco-de-san-giovanni**, CaCO_3), negro vegetal, negro de fumo, amarelo de chumbo e estanho, ocres, terra-verde e **índigo** (um corante, *Figura 11*). A *Figura C10* mostra um caso em que não foram seguidos os seus conselhos.

2.5 Toxicidade

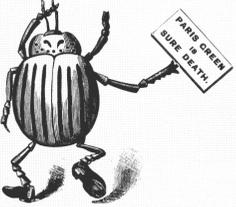
Do conjunto de materiais que têm sido utilizados como pigmentos, alguns são especialmente tóxicos – sobretudo devido aos elementos metálicos que entram na sua composição.

Os mais tóxicos provavelmente são os pigmentos de arsénio, entre os quais se contam o auripigmento, o realgar e o verde-esmeralda. Sobre o primeiro, já Cennini avisava, cerca de 1390: «Não o deixes chegar à tua boca, para que não sofras danos» (cap. XLVII). Sobre o verde-esmeralda basta dizer que, sob a designação de **verde-de-paris**, foi comercializado como insecticida (*Figura 12*).

Os pigmentos de chumbo formam um segundo conjunto de materiais também muito tóxicos. Dele fazem parte, entre outros, o branco de chumbo, o amarelo de chumbo e estanho, o amarelo-de-nápoles, o massicote, o amarelo de crómio, o mínio e o verde de crómio. No século XVIII, um dos sintomas da intoxicação por chumbo era designado, precisamente, por «cólicas dos pintores», não obstante o problema atingir também as outras pessoas que lidavam com os materiais, designadamente as que estavam envolvidas na sua preparação. De qualquer forma, sugere uma significativa disseminação da doença no meio artístico, de acordo, aliás, com as movimentações que foram feitas no sentido de substituir o branco de chumbo por outro pigmento, como atrás se referiu.

O mercúrio no vermelhão e o cádmio no amarelo de cádmio e no vermelho de cádmio são os responsáveis pela toxicidade destes três pigmentos.

26 F. W. DEVOE & CO.—NEW YORK.



PARIS GREEN.
THE ONLY SURE EXTERMINATOR OF THE
POTATO BUG AND COTTON WORM.

	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.	1 lb. of Paris Green to 100 lbs. of Sugar or Epsom Salt.
Five Tons or over.....								
One to Five Tons.....								
Half to One Ton.....								
Less than Half Ton.....								

Figura 12
Anúncio de 1883 do insecticida verde-
de-paris, isto é, verde-esmeralda.

Finalmente, deve referir-se a toxicidade do verde de óxido de crómio e do *viridian*, devido à presença do crómio no estado de oxidação +3 (muito mais tóxico do que no estado +6).

Actualmente, devido à utilização dos pigmentos adquiridos em tubos, já na forma de tinta, os problemas de toxicidade podem ser minimizados pelos pintores, evitando o contacto das tintas com a boca – aliás, como recomendava Cennini –, já que a absorção através da pele não é significativa devido à insolubilidade que caracteriza os pigmentos. No entanto, antes da comercialização dos tubos, iniciada há cerca de século e meio, havia também o problema da inalação dos pigmentos na forma de pó, já que a preparação das tintas era geralmente efectuada no *atelier*, como se vê representado em muitas pinturas ou gravuras (Figura 3). A este respeito é interessante dar conta da referência de Plínio, segundo a qual, no seu tempo, «aqueles que manipulam o cinábrio nas oficinas prendem à face máscaras feitas de bexigas para evitarem a inalação do pó, que é muito venenoso» (livro XXXIII, 122).

