

História Breve dos Pigmentos:

III – Das Artes Grega e Romana

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL (*)

<Sem>Os textos de Vitruvius e de Plínio o-Velho constituem fontes inestimáveis de informação sobre os materiais usados na feitura de obras de arte na época romana. No presente artigo coligem-se alguns apontamentos das notas deixadas por estes dois autores acerca dos pigmentos. Reúnem-se ainda alguns resultados de estudos físico-químicos de numerosos pigmentos empregados na pintura grega e romana, realizados por vários investigadores tendo em vista a determinação da sua natureza. Comparam-se, por fim, essas notas com os referidos resultados.

1. Introdução

Quase toda a arte grega que chegou até aos nossos dias, com excepção da cerâmica pintada, foi achada com a cor dos materiais usados na sua produção; branco no caso do mármore e verde ou azul (da pátina) no caso do bronze. Sabe-se, no entanto, que não foi assim que os artistas a criaram. Nos monumentos, por exemplo, aplicavam-se elementos decorativos às molduras a fim de as tornar mais evidentes e pintavam-se os fundos dos baixos-relevos, geralmente de azul ou vermelho, para os fazer sobressair. Por outro lado, nas estátuas de mármore, coloriam-se os cabelos, os olhos e os lábios, pintavam-se e ornamentavam-se as vestes com motivos decorativos e, em certas épocas, cobriam-se também os corpos com uma fina camada de tinta. Mesmo nas estátuas de bronze, que como os mármore eram postas quase sempre no exterior, enriquecia-se a sua superfície com dourados e incrustações de cobre



figura 1 Cabeça de jovem conhecida pelo nome de "a parisiense". Fragmento de um fresco cretense, de c. séc. XV a.C., proveniente de Cnossos e conservado no Museu Arqueológico de Héracleion.

e prata, polia-se o metal para lhe avivar o brilho e preenchiam-se as órbitas com pedras semipreciosas ou vidros coloridos [1].

Grande parte dessa arte, sobretudo da pintura propriamente dita que se encontrava em templos e outros edifícios e decorava os muros interiores de pórticos das cidades e santuários, acabou todavia por se perder. Como aconteceu aos enfeites de monumentos e estátuas, de tal pintura mural e da pintura sobre painéis restam actualmente apenas raros vestígios (figura 1). Deste modo, para se fazer uma ideia da pintura grega torna-se necessário recorrer à cerâmica pintada (figura 2) [1].

O tema do presente artigo não é, contudo, a estética da pintura mas sim a sua

técnica, em particular o estudo da natureza dos pigmentos usados na sua feitura. Por conseguinte, embora muitas informações sobre alguns desses pigmentos nos tenham sido reveladas através de fontes literárias da Antiguidade Clássica [2, 3], para se efectuar um estudo completo sobre tal matéria não se poderá deixar de recorrer aos referidos vestígios.

No que diz respeito à arte romana, as coisas apresentam-se mais favoráveis devido sobretudo à descoberta de pinturas murais em Pompeia (figura 3) e Herculano (figura 4) a partir de meados do séc. XVIII, muitas delas encontradas num excelente estado de conservação, e aos achados nesses e noutros sítios de vasos com pigmentos (figura 5). É interessante notar que, logo no início do séc. XIX, alguns desses pigmentos foram examinados por químicos ilustres, nomeadamente Chaptal [4] e Davy [5], cujos trabalhos se contam entre os primeiros que deram início à área hoje designada por Arqueometria. O campo destes estudos veio a alargar-se apreciavelmente com novas descobertas na Gália Romana (Vaison-la-Romaine, Vienne, Lero), Suíça, Alemanha e Inglaterra. Quase todas estas pinturas são frescos, i.e., feitas sobre argamassa de cal fresca, que, como se sabe, não toleram o uso de certos pigmentos como o realgar e o auripigmento. Em contrapartida, permitem uma magnífica conservação da camada pictural, a qual fica praticamente selada por debaixo duma camada transparente de carbonato de cálcio que se forma no momento da secagem. Além disso, tanto a camada

* Investigador Coordenador Jubilado do ITN e Prof. Catedrático Jubilado do IST.

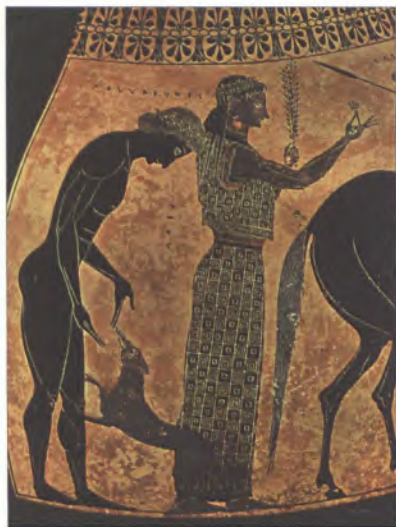


figura 2 Pormenor de uma pintura sobre cerâmica, assinada pelo pintor-oleiro ateniense Exekides, do 3.º quartel do séc. VI a.C., proveniente de Vulci (Etrúria). O vaso pertence ao Museu Etrusco Gregoriano do Vaticano.

de argamassa como a camada pictural podem ser alisadas, o que confere à pintura um aspecto brilhante que, no caso por exemplo de algumas obras de Pompeia e Herculano, se manteve até ao presente.

Fizeram-se já numerosas análises físico-químicas a pinturas da Antiguidade Clássica, principalmente a pinturas murais romanas, seja para obter informações indispensáveis à sua eventual conservação, seja para esboçar algumas perspectivas relacionadas com as seguintes questões: 1) quais eram os pigmentos disponíveis nessa época à escala local, regional e imperial; 2) donde provinham; 3) que técnicas de preparação e aplicação se utilizavam para eles? Assim, alargando a investigação a um número significativamente grande de pinturas, espera-se que se possam estabelecer as redes de comercialização de tais produtos, caracterizar certas oficinas de pintores, definir as deslocções intra- e inter-regionais desses pintores e, finalmente, conhecer a influência mútua – cultural e artística – entre regiões adjacentes [6].

