

Síntese e caracterização de pigmentos

um projecto laboratorial de Química na Arte

TEODORA FERREIRA¹, RAQUEL CRISTOVÃO¹ E ANTÓNIO E. CANDEIAS²

Resumo

Esta actividade experimental foi realizada no âmbito da disciplina de Química na Arte da Licenciatura em Química da Universidade de Évora. O trabalho compreende a síntese de pigmentos utilizados em pintura de cavale-

te e a preparação das respectivas têmperas de ovo. Os pigmentos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difracção de raios X de pós e microscopia óptica.

1. Introdução

Por definição, os pigmentos são sólidos inorgânicos insolúveis, finamente divididos, que são suspensos num meio (aglutinante) que adere a uma superfície [1,2]. Os pigmentos são substâncias que funcionam à escala nanométrica como filtros para alguns comprimentos de onda, sendo utilizados para conferir cor, opacidade ou consistência a uma pintura.

Os pigmentos podem ser de origem mineral (malaquite, azul ultramarino, azurite, etc.), resultantes de processos de calcinação (negros de fumo, terra de siena queimada) ou obtidos quimicamente, por via sintética (amarelo de crómio, branco de zinco, azul da Prússia, etc.). Em geral estes materiais são óxidos, carbonatos ou sulfuretos de alguns metais de transição tais como, cobre, ferro, crómio e cobalto ou de outros metais como o chumbo e cálcio [3,4].

A cor dos pigmentos deriva essencialmente de três fenómenos diferentes: transições electrónicas $d-d$ (ex. malaquite, violeta de cobalto), transições por transferência de carga entre um ligando e o metal central (vermelhão, massico-

te) ou entre dois metais (ex. azul da Prússia) [5].

No projecto laboratorial desenvolvido, os alunos tiveram que pesquisar diferentes pigmentos recorrendo a bibliografia disponível e à Internet e propor a síntese de alguns deles com base nos equipamentos e reagentes existentes, na toxicidade e na complexidade do processo.

Nesta actividade experimental seleccionaram-se apenas três pigmentos preparados por reacções de precipitação, o *verditer verde* (malaquite sintética), o *azul da Prússia* e o *amarelo de crómio* que, de algum modo, são representativos de diferentes períodos da história da pintura.

O *verditer verde* ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) é a variante sintética de um mineral verde designado malaquite que pode ser encontrado em muitas regiões do mundo na parte superior de jazidas de cobre, frequentemente associado à *azurite*, outro carbonato básico de cobre(II). Utilizado desde o antigo Egipto, teve particular importância no Séc. XV e XVI sendo referenciado no famoso livro de Cennino Cennini "*Il Libro dell'Arte*". Estes carbonatos básicos de cobre

podem ser facilmente identificados pela reacção com uma solução de ácido clorídrico, ocorrendo libertação de dióxido de carbono.

O *azul da Prússia* ($\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foi descoberto acidentalmente por Diesbach em 1704 tendo sido um dos pigmentos azuis mais utilizados até 1970, altura em que foi substituído pelo *azul de ftalorianina*. Este pigmento é muito sensível a bases, podendo ser identificado fazendo reagir com uma solução de hidróxido de sódio 4 moldm⁻³, convertendo-se num composto de cor castanha (Fe(OH)_3).

Durante os Séc. XVIII e XIX, a Química desenvolve-se como ciência autónoma e universal. Foram descobertos inúmeros elementos, alguns dos quais davam origem a compostos com cores vivas e permanentes que foram utilizados prontamente como pigmentos, tal como o *amarelo de crómio* (PbCrO_4), descoberto em 1797 pelo químico francês Louis Vauquelin. Este pigmento pode ser identificado facilmente com sulfureto de sódio, tornando-se negro (PbS).

Nesta actividade os alunos podem ainda preparar têmperas de ovo dos pigmen-

¹ Finalista da licenciatura em Química da Universidade de Évora

² Universidade de Évora, Departamento de Química, Rua Romão Ramalho, 59

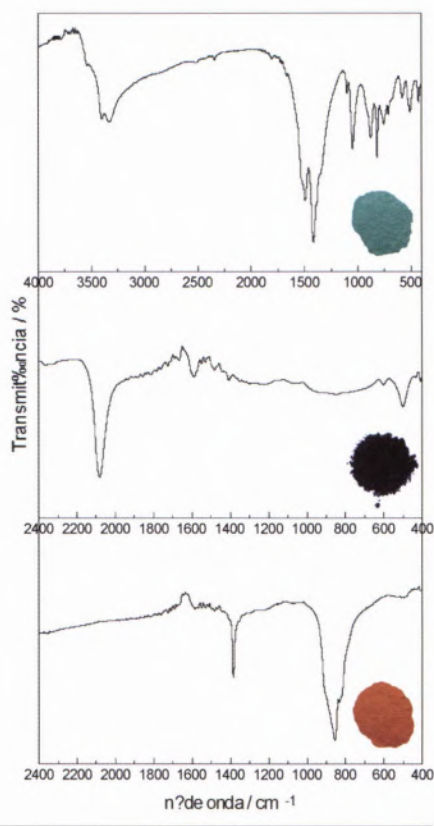


figura 1 Espectros de infravermelho e fotografias dos pigmentos preparados.