3. Análise

A identificação dos pigmentos utilizados em pintura, há mais de dois séculos que é efectuada através de testes de identificação de catiões e aniões (*Figura 13*). Ao longo do tempo, o método foi naturalmente aperfeiçoado e no último século os testes de coloração, solubilidade e precipitação foram geralmente conduzidos, no microscópio óptico, sobre amostras de dimensões inferiores a 1 mm³, como notavelmente fez M. de Wild em 1929. Esta reduzida dimensão das amostras é uma vantagem extremamente importante, atendendo-se à natureza das obras de onde são removidas. Desde 1956 que está estabelecido o protocolo, devido a J. Plesters, que ainda hoje, no essencial, continua a ser utilizado, embora já não tenha a importância de outros tempos, devido ao desenvolvimento dos métodos instrumentais. Na primeira metade do século XX, sobretudo graças ao trabalho desenvolvido por R. J. Gettens, tais análises começaram a ser acompanhadas da observação ao microscópio de amostras de pintura, montadas transversalmente numa resina que permite determinar o número das camadas de tinta usadas na elaboração dos motivos representados nos quadros, a sua sequência e algumas das suas propriedades físicas, designadamente espessura, heterogeneidade e formas das partículas que as constituem. Pretende-se assim pôr em evidência determinadas características técnicas das obras e dos artistas (*Figura C9*). Entre as vantagens do método baseado nos testes microquímicos contam-se também a sua grande acessibilidade, resultante dos escassos recursos laboratoriais que exige e, conseqüentemente, reduzido custo das análises, a sua aplicabilidade a todos os tipos de pigmentos e a sua resolução espacial se as análises forem realizadas em conjugação com as observações estratigráficas, como habitualmente sucede. Pelo contrário, tem a desvantagem de ser um método relativamente lento quando está envolvido um grande número de amostras e só permitir identificar espécies testadas – o que, por exemplo, explica a muito tardia redescoberta do amarelo de chumbo e estanho.

Até há pouco, os métodos instrumentais mais utilizados na identificação dos pigmentos eram a espectrometria de fluorescência de raios X (*XRF*), a difractometria de raios X (*XRD*) e, mais recentemente, a microscopia electrónica de varrimento associada a espectrometria de raios X (*SEM-EDS* ou *SEM-EDX*).

[97]

VIII. *Some experiments and observations on the colours used in painting by the Ancients.* By Sir Humphry Davy, LL. D. F. R. S.

Read February 23, 1815.

I. *Introduction.*

THE importance the Greeks attached to pictures, the estimation in which their great painters were held, the high prices paid for their most celebrated productions, and the emulation existing between different states with regard to the possession of them, prove that painting was one of the arts most cultivated in ancient Greece; the mutilated remains of the Greek statues, notwithstanding the efforts of modern artists during three centuries of civilization, are still contemplated as the models of perfection in sculpture, and we have no reason for supposing an inferior degree of excellence in the sister art, amongst a people to whom genius and taste were a kind of birthright, and who possessed a perception, which seemed almost instinctive, of the dignified, the beautiful, and the sublime.

The works of the great masters of Greece are unfortunately entirely lost. They disappeared from their native country during the wars waged by the Romans with the successors of Alexander, and the later Greek republics; and were destroyed either by accident, by time, or by barbarian conquerors at the period of the decline and fall of the Roman Empire.

The subjects of many of these pictures are described in MDCCCXV.

O

Figura 13

Humphry Davy (1778-1829) foi um químico inglês com uma obra extremamente importante para o desenvolvimento da química, nomeadamente relacionada com a descoberta de vários elementos químicos. Interessou-se também pela identificação dos pigmentos utilizados na Antiguidade, tendo procedido à análise de amostras de pigmentos encontrados em escavações arqueológicas e pinturas murais de Roma e Pompeia, cujos resultados apresentou em 1815 numa sessão da Royal Society of London (Philosophical Transactions, 105, 1815: 97-124). Identificou o pigmento hoje conhecido como azul-egípcio, que não era usado no seu tempo, e relacionou-o com as referências encontradas nos textos da Antiguidade, nomeadamente de Vitruvius e Plínio.

A utilização do primeiro deve-se, em grande parte, a duas razões. Antes de mais, à possibilidade de análise directa das obras, sem haver necessidade de remoção de qualquer amostra – o que foi determinante para que o espectrómetro de fluorescência de raios X já tenha sido designado como «o instrumento de sonho do conservador». Em segundo lugar, à natureza multielementar do método, que torna possível análises num curto lapso de tempo e permite a detecção dos elementos químicos independentemente de se suspeitar ou não da sua presença. No entanto, tem o grande inconveniente de apresentar uma resolução espacial relativamente reduzida e dificilmente permitir distinguir pigmentos com a mesma composição elementar qualitativa ou que só diferem nos elementos mais leves da tabela periódica que não são detectáveis.