Como era de esperar, verificou-se que não há praticamente nenhum pigmento usado por artistas de épocas precedentes [7, 8] que não fosse também empregado pelos pintores gregos e romanos, o

que não impediu que novos pigmentos viessem pouco a pouco enriquecer a sua paleta. Devido a limitações de espaço, daremos destaque somente a estes últimos. Uma vez, porém, que sobre todos eles existem informações oriundas de textos de autores romanos [2, 3], procurar-se-á em todos os casos comparar essas informações com os resultados das referidas análises.

2. Pigmentos amarelos

De acordo com Vitruvius e Plínio-o-Velho, os pintores romanos dispunham de um número apreciável de pigmentos amarelos nomeadamente os seguintes: um conjunto de pigmentos agrupados sob a designação de *sil* ou *ochra* (do grego), o *sil falso* e o *auripigmentum*. Todos eles já eram conhecidos antes.

Plínio classificou os primeiros em função da origem (Ática, Gália, Siros, etc.) e

apontou as suas aplicações de acordo com as respectivas características. Crê-se que corresponderiam a minerais à base de ferro – goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$), limonite (1), ocre amarelo, terra de Úmbria e certas margas. Tais pigmentos têm sido detectados em pinturas murais romanas [6, 9], fazendo-se a distinção entre goetite e ocre amarelo com base em geral num critério de pureza: no caso da goetite, este mineral encontra-se mais ou menos puro, ao passo que no caso do ocre aparece sempre uma certa percentagem de argila. As margas foram detectadas apenas numa pintura de fachada em Vallon (Suíça) e, neste mesmo sítio arqueológico, foram encontradas também num vaso ainda por utilizar.

Segundo Vitruvius, por vezes, falsificava-se o *sil* ático mediante o uso de corantes de origem vegetal, o que foi confirmado analiticamente por Augusti numa pintura de Pompeia [9].

figura 3 Chegada de Io a Canopo. Fresco de Pompeia, conservado no Museu Arqueológico Nacional de Nápoles.



O *auripigmentum* é, como se disse já [8], um sulfureto de arsénio (As_2S_3). Plínio chamou-lhe também *arrhenicum*. Tem sido igualmente detectado nalgumas pinturas romanas de Pompeia [9] e de Argentomagus [11].

Note-se, todavia, que os pintores da Antiguidade Clássica não se restringiram apenas aos pigmentos amarelos mencionados por Vitruvius e Plínio. Na verdade, a análise química permitiu identificar ainda mais dois pigmentos, um que foi também herdado do passado – a jarosite [8] – detectado em pinturas murais gregas [12] e romanas [13], e outro até então desconhecido (ver alínea 2.1), descoberto em Pompeia [9], de cambiante entre o amarelo-rosado e o amarelo-acastanhado, constituído sobretudo por monóxido de chumbo e um pouco de carbonato de chumbo, acompanhados de sílica, ferro e cálcio. O emprego da jarosite na pintura mural romana parece, contudo, ter sido bastante reduzido.

2.1 Massicote

Ao novo pigmento amarelo, descoberto por Augusti [9] em Pompeia, chamam certos autores massicote, outros litargírio, havendo ainda alguns que consideram que estes dois nomes são sinónimos. Gettens e Stout [10] fizeram notar, porém, que eles não têm exactamente o mesmo sentido, o qual depende da natureza da fonte donde deriva o óxido.

Massicote é o nome geralmente usado para designar o monóxido de chumbo – PbO – de cor de enxofre, obtido a partir do branco-de-chumbo (ver a alínea 6.5) por aquecimento a cerca de 300 °C.

Litargírio é o nome normalmente utilizado para designar uma mistura de óxidos de chumbo, de que fazem parte não só o PbO como ainda o Pb_3O_4 (vermelho-de-chumbo, ver alínea 3.1) e que se obtém a partir do chumbo liquefeito por oxidação directa. Apresenta um tom alaranjado, em virtude da presença de Pb_3O_4 . Desde há muito que é também um subproduto da refinação da prata pelo processo de copelação. Plínio chamou-lhe *escória de chumbo* e ainda *espuma de prata*.



figura 4 Amantes na cama. Pormenor de um fresco de Herculano, conservado no Museu Arqueológico Nacional de Nápoles.

3. Pigmentos vermelhos

Tanto Vitruvius como Plínio deixaram-nos diversas informações sobre pigmentos vermelhos. Existem, todavia, algumas divergências entre os dois autores. Enquanto o primeiro menciona quatro pigmentos – *minium*, *rubrica*, *sandaraca* e *sandaraca* artificial –, o segundo refere, além destes, mais cinco designadamente os seguintes: *ochra* artificial, *sandaraca* falsa, *sandyx*, *sinopis* e *syricum*. Quase todos eles são pigmentos que já eram conhecidos em épocas anteriores.

Com efeito, o *minium* é o mineral cinábrio (HgS) [8] o qual, segundo Plínio, se extraía de certos jazigos em Espanha, Cáucaso, Etiópia, Ásia Menor e Irão. Contava-se entre os pigmentos romanos mais caros, não sendo por isso de estranhar que se encontre em regra associado a decorações de alta qualidade e/ou em edifícios sumptuosos (figura 6). A sua presença em pinturas murais roma-

nas tem sido confirmada analiticamente por Augusti [9] e Béarat *et al.* [6].

A *rubrica* e a *sinopis* são produtos à base de hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Vitruvius referiu-se apenas à primeira, indicando várias proveniências em particular a cidade de Sinope, o Egipto, as Baleares e a ilha de Lemnos. Plínio vai mais longe, reconhecendo diferentes variedades de *rubrica* consoante a sua origem e qualidade – *sinopis*, *cicerculum*, *pressior* e *sphragis*. Da variedade *sinopis* (de Sinope) distingue três espécies – vermelha, vermelha pálida e vermelha intermédia. Por outro lado, caracteriza a variedade *pressior* como vermelha escura, acrescentando que custava o mesmo que a precedente e era usada para pintar as zonas inferiores dos painéis. Quanto à variedade *sphragis*, de cor parecida com a do cinábrio e proveniente de Lemnos, refere que era a mais apreciada e que se utilizava para aplicar sub-camadas de vermelho antes da aplicação do *minium*. As análises efectuadas a diversas amostras de *rubrica*

têm revelado a presença de três espécies de hematite [6]: uma quase pura e bem cristalizada; uma segunda mal cristalizada, associada a quartzo e minerais argilosos como a caulinite e a illite, constituindo uma espécie de ocre vermelho; e uma terceira desordenada, obtida muito provavelmente por aquecimento da goetite. A hematite bem cristalizada é a que se tem encontrado mais frequentemente.

O *ochra* artificial corresponderia possivelmente a um pigmento produzido mediante aquecimento de um ocre amarelo (contendo goetite e limonite).

Quanto à *sandaraca*, admite-se que fosse o realgar ($\alpha\text{-As}_4\text{S}_3$) [8] embora este sulfureto não tenha sido ainda identificado nas análises feitas à pintura romana.

Assim, o único pigmento vermelho que só teria começado a ser produzido na Antiguidade Clássica foi a *sandaraca* artificial, à qual se chamou também *secundarium minium*, *usta*, *cerussa usta* e *purpurea*. Actualmente, é conhecida pelo nome de vermelho-de-chumbo.

3.1 Vermelho-de-chumbo

Este pigmento é um óxido de chumbo – Pb_3O_4 – no qual o metal se encontra em dois estados de oxidação, II e IV. Ocorre na natureza sob a forma do mineral minio, muito raro, mas desde há muito que se sabe produzi-lo artificialmente a

partir quer do branco-de-chumbo (ver alínea 6.5), quer do litargírio, aquecendo-os a uma temperatura de cerca de 480 °C durante algumas horas.

Segundo Vitruvius, a descoberta de que o vermelho-de-chumbo se pode obter do branco-de-chumbo teria sido feita acidentalmente num fogo. O mesmo autor escreveu ainda que "por este processo se chega a um resultado muito melhor do que o conseguido a partir da substância natural extraída das minas". Isto tem levado alguns investigadores a admitir que o produto sintético teria começado a substituir o natural logo nos primórdios da época clássica.

O vermelho-de-chumbo tem sido detectado em várias análises efectuadas a pinturas murais romanas, aparecendo nalguns casos misturado com ocre vermelho [6, 9]. Béarat [6] sugeriu que esta mistura talvez corresponda aos pigmentos *sandyx* ou *syricum*, citados por Plínio. Tem sido também encontrado ainda por utilizar, no decurso de escavações efectuadas em certos sítios arqueológicos da época romana.

4. Pigmentos azuis

No caso da cor azul, as informações dadas por Vitruvius e Plínio são inteiramente concordantes. Ambos citam quatro espécies de pigmentos, em particular as seguintes: *caeruleum*, *armenium*, *indicum* e *indicum falso*.

Na espécie *caeruleum* Plínio incluiu diversas variedades, destacando três denominadas *aegyptium*, *cyprum* e *scythicum*. A variedade *caeruleum aegyptium* era o azul egípcio que, como se disse já [8], começou a ser sintetizado no Egipto durante a IV dinastia (c.2575-c.2465 a.C.). A variedade *caeruleum cyprum* era a azurite [8]. A variedade *caeruleum scythicum* devia ser o azul ultramarino natural, preparado a partir da pedra ornamental lápis-lazúli (ver alínea 4.1). Ainda na espécie *caeruleum* Plínio incluiu outras variedades, nomeadamente as seguintes: *vestorianum*, *puteolanum*, *coelon*, *lomentum* e *hispaniense*. Segundo Augusti [9], as quatro primeiras seriam diferentes qualidades de azul egípcio fabrica-



figura 6 Pormenor de um fresco da villa dos Mistérios, em Pompeia, notável como outros da mesma villa por ter o fundo pintado de cinábrio.

das localmente (Pozzuoli). Quanto à *caeruleum hispaniense*, embora as informações deixadas se afigurem pouco precisas, admite-se que fosse um produto natural importado de Espanha, relativamente barato, constituído por uma mistura de azurite e malaquite [8] e usado sobretudo para preparar pigmentos verdes.

A espécie *armenium* era, como a *caeruleum cyprum*, um pigmento natural composto por azurite, distinguindo-se do *cyprum* por ser mais claro. Note-se, todavia, que a palavra *armenium* se utilizava também para designar um pigmento verde constituído por malaquite. Ela deriva do nome do país donde provinham os referidos produtos (Arménia) e a circunstância de ter dois significados deve-se ao facto de os minerais azurite e malaquite se encontrarem em regra associados.

A espécie *indicum*, igualmente denominada *indicum purpurissum*, era o índigo [9] (ver alínea 4.2) que se extraía de certas plantas do género *Indigofera*, designadamente da *Indigofera tinctoria* originária da Índia. Segundo Plínio e outros autores latinos, esta espécie prestava-se muito a falsificações, sendo a mais corrente a que se fazia a partir da espuma que sobrenadava nas águas

figura 5 Vaso em bronze cheio de ocre vermelho da villa de Poppaea, em Oplontis.



das caldeiras das tinturarias onde a referida planta era também empregada para tingir tecidos.

Análises efectuadas por Augusti [9] a diversas amostras de azul colhidas nalgumas pinturas murais de Pompeia permitiram identificar três pigmentos – o azul egípcio, a azurite e o azul ultramarino natural. O facto de não se ter detectado o índigo não deve estranhar-se, dado que, por ser uma substância orgânica, é facilmente alterável (2). Por seu turno, Béarat [6], em 35 amostras da mesma cor, seis das quais colhidas em Pompeia e as restantes em diferentes lugares romanos da Suíça, apenas conseguiu identificar o azul egípcio. Assim, tudo leva a crer que, na época romana, o pigmento azul mais utilizado fosse o azul egípcio.