A importância da difractometria de raios X resulta de este ser o mais seguro método de identificação dos pigmentos, em virtude de os difractogramas traduzirem a estrutura do material na sua totalidade e não apenas fragmentos da mesma. O tempo necessário a cada análise e as dificuldades que podem surgir com as misturas, os materiais de menor grau de cristalinidade e a pequena dimensão das amostras são os seus pontos mais fracos.

O microscópio electrónico de varrimento com espectrómetro de raios X acoplado tem sido usado como um espectrómetro de fluorescência de raios X, mas com a vantagem de proporcionar uma elevada resolução espacial, além de fornecer outras informações sobre as partículas, designadamente a forma, dimensão e estruturas em que participam. Esta resolução espacial, a maior dos métodos habitualmente disponíveis, torna possível analisar separadamente cada uma das partículas de uma camada de pintura e, se houver interesse nisso, permite detectar gradientes de concentração entre o interior e o exterior das partículas dos pigmentos, eventualmente relacionáveis com fenómenos de alteração. Implica, contudo, recolha de amostras.

Nos últimos anos, a este conjunto de métodos juntou-se a microscopia de Raman, a qual resulta da combinação de um espectrómetro de Raman com um microscópio óptico ou outro equipamento de microscopia óptica. Com esta configuração é possível fazer análises *in situ* e com boa resolução espacial, o que, conjugado com os espectros simples obtidos e a versatilidade do método, que igualmente permite analisar

materiais orgânicos como os aglutinantes, justifica a importância que a microscopia de Raman tem adquirido e o facto de prometer vir a tornar-se num futuro muito próximo um dos métodos mais empregues na identificação dos pigmentos.

4. Bibliografia

A bibliografia seguinte, uma miscelânea de livros e artigos, com diferentes graus de acessibilidade a respeito do conteúdo e da facilidade de consulta em bibliotecas, corresponde, antes de mais, à bibliografia que directa ou indirectamente maior contribuição teve na elaboração deste texto; por outro lado, serve de pequeno guia para quem quiser desenvolver alguns dos assuntos abordados. Desta lista permito-me destacar o livro de R. J. Gettens e G. L. Stout, fisicamente pequeno, mas extremamente informativo, não obstante a sua idade. Do ponto de vista histórico, o livro de P. Ball proporciona uma interessantíssima leitura.

Alguns livros também têm interesse para o desenvolvimento de outros assuntos além dos que correspondem às secções onde são referidos; porém, a inclusão numa secção que não a geral dá conta do assunto que actualmente constitui a contribuição mais importante ou interessante de um livro. Está nesta situação, por exemplo, o livro de A. P. Laurie.

Uma última nota prévia a respeito das fontes: não são aqui enumeradas as diferentes edições existentes ou consultadas das fontes primárias citadas, nomeadamente, as de autoria de Vitruvius, Plínio e Cennini. Para cada uma destas fontes indica-se apenas a edição consultada que se julga ser a melhor (pelo menos no que diz respeito aos pigmentos). No entanto, há um interesse acrescido no confronto de várias edições a respeito das passagens mais obscuras. Além disso, importa ter presente que um bom conhecimento da língua original não é garantia de uma adequada tradução, por causa dos aspectos técnicos envolvidos.

4.1 Geral

FELLER, R. L. (org.) – *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Volume 1.* Cambridge: Cambridge University Press, 1986.

FITZHUGH, E. (org.) – *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and*

Characteristics. Volume 3. Washington: National Gallery of Art, 1997.

GETTENS, R. J.; STOUT, G. L. – *Painting Materials: A Short Encyclopedia.* New York: Dover Publications, 1966. [1.ª edição: 1942. Existem várias reimpressões.]

ROY, A. (org.) – *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics. Volume 2.* Washington: National Gallery of Art, 1993.

4.2 As fontes e a sua interpretação

CENNINI, C. – *Il Libro dell'Arte.* Ed. de F. FREZZATO. Vicenza: Neri Pozza Editore, 2003. [Texto datável de cerca de 1390.]

CLARKE, M. – *The Art of All Colours. Medieval Recipe Books for Painters and Illuminators.* London: Archetype Publications, 2001.

BORDINI, S. – *Materia e Imagen. Fuentes sobre lás técnicas de la pintura.* Tradução de R. IBERO. Barcelona: Ediciones de Serbal, 1995.

FÉLIBIEN – *Des principes de l'architecture, de la sculpture, de la peinture.* Paris: 1676. (Acessível em <http://gallica.bnf.fr/scripts/ConsultationTout.exe?E=0&O=N050597>.)