Note-se que este último pigmento, quando moído finamente, fica pálido impedindo a obtenção de azuis carregados. Por esse motivo, para se obterem tons escuros, era frequentemente aplicado sobre uma sub-camada negra. Por outro lado, para se obterem tons mais claros, era em geral diluído com dolomite e, às vezes, com cré ou aragonite [6].

4.1 Azul ultramarino, natural

O azul ultramarino era produzido a partir do lápis-lazúli, que é uma pedra semi-preciosa constituída por uma mistura de vários minerais, sobretudo lazurite (um feldspatóide calcossódico, de cor azul-forte) acompanhada às vezes por sodalite (um feldspatóide sódico, também de cor azul) e haüynite (um feldspatóide alumino-cálcico, próximo da sodalite) e normalmente por calcite e pirite. Estes dois últimos minerais apresentam-se como pequenas manchas brancas e douradas num fundo azul, as quais conferem à pedra um aspecto característico que alguns autores clássicos descreveram como semelhante a um céu estrelado (figura 7). Daí que ela tenha sido sempre muito apreciada desde a antiguidade mesopotâmica até aos nossos dias.

O lápis-lazúli seria importado do Oriente, provavelmente das minas de Badakshan, no Afeganistão, mencionadas por Marco Polo na descrição da sua

odisseia através da Ásia, iniciada em Veneza em 1271, o qual chegou mesmo a afirmar que era usado no fabrico dum pigmento azul. Desconhece-se o processo empregado na Antiguidade Clássica para o efeito. É provável, no entanto, que não se limitasse apenas à moagem e lavagem da pedra, como se procede na preparação doutros pigmentos minerais designadamente da azurite, a menos que ela fosse de muito boa qualidade, pois desse modo obtém-se um produto azul acinzentado pálido de fraca qualidade. Tanto quanto se sabe, foi só depois de 1200 que no Ocidente se começaram a desenvolver processos destinados à concentração e purificação da lazurite, embora a matéria-prima continuasse a vir do Oriente [14]. Alguns deles vêm descritos em fontes literárias dos sécs. XIV e XV, os mais detalhados dos quais são o redigido por Cennino Cennini [15] e os relatados no Manuscrito Bolonhês [16].

Repare-se que na Antiguidade Clássica o nome azul ultramarino, derivado de *azurrum ultramarinum*, não era ainda utilizado para designar o pigmento produzido a partir do lápis-lazúli. Todavia, segundo Merrifield [16], no início do séc. XIV ele já estaria em uso na Itália a fim de se poder distingui-lo facilmente da azurite, à qual, por não ser importada do ultramar, se passou a chamar *azurrum citramarinum*, *azzurro della*

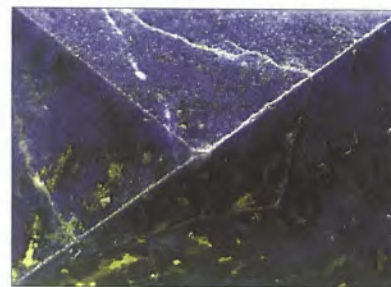


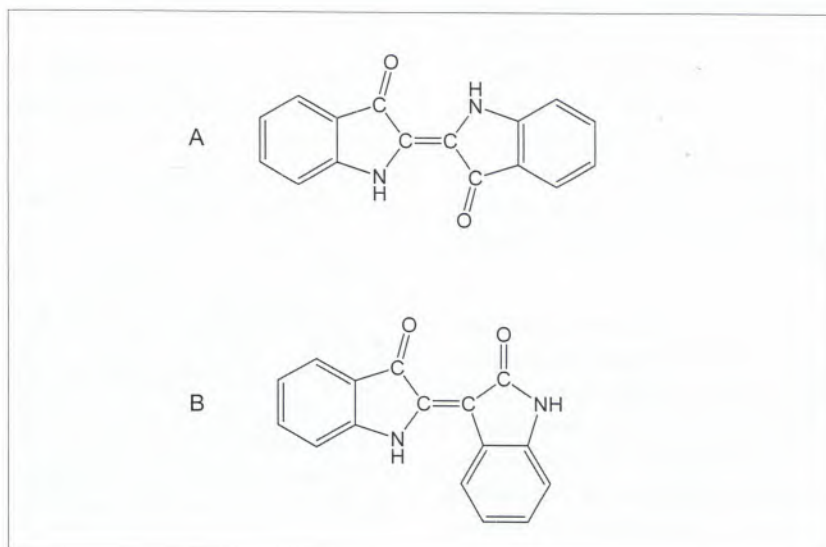
figura 7 Fragmento polido de lápis-lazúli, do Afeganistão, onde se podem ver alguns veios brancos de calcite e pequenos flocos de pirite. Espécime conservado no Museu Britânico de História Natural.

magnia ou azzurro dell'Alemagna. A esse nome é costume acrescentar ainda a palavra natural para não o confundir com o produto artificial, que foi sintetizado pela primeira vez por Guimet [17] em 1826 (a comunicação científica só foi publicada em 1831) e, pouco tempo depois, por Gmelin [18], produto esse que começou a ser fabricado em 1830 tanto em França como na Alemanha.

4.2 Índigo

O índigo, como se disse atrás, extraía-se da planta indiana *Indigofera tinctoria* sendo, pois, uma substância orgânica ($\delta^{2,2'}$ -biindoline-3,3'-diona) – $C_{16}H_{10}N_2O_2$ – com a estrutura molecular da figura 8A. Era usado não só como pigmento, em pintura, mas também como corante, na indústria têxtil. Note-se que, nessa

figura 8 Estruturas moleculares (A) do índigo e (B) do seu isómero indirubina.



extracção, se separa juntamente uma quantidade variável do seu isómero indirubina ($\delta^{2,3}$ -biindoline-2',3-diona), também chamado vermelho-índigo, cuja estrutura molecular está esquematizada na figura 8B. No índigo de Bengala, por exemplo, a percentagem de indirubina no produto fabricado oscila normalmente entre 2% e 4% [19].

O índigo, quando purificado, é um produto azul escuro (figura 8) insolúvel na água, álcool, éter e ácido clorídrico. Na presença de álcalis, pode ser reduzido por diversos agentes redutores a leuco-índigo (2,2'-diindoxilo), solúvel, redução esta que constitui um passo fundamental no processo usado nas tinturarias. Com efeito, o corante é fixado pelas fibras têxteis na sua forma reduzida, sendo depois transformado em índigo, insolúvel, por oxidação ao ar.

Importa registar que, em 1870, Baeyer e Emmerling [20] conseguiram sintetizar pela primeira vez o índigo, a partir da isatina (indole-2,3-diona). Em 1897, ele passou a ser produzido industrialmente na Alemanha, por iniciativa da BASF.

5. Pigmentos verdes

Concordantes são também as informações dadas por Vitruvius e Plínio sobre os pigmentos de cor verde. De facto, ambos mencionam quatro espécies, conhecidas pelos nomes de *chrysocolla*, *aeruca* ou *aerugo*, *creta viridis* e *chrysocolla* falsa.

A *chrysocolla* nada tinha a ver com o mineral actualmente chamado crisocola [8], o qual é um silicato de cobre, mas sim com a malaquite que, na antiguidade, se designava igualmente por *armenium* e é, como se disse já [8], um carbonato básico de cobre. De acordo com aqueles dois autores, este pigmento pertencia ao grupo dos pigmentos mais caros.

A *aeruca* ou *aerugo* seria o verdigris, que é um acetato básico de cobre [8]. Mas o termo *aerugo* parece ter sido usado por Plínio num sentido mais amplo para designar qualquer substância produzida pela corrosão do cobre e do bronze. Plínio descreveu diferentes

processos de fabricação deste pigmento e indicou algumas variedades – *scolex*, *santerna* e *hieracium* –, anotando que eram aplicadas não só em pintura como ainda em medicina e em metalurgia.

Segundo Vitruvius, a *creta viridis* ou terra verde existia em vários lugares mas a melhor vinha de Esmirna. Este seu apontamento é normalmente interpretado como querendo referir-se à celadonite de Chipre, a qual seria exportada através do porto de Esmirna. Julga-se, todavia, que o termo *creta viridis* era utilizado para designar rochas ricas em quaisquer minerais argilosos verdes, i.e., não só em celadonite mas também em glauconite, clorite, etc.. É importante notar que Plínio se referiu ainda a um



figura 9 Amostra de índigo natural, da Índia.

pigmento denominado *appianum*, mas admite-se que tal nome designasse especificamente um lugar de extracção de terra verde, como o Vale Appiana na cadeia do Monte Baldo próximo de Verona [21].

Análises efectuadas a 80 amostras de pigmentos verdes colhidas de pinturas murais romanas, oito das quais em Pompeia e as restantes em diversos sítios romanos localizados na Suíça, indicaram que os pigmentos mais usados teriam sido as terras verdes, sobretudo as celadonites, a que se seguiram por ordem de frequência as glauconites e as clorites [6]. Identificaram-se, pelo menos, duas variedades de celadonite: uma, semelhante à de Chipre, que existe na maior parte dos sítios estudados da Suíça; outra, semelhante à do Monte

Baldo, que foi detectada unicamente em Avenches, Börsingen e Vallon. Verificou-se, por outro lado, a presença de mais dois pigmentos – a malaquite e o verdigris – mas cada um deles apenas numa única amostra e, no caso do verdigris, misturado com uma terra verde e azul egípcio. O uso da malaquite em pinturas murais romanas foi também comprovado por Augusti [9] e Guineau *et al.* [11], e o do verdigris por Augusti [9] e Delamare *et al.* [21].

6. Pigmentos brancos

Os pigmentos brancos citados por Vitruvius foram o *paraetonium*, o *melinum* e a *cerussa* artificial, o último dos quais corresponderia ao produto conhecido hoje pelo nome de branco-de-chumbo. Plínio menciona ainda a *cerussa* natural, que corresponderia ao mineral cerussite, e diversas variedades de cré como a *anularia*, a *eretria*, a *selinusia*, a *argentaria* e a *cimolia*. É interessante notar que, inicialmente, apesar de o número de pigmentos referidos pelos dois autores ser apreciável, muitos analistas persistiram em atribuir esta cor apenas a três substâncias – cal apagada, carbonato de cálcio e calcite. Análises posteriores, em maior quantidade e mais cuidadosas, realizadas por Augusti [9] e Béarat [6], vieram todavia modificar tal perspectiva. Com efeito, elas permitiram pôr em evidência um conjunto grande de pigmentos os quais são, por ordem de frequência, os seguintes: nas preparações, a cal apagada, a cré, a dolomite e a aragonite; nos motivos, a aragonite, a cré, a dolomite, a cal, a cré anular, a cerussite e a diatomite.

6.1 Cal apagada

A cal apagada era um dos componentes principais da argamassa romana onde desempenha o papel de cimento ao transformar-se em calcite, mediante reacção com o dióxido de carbono do ar. Era igualmente utilizada na aplicação da última camada do suporte – *intonaco* – sobre a qual se pintavam os motivos.

Como pigmento, admite-se que fosse usada exclusivamente para os fundos e, por vezes, para preparar também cores pouco intensas, como o rosa, em com-

binação com outros pigmentos. Trata-se porém duma hipótese, dado que a sua existência só pode deduzir-se através da não-identificação de quaisquer outros pigmentos brancos [6].

6.2 Aragonite

A aragonite é outra forma mineral de carbonato de cálcio, seja de origem sedimentar marinha, fazendo parte dos esqueletos fósseis de certos animais como corais, moluscos, equinodermes, etc., seja de origem hidrotermal, formando espeleólitos diversos como travertinos, estalactites, etc.. É instável nas condições termodinâmicas de superfície, transformando-se, mesmo espontaneamente, em calcite.