FORBES, R. J. – *Studies in Ancient Technology.* Vol. III, 3rd ed., Leiden-New York-Köln: E. J. Brill, 1993.

NUNES, F. – *Arte da Pintura. Symmetria, e Perspectiva.* Ed. de L. VENTURA. Porto: Editorial Paisagem, 1982. [Texto publicado pela primeira vez em 1615.]

PLINY – *Natural History. Books 33-35.* Tradução de H. RACKHAM. Cambridge: Harvard University Press, 1952. [Existem várias reimpressões. Texto datável do século I.]

VIÑAS, S. M. – «Original written sources for the history of mediaeval painting techniques and materials: A list of published texts». *Studies in Conservation*, **43** (2), 1998: 114-124.

VITRUVÉ – *De l'Architecture. Livre VII.* Estabelecimento do texto e tradução de Bernard LIOU e Michel ZUINGHEDAU, comentários de Marie-Thérèse CAM. Paris: Les Belles Lettres, 1995. [Texto datável do século I a. C.]

4.3 História

BALL, P. – *Bright Earth. Art and the Invention of Color.* Chicago: The University of Chicago Press, 2001.

BOMFORD, D.; DUNKERTON, J.; GORDON, D.; ROY, A. – *Art in the Making. Italian Painting Before 1400*. London: National Gallery, 1989.

BOMFORD, D.; KIRBY, J.; LEIGHTON, J.; ROY, A. – *Art in the Making. Impressionism*. London: National Gallery, 1990.

CABRAL, J. M. P. – «História breve dos pigmentos. I - Da arte do homem pré-histórico». *Química*, **62**, 1996: 11-18.

CABRAL, J. M. P. – «História breve dos pigmentos. II - Da arte egípcia». *Química*. **66**, 1997: 17-24.

CABRAL, J. M. P. – «História breve dos pigmentos. III - Das artes grega e romana». *Química*, **82**, 2001 : 57-64. (Acessível em http://www.spq.pt/boletim/82/bl82_artigo03.pdf)

DELAMARE, F.; GUINEAU, B.- *Colour. Making and Using Dyes and Pigments*. London: Thames and Hudson, 2000.

HARLEY, R. D. – *Artists' Pigments. c. 1600-1835. A Study in English Documentary Sources*. 2nd revised ed. London: Archetype Publications, 2001.

KÜHN, H. – «Terminal dates for paintings derived from pigment analysis». In: YOUNG, W. J. (org.), *Application 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.

THOMPSON, D. V. – *The Materials and Techniques of Medieval Painting*. New York: Dover Publications, 1956. [1.^a edição: 1936. Existem várias reimpressões.]

4.4 Química

BOON, J. J.; KEUNE, K.; VAN DER WEERD, J.; GELDOLF, M.; VAN ASPEREPEREN DE BOER, J. R. J. – «Imaging Microscopic, Secondary Ion Mass Spectrometric and Electron Microscopic Studies on Discoloured and Partially Discoloured Smalt in Cross-sections of 16th Century Paintings». *Chimia*, **55** (11), 2001: 952-960.

CHURCH, A. H. – *The Chemistry of Paints and Painting*. 4th ed. London: Seeley, Service & Co. Limited, 1915.

NASSAU, K. – *The Physics and Chemistry of Color. The Fifteen Causes of Color*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

NASSAU, K. – «The origins of color in minerals». *American Mineralogist*, **63** (3), 1978: 219-229. (Acessível em http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/color.htm.)

ORNA, M. V. - «Chemistry and Artists' Colors». *Journal of Chemical Education*, **57** (4), 1980: 256-258, 264-269.

ORNA, M. V. - «The Chemical Origins of Color». *Journal of Chemical Education*, **55** (8), 1978: 478-484.

ORNA, M. V.; GOODSTEIN, M. - *Chemistry and Artists' Colors*. 2nd ed. New Rochelle: College of New Rochelle, 1993.

SMITH, G. D.; CLARK, R. J.H. - «The role of H₂S in pigment blackening». *Journal of Cultural Heritage*, **3**, 2002: 101-105.

SPRING, M.; GROUT, R. - «The blackening of vermilion: An analytical study of the process in paintings». *National Gallery Technical Bulletin*, **23**, 2002: 50-61.