Tem sido o pigmento mais frequentemente detectado em motivos brancos de pinturas murais romanas, encontrando-se por vezes misturado com pigmentos doutras cores – vermelho, verde e amarelo – muitos dos quais são pigmentos ditos caros, como o cinábrio, a malaquite e a folha de ouro, o que leva a crer que a aragonite fosse considerada o pigmento branco por excelência da época romana.

É curioso notar que o cinábrio puro não era aplicado directamente sobre a preparação mas sim sobre uma camada de aragonite colocada em primeiro lugar. No caso em que a preparação era branca, a camada intermédia era composta por uma mistura de aragonite e cinábrio.

Segundo Béarat [6], no branco de aragonite observam-se muitas vezes minúsculas conchas de moluscos, inteiras ou fragmentadas consoante a granulometria do produto. Como o único pigmento contendo conchas, citado por Plínio, é o *paraetonium*, aquele investigador sugeriu que esse pigmento corresponderia à aragonite.

6.3 Cré

A cré já era usada como pigmento pelos egípcios [8]. Na pintura mural romana, pelo menos em certas regiões [6], parece ter sido muito corrente, sendo empregada para pintar motivos, diluir e preparar outras cores – azul, amarelo, verde, rosa e cinzento – e fazer prepara-

ções. É de notar que nas pinturas de Avenches, caracterizadas pela riqueza dos pigmentos, nenhuma cré foi detectada em motivos brancos o que sugere que ela talvez tivesse uma cotação relativamente baixa.

A *creta anulare*, mencionada por Plínio, era um derivado da cré, que se preparava juntando-lhe vidro moído. Foi identificada numa amostra bruta de Pompeia e, excepcionalmente, em dois motivos brancos de Avenches [6].

6.4 Dolomite

A dolomite é um carbonato duplo de cálcio e magnésio – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – essencialmente sedimentar e diagenético, que se forma pela dolomização do calcário (substituição parcial do cálcio pelo magnésio sob o efeito de água salina rica neste último elemento) ou por precipitação directa. É também um mineral de origem hidrotermal.

Segundo Béarat [6], nas pinturas murais da Suíça romana este pigmento parece ser tão frequente como a cré. Em Pompeia, parece ser igualmente tão vulgar como a aragonite, havendo sítios em que na mesma parede se aplicaram a dolomite e a aragonite. Em Avenches, estes dois pigmentos foram usados pelo mesmo pintor para realizar decorações contrastadas. O mesmo se verificou numa casa de Pompeia, onde o pintor que a decorou utilizou ainda a cerussite e a cré anular. É possível, portanto, que a escolha dos pigmentos brancos pelos pintores romanos se baseasse em critérios físicos diferentes.

A dolomite é o pigmento branco mais correntemente utilizado para a diluição do azul.

6.5 Branco-de-chumbo

Dois pigmentos brancos à base de chumbo foram citados por Plínio: a *cerussa* artificial, também chamada *psimithium*, e a *cerussa* natural, as quais corresponderiam, como se disse já, ao actual branco-de-chumbo e à cerussite respectivamente. O primeiro é um carbonato básico de chumbo – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ – e o segundo um carbonato normal – PbCO_3 .

Raras vezes, porém, se conseguiu detectá-los, o que tem sido atribuído à sua instabilidade na pintura a água e/ou na pintura exposta a gases sulfurosos [9, 10]. Apesar disso, conhecem-se algumas obras onde se identificou a cerussite, como por exemplo uma pintura grega [22] e uma pintura de Pompeia [6].

Tanto Vitruvius como Plínio descreveram como se preparava o branco-de-chumbo com base na reacção do vinagre com o chumbo. É interessante notar que o processo de preparação se manteve praticamente inalterável na sua essência até quase aos nossos dias, variando apenas umas vezes por outras no que respeita a pequenos pormenores de ordem técnica [23].

6.6 Diatomite

A diatomite, igualmente conhecida por terra de infusório, terra de diatomáceas, farinha fóssil, etc., é uma rocha sedimentar leve e porosa, formada sobretudo por restos de esqueletos de radiolários e diatomáceas e constituída essencialmente por sílica amorfa.

Esta rocha foi detectada por Augusti [9] ao analisar uma amostra de material violeta duma pintura de Pompeia, suposto ser o *purpurissum* referido por Plínio. O mesmo investigador verificou ainda que a diatomite se achava nesse material misturada com um corante orgânico de composição complexa, o qual corresponderia à púrpura – o *ostrum* de que fala Vitruvius – extraída de conchas de moluscos mediterrâneos pertencentes à família do múrice. Assim, Augusti, tendo em conta que Plínio mencionara a *creta argentaria* ao falar da preparação de pigmentos violeta, concluiu que o mencionado produto seria diatomite, que ele desempenharia a função de fixador do referido corante e que, portanto, o material violeta analisado não seria um pigmento mas sim uma laca [24].

Note-se que a púrpura é talvez um dos corantes mais célebres em tinturaria, devido ao facto de os imperadores romanos terem reclamado para si o uso exclusivo de vestes tingidas com ela. Nero chegou mesmo a ameaçar com a pena de morte todos aqueles que não

cumprissem essa norma. Dois factores teriam contribuído para essa preferência: o preço, que era enorme (precisavam-se de c. 10 000 animais para obter 1g de corante), e a beleza da cor, que toda a gente achava excepcional.

7. Pigmentos negros

Sob o nome de *atramentum* Vitruvius agrupou alguns pigmentos negros artificiais, de origem vegetal, designadamente os derivados da fuligem, da madeira e da borra de vinho. Sob o mesmo nome Plínio distinguiu dois conjuntos, um de negros artificiais e outro de negros naturais. Além disso, dividiu o conjunto dos pigmentos artificiais em dois grupos, um de origem vegetal, idêntico ao referido por Vitruvius, e outro de origem animal onde incluiu os derivados do osso e do marfim – *elephantinum* –. Quanto aos pigmentos naturais mencionou dois, que foram interpretados como vitríolos (sulfatos) de ferro e de cobre. Nenhuma referência foi feita, porém, pelos dois autores a certos pigmentos naturais já usados no passado nomeadamente a grafite, pirlusite e magnetite.