4.5 Física

BRILL, T. B. - *Light. Its Interaction with Art and Antiquities*. New York: Plenum Press, 1980.

BRILL, T. B. - «Why Objects Appear as They Do». *Journal of Chemical Education*, **57** (4), 1980: 259-263.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. - *The Feynman Lectures on Physics*. Reading, Ma: Addison-Wesley Publishing Company, 1963.

LAURIE, A. P. - *The Painters Methods and Materials*. New York: Dover Publications, 1967. [1.^a edição: 1926. Existem várias reimpressões.]

TAFT, W. S.; MAYER, J. W. - *The Science of Paintings*. New York: Springer-Verlag, 2000.

4.6 Toxicidade

CRUZ, A. J. - «O risco da arte. A toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete». In: *A Conservação e o Restauro do Património - Riscos, Prevenção, Segurança, Ética, Lei*. Lisboa: Associação Profissional de Conservadores-Restauradores de Portugal, [2002]. Pp. 27-41. (Acessível em <http://ciarte.no.sapo.pt/biblio/textos/risco.htm>.)

4.7 Análise

CRUZ, A. J. - «A matéria de que é feita a cor. Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização». Comunicação aos *I^{os} Encontros de Conservação e Restauro - Tecnologias*, Instituto Politécnico de Tomar, 2000. (Acessível em <http://ciarte.no.sapo.pt/biblio/textos/pigmento.htm>.)

KHANDEKAR, N. - «Preparation of cross-sections from easel paintings». *Reviews in Conservation*, **4**, 2003: 52-64.

MANTLER, M.; SCHREINER, M. - «X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology». *X-Ray Spectrometry*, **29**, 2000: 3-17.

PLESTERS, J. - «Cross-sections and chemical analysis of paint samples». *Studies in Conservation*, **2** (3), 1956: 110-157.

SMITH, G. D.; CLARK, R. J. H. - «Raman microscopy in art history and conservation science». *Reviews in Conservation*, **2**, 2001: 92-106.

DE WILD, A. M. - *The Scientific Examination of Pictures. An Investigation of the Pigments used by the Dutch and Flemish Masters from the Brothers Van Eyck to the Middle of the 19th Century*. London: G. Bell and Sons, Ltd. 1929.

Quadro 1

Preço dos pigmentos segundo Plínio. Havendo várias qualidades do mesmo pigmento, o quadro registra apenas o valor mais elevado. As referências remetem para o local da *História Natural* onde se encontra a menção.

Pigmento	Preço* (Denários / libra)	Referência
Paretónio (<i>paraetonium</i>)	8,33	XXXV, 36
Margas (<i>melinum</i>)	0,25	XXXV, 37
Ocre-amarelo-da-ática (<i>sil atticum</i>)	2	XXXIII, 158
Cinábrio (<i>cinnabaris</i>)	17,5	XXXIII, 118
Ocre vermelho (<i>sinopis</i>)	2	XXXV, 31
Mínio asiático (<i>usta</i>)	6	XXXV, 38
Mínio (realgar adulterado) (<i>sandaraca</i>)	0,31	XXXV, 39
Sandyx (ocre vermelho + mínio)	0,16	XXXV, 40
Púrpura (<i>purpurissum</i>)	30	XXXV, 45
Azurite da Arménia (<i>armenium</i>)	75	XXXV, 47
Azurite de Espanha (<i>hispanias hare</i>)	6	XXXV, 47
Azurite (<i>lomentum</i>)	10	XXXIII, 162
Azurite (<i>caeruleum</i>)	8	XXXIII, 162
Azul-egípcio (azul-de-vestório)	11	XXXIII, 162
Índigo (<i>indicum</i>)	20	XXXV, 46
Índigo (<i>indicum</i>)	7	XXXIII, 163
Terra-verde (<i>appianum</i>)	0,25	XXXV, 48

*«Não ignoramos que os preços que indicámos antes variam com o lugar e variam todos os anos, de acordo com o custo dos transportes e com as aquisições feitas pelos mercadores [...]. No entanto, pareceu-me necessário indicar os preços habitualmente praticados em Roma, de forma a dar uma ideia do valor normal das coisas» (Plínio, livro XXXIII, 164).

Quadro 2

Índice de refração de alguns pigmentos, ar e aglutinantes, na maior parte dos casos determinados a 589,3 nm (risca D do sódio). Quadro elaborado a partir de BRILL, 1980.

Material	<i>n</i>
Gesso	1,42
Esmalte	1,4 - 1,5
Azul-ultramarino natural	1,50
Azul-da-prússia	1,56
Cré	1,59
Azul-cobalto	1,74
Azurite	1,77
Malaquite	1,81
Branco de zinco	2,00
Amarelo-de-nápoles	2,0 - 2,3
Branco de chumbo	2,04
Amarelo de cádmio	2,3 - 2,5
Ocre	2,37
Mínio	2,41
Verde de óxido de crómio	2,5
Terra-verde	2,5 - 2,7
Branco de titânio (anátase)	2,54
Massicote	2,63
Realgar	2,64
Vermelho de cádmio	2,6 - 2,8
Branco de titânio (rútilo)	2,71
Auripigmento	2,74
Vermelhão	2,97
Ar	1,003
Água	1,33
Gema de ovo	1,35
Goma arábica	1,48
Óleo de linho	1,48

ÍNDICE

- 1. História, 3**
 - 1.1 Antiguidade, 3**
 - 1.2 Idade Média e séculos XVI e XVII, 6**
 - 1.3 Pigmentos modernos, 9**
 - 1.4 Algumas consequências do aparecimento dos pigmentos modernos, 12**

- 2. Física e Química, 15**
 - 2.1 A origem da cor, 15**
 - 2.2 A opacidade, 20**
 - 2.3 A granulometria e a intensidade da cor, 25**
 - 2.4 A alteração, 26**
 - 2.5 Toxicidade, 31**

- 3. Análise, 33**

- 4. Bibliografia, 36**
 - 4.1 Geral, 36**
 - 4.2 As fontes e a sua interpretação, 37**
 - 4.3 História, 37**
 - 4.4 Química, 38**
 - 4.5 Física, 39**
 - 4.6 Toxicidade, 39**
 - 4.7 Análise, 39**

- Quadro 1, 41
- Quadro 2, 42



Figura C1
Loja de pigmentos em Veneza, Itália. Fotografia de Michael Douma, webexhibits.org, usada com permissão.



Figura C2
Amostras de cinábrio, proveniente de Espanha, e lápis-lazúli, a partir do qual se obtém o azul ultramarino, proveniente do Afeganistão.

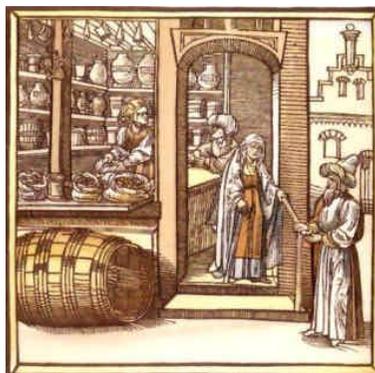


Figura C3
Botica segundo gravura de Quiricus de Augustis, Dlicht d' Apotekers, Bruxelas, 1515.

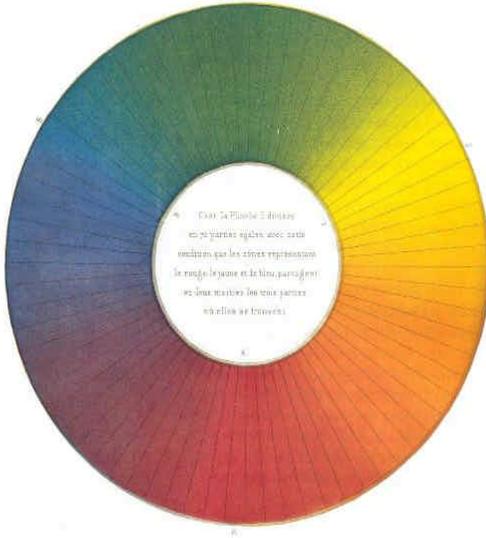


Figura C4
O círculo cromático de Chevreul, de 1864, que teve significativa influência na pintura impressionista. Cores complementares encontram-se em posições opostas. A sequência das cores encontradas no espectro da radiação visível, no essencial, está aí representada e inicia-se sensivelmente a sudoeste e, no sentido dos ponteiros do relógio, corresponde a crescentes comprimentos de onda e, portanto, decrescentes valores de energia.