Análises realizadas a 52 amostras de pigmentos negros colhidas em diversas pinturas murais, existentes nalguns sítios arqueológicos romanos localizados na Suíça, e baseadas quer na morfologia dos grãos, quer na sua composição química e/ou mineralógica, permitiram identificar três espécies: a fuligem, o carvão de madeira e o negro de osso [6]. Mostraram, além disso, que o pigmento mais frequentemente utilizado foi sem dúvida a fuligem, que se apresenta com grão muito fino e parece ter sido aplicada juntamente com um ligante orgânico, ou misturada com argila, ou ainda sobreposta à argila.

A utilização de pigmentos naturais parece ter sido rara e característica apenas de certas regiões, como a ilha de Chipre ou a Grécia onde os minerais de manganês são abundantes.

Agradecimentos

Agradece-se aos Doutores Maria João Melo e M. Justino Maciel a amabilidade de lerem criticamente o original e algumas sugestões destinadas à clarificação do texto.

Referências Bibliográficas

1. M. Robertson, *La Peinture Grecque*, SKIRA, 1959.
2. Vitruve, *De l'architecture*, Livre VII, trad. B. Liou, M. Zuinghedau, com. M.-Th. Cam, Paris, Les Belles Lettres, 1995.
3. Plinie l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXIII, trad. H. Zehnacker, Paris, Les Belles Lettres, 1983.
- Plinie l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXIV, trad. H. Le Bonniec, com. H. Gallet de Santerre, H. Le Bonniec, Paris, Les Belles Lettres, 1983.
- Plinie l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXV, trad. J.-M. Croisille, Paris, Les Belles Lettres, 1985.
- Plinie l'Ancien, *Histoire Naturelle*, Livre XXXVI, trad. R. Bloch, com. A. Rouveret, Paris, Les Belles Lettres, 1981.
4. M. Chaptal, *Annales de Chimie* 70 (1809) 22.
5. H. Davy, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 105 (1815) 97.
6. H. Béarat, em H. Béarat, M. Fuchs, M. Maggetti, D. Paunier (Editores), *Roman Wall Painting: Materials, Techniques, Analysis and Conservation*, Institute of Mineralogy and Petrology, Fribourg, 1997, 11.
7. J.M.P. Cabral, *Química* 62 (1996) 11.
8. J.M.P. Cabral, *Química* 66 (1997) 17.
9. S. Augusti, *I Colori Pompeiani*, De Luca Editore, Roma, 1967.
10. R.J. Gettens, G.L. Stout, *Painting Materials a Short Encyclopaedia*, Dover Publications Inc., 1966.
11. B. Guineau, I. Fauduet, *J.M. Biraben*, *Germania*, 73/2 (1995) 369.
12. A. Wallert, *Studies in Conservation*, 40/3 (1995) 177.
13. E. Jägers, E. Jägers, *Comunicação oral*, Colloque de Fribourg (1997).
14. J. Plesters, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 37.

15. Cennino Cennini, *Il Libro dell'Arte* (*The Craftsman's Handbook*), D.V. Thompson, Jr. (Editor), New Haven, 1933, 37.

16. M. Merrifield, *Ancient Practice of Painting* (*Original Treatises on the Art of Painting from the XIIIth to the XVIIIth Centuries*), 2 vols., London, 1849.

17. J.B. Guimet, *Annales de Chimie*, 46 (1831) 431.

18. C.G. Gmelin, em Schweiger (Editor), *Jahrbuch der Chemie und Physik*, Band 24, Halle, 1828, 360.

19. H. Schweppe, em E.W. Fitzhugh (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1997, 81.

20. A. Bayer, A. Emmerling, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 3 (1870) 514.

21. F. Delamare, L. Delamare, B. Guineau, G.S. Odin, em *Pigments et Colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, 1987, 103.

22. A. Wallert, *Studies in Conservation*, 40/3, 177.

23. R.J. Gettens, H. Kühn, W.T. Chase, em A. Roy (Editor), *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.2, 1993, 67.

24. S. Augusti, *Rend. Accad. Archeologia, Napoli*, XXXVI (1961) 123.

25. H. Van Olphen, *Science*, 154 (1966) 645.

Notas

(1) Mistura natural complexa de óxidos e hidróxidos de ferro com algum carbonato.

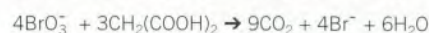
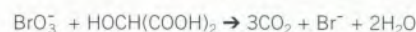
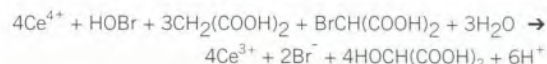
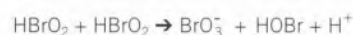
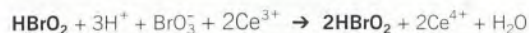
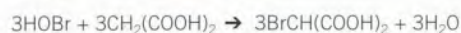
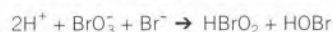
(2) Curiosamente, o azul maia, que de acordo com a sugestão de Van Olphen [25] teria sido produzido aquecendo uma mistura de índigo com atapulgite, é extremamente estável, mesmo aos ácidos e à biocorrosão, o que permitiu que se conservasse praticamente inalterável em numerosas pinturas mesoamericanas, como por exemplo nas de Bonampak, província de Chiapas, México, datadas do fim do séc. VIII d.C., apesar de terem permanecido vários séculos sob a influência do clima austero da selva de Chiapas.

A complexidade das reacções químicas surge quando nos interrogamos sobre o seu desenrolar; embora todas as reacções evoluam no sentido de atingir o equilíbrio, ou seja, de entropia crescente ou de potencial químico decrescente, nem todas o atingem de um modo regular e uniforme. Tudo depende dos mecanismos que se encontram em jogo; se existem várias reacções químicas *autocatalíticas* acopladas, podem produzir-se fenómenos não-lineares, dos quais os mais conhecidos são as reacções oscilantes e o caos químico.

A primeira reacção oscilante foi observada em 1917 por William Bray quando estudava a decomposição catalítica de peróxido de hidrogénio por iodato de potássio, com produção de O_2 e I_2 . Mais tarde, em 1951, ao tentar preparar um meio que mimetizasse alguns dos aspectos do processo metabólico que dá pelo nome de glicólise, o bioquímico russo Boris Pavlovitch Belousov descobriu que, em meio ácido, a oxidação de ácido malónico por bromato de potássio catalizada por iões cério ou ferro dá origem a uma complexa mistura reaccional, na qual as concentrações de reagentes e produtos oscilam no tempo. Os trabalhos de Belousov não tiveram qualquer reconhecimento por parte da comunidade científica. Eram de tal forma inesperados, que se pre-

feriu ignorar e atribuir os resultados obtidos a uma deficiente execução experimental. Actualmente tal comportamento talvez seja dificilmente compreendido devido à nossa familiarização com o tema. No entanto, o fenómeno é de facto extraordinário. Usando uma analogia de Philip Ball, é como se, ao deitarmos uma colherzinha de natas no nosso café de repente a vissemos *repetidamente* espalhar-se uniformemente pela superfície produzindo um castanho uniforme e depois separar-se de novo, desenhando uma espiral branca num líquido preto. Será apenas nos anos 60 que um outro bioquímico russo, Anatoly Zhabotinsky, levará a sério os resultados obtidos por Belousov, e os reproduzirá experimentalmente de forma irrefutável. A importância desta reacção será então reconhecida, passando a dar pelo nome de reacção Belousov-Zhabotinsky ou reacção BZ. Quando a reacção BZ é efectuada num rector aberto alimentado em contínuo as oscilações são regulares e podem manter-se indefinidamente. Actualmente, são cada vez mais numerosos os trabalhos publicados que demonstram a generalidade e importância dos sistemas não lineares, em áreas científicas tão diversas como, por exemplo, a Biologia [1,2], Geologia [3] Meteorologia [4] e Demografia [4].

A reacção de Belousov-Zhabotinsky



Interesse da actividade

O estudo de sistemas longe do equilíbrio tem aplicações práticas em áreas científicas tão diversas como a das Ciências Naturais, as Ciências Sociais, a Física e a Química. Trabalhos recentes publicados em revistas de elevado impacto científico como *Science* e *Nature* são disso exemplo. O estudo da *Dinâmica Química* de sistemas longe do equilíbrio permite a introdução de conceitos como complexidade e irreversibilidade que, por sua vez, permitem a compreensão da expressão "a flecha do tempo" criada por Ilya Prigogine. São conceitos intelectualmente muito estimulantes, possíveis de ser explicados com o mesmo entusiasmo a um aluno de Química, Biologia, Geologia ou Sociologia. As reacções oscilantes são um exemplo deste tipo de sistemas. Podem ser integradas em contextos muito diversos devido à sua beleza e pelo surpreendente do aparecimento de padrões complexos, como uma espiral, a partir do nada. As reacções oscilantes e

a sua racionalização podem ser dadas a um nível muito elementar, por exemplo quando se introduz pela primeira vez o conceito de equilíbrio químico e se fala do Princípio de Le Chatelier. Neste caso podem ser exploradas as diferenças entre os dois tipos de sistema, simplicidade *versus* complexidade, reversibilidade *versus* irreversibilidade, tempo monótono *versus* flecha do tempo. Esta actividade pode facilmente ser integrada numa cadeira, seminário ou *workshop* de História da Química, não só pelo aspecto unificador do pensamento como pelas histórias científicas que traz, como a do russo Belousov. Pode também ser estudada em toda a sua complexidade numa aula prática de cinética em Química-Física, em que se desenvolvem as equações cinéticas do sistema e se simulam em computador para comparação com os dados obtidos experimentalmente [5].

Acerca da actividade

Para que a reacção BZ decorra sem problemas não pode ser usado um vidro de relógio em substituição da placa de Petri e o conteúdo desta não deve ser agitado. A temperatura deve ser mantida entre os 15°C e os 25°C e a inexistência de iões cloreto deve ser garantida pela adição de Triton X ou através de outro método ($AgNO_3$).

Os estudantes deverão observar a formação de pontos de germinação azuis sobre o fundo vermelho, a partir de onde se começam a formar as oscilações azuis-vermelhas que atravessam a solução. Em alguns

casos é possível observar a formação de espirais. A estruturação espacial pode durar dezenas de minutos até que, finalmente, o contraste se apaga quando os reagentes iniciais são completamente consumidos.

As oscilações azuis-vermelhas observadas correspondem à oscilação da concentração dos complexos $[Fe^{III}(fen)_3]^{3+}$ / $[Fe^{II}(fen)_3]^{2+}$ ou seja da razão das formas [oxidada] / [reduzida].

(nota: fen = 1,10-fenantrolina)

Resposta às perguntas

2) As oscilações observadas entre a cor azul e vermelha correspondem à oscilação da concentração dos complexos $[Fe^{III}(fen)_3]^{3+}$ / $[Fe^{II}(fen)_3]^{2+}$.

3) Estar em presença de reacções interligadas, simultâneas, cujos produtos de umas são reagentes de outras. As reacções podem ser mantidas longe do equilíbrio fornecendo reagentes e/ou removendo produtos.

Outras experiências e referências

- [1] E. O Budrene, H. Berg, *Nature*, 376 (1995) 49.
- [2] R. A. Gray, J. Jalife, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 6 (1996) 415.
- [3] P. Heaney, A. Davis, *Science*, 269 (1995) 1562.
- [4] artigo neste número da *Química* da autoria de J. C. Micheau et al.
- [5] O. Benini, R. Cervellati, P. Fetto, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996) 865.
- [6] referências no artigo, neste número da *Química*, dedicado a reacções oscilantes.