Figura C5
A formação da cor: um objecto de cor vermelha absorve as várias componentes da luz que sobre ele incide excepto a correspondente ao vermelho a qual, assim, é a única componente que atinge os nossos olhos.

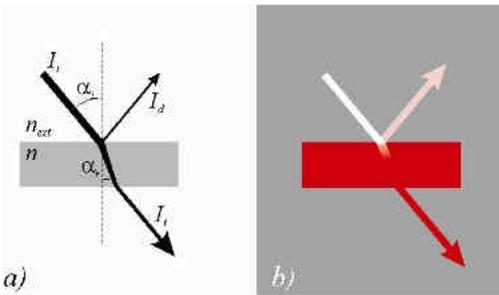
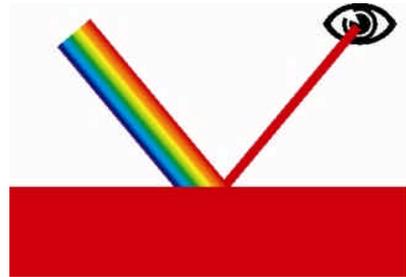


Figura C6
O comportamento da luz na interface ar/pigmento. a) Feixes incidente (i), reflectido (d), refractado (r) e transmitido (t) e respectivas intensidades (I) e geometria. b) Relação qualitativa entre a cor dos feixes incidente, reflectido, refractado e transmitido no caso de um pigmento vermelho iluminado com luz branca.

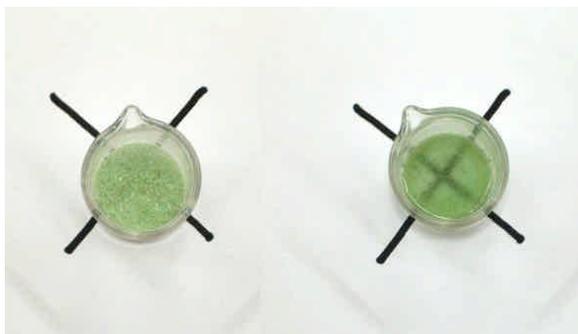


Figura C7

O efeito do meio exterior aos pigmentos na opacidade destes, simulado com vidro de garrafa moído (amostra da esquerda, na figura C8). À esquerda o vidro seco; à direita a mesma amostra de vidro, mas molhada.

Figura C8

O efeito da granulometria na cor (saturação) de um pigmento, simulado com vidro de garrafa moído. Da esquerda para a direita, frações sucessivamente mais finas.



Figura C9

Corte estratigráfico de uma amostra recolhida na pintura Apresentação da Virgem no Templo, de Bento Coelho da Silveira, século XVII. Estratigrafia da base para o topo: camada de preparação (ocre, cré, vermelhão e negro animal) e camada azul (azurite, ocre, vermelhão e negro animal). Observação ao microscópio óptico com luz reflectida e ampliação de 110^x.

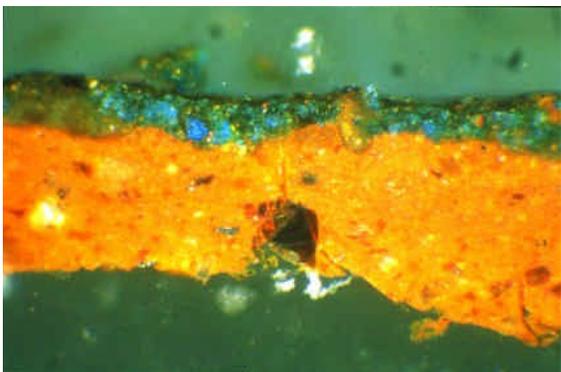




Figura C10

Alteração do branco de chumbo, pintura mural da igreja de Santa Clara do Sabugueiro, Arraiolos. O processo corresponde à reacção: $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{PbS} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Fotografia de Irene Frazão, usada com permissão.



Figura C11

Alteração do esmalte na pintura representando, S. Lucas, de Hendrick ter Brugghen, 1621. Do lado do braço esquerdo do apóstolo a imagem mostra o manto do apóstolo como se encontra actualmente. Do lado direito, é apresentada uma reconstituição (virtual) da situação inicial. Reconstituição de Joris Dik, publicada em *Nature*, **417**, 2002: 219, usada com permissão do autor e do editor, Nature Publishing Group.