tos sintetizados, usando, para o efeito a gema de ovo que é uma emulsão natural contendo óleos gordos, água e os agentes emulsificantes, lecitina e albumina. Este processo foi largamente utilizado na antiguidade clássica e na Idade Média, podendo afirmar-se que quase todas as pinturas de cavalete conhecidas no ocidente entre os séculos XIII e XVI são deste género [6].

Finalmente, o conhecimento material de uma obra de arte e dos processos de deterioração químicos, físicos e biológicos que a mesma sofreu desde a sua

concepção até ao presente é indispensável na prevenção, redução e mitigação dos efeitos de todos os factores que influenciam e ameaçam a sua integridade e conservação. Deste modo, a caracterização física e química de uma obra de arte é, hoje em dia, uma ferramenta crucial no processo de conservação de uma obra.

2. Procedimento experimental

2.1. Preparação dos pigmentos

Síntese do verditer verde [4]

- a) Dissolver 10 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 500 cm^3 de água destilada e manter sob forte agitação mecânica.
- b) Adicionar à solução anterior 3,5 g de Na_2CO_3 . Durante este processo, ocorre libertação de CO_2 .
- c) Após cessar a libertação de CO_2 , deixar a mistura reaccional a maturar durante 24 horas, agitando suavemente 2 ou 3 vezes durante este período.
- d) O precipitado obtido deverá ser filtrado, lavado com água e seco à temperatura ambiente.

Síntese do azul da Prússia [2,7]

- a) Dissolver 2 g de FeCl_3 em 100 cm^3 de água destilada.
- b) Dissolver 1 g de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em 200 cm^3 de água destilada.
- c) Misturar as duas soluções num copo de precipitação.
- d) O precipitado, obtido deverá ser filtrado, lavado e seco na estufa à temperatura de 100°C. Nota: a filtração deste pigmento tende a ser muito morosa pelo que poderá efectuar a mesma sob vácuo.

Síntese do amarelo de crômio [4,7]

- a) Dissolver 8,5 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em 100 cm^3 de água destilada.
- b) Dissolver 5 g de K_2CrO_4 em 100 cm^3 de água destilada.
- c) Misturar as duas soluções num copo de precipitação.

Tabela 1. Atribuição das bandas de IV características de cada pigmento.

pigmento	n.º onda / cm^{-1}	atribuição
verditer verde	3400	Elongação da ligação O-H do grupo hidroxilo
	1400–1500	Flexão da ligação O-C-O do ião carbonato
	820–710	Elongação da ligação C-O do ião carbonato
azul da Prússia	2083–2090	Elongação da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$
	606	Elongação da ligação Fe -N
	495	Flexão das ligações C-Fe-C no plano e $\text{Fe-C}\equiv\text{N}$
amarelo de crômio	854–832	Elongação da ligação Cr-O
	905	Ião cromato

d) O precipitado obtido deverá ser filtrado, lavado e seco à temperatura ambiente.

2.2. Preparação da têmpera de ovo

- a) Moer o pigmento com água destilada até formar uma pasta consistente e colocar de lado.
- b) Separar a gema de ovo da clara. Colocar a gema num papel absorvente e rolá-la de forma a remover completamente os restos de clara de ovo. Pegar na gema e perfurar com um alfinete sobre um gobelet. Adicionar cerca de 1 cm³ de água destilada e misturar bem.
- c) Misturar a pasta de pigmento com aproximadamente igual quantidade de gema até obter uma tinta homogênea.
- d) Verificar a opacidade da têmpera espalhando com um pincel sobre um risco preto numa folha branca. Este ponto deve ser realizado de imediato pois a têmpera de ovo seca rapidamente.

2.3. Caracterização dos pigmentos obtidos

Espectroscopia de FTIR

Preparar pastilhas de pigmento e KBr e obter o espectro de IV. Identificar os grupos funcionais característicos de cada pigmento.

Difracção de raios X

Proceder à análise por difracção de raios X dos pigmentos preparados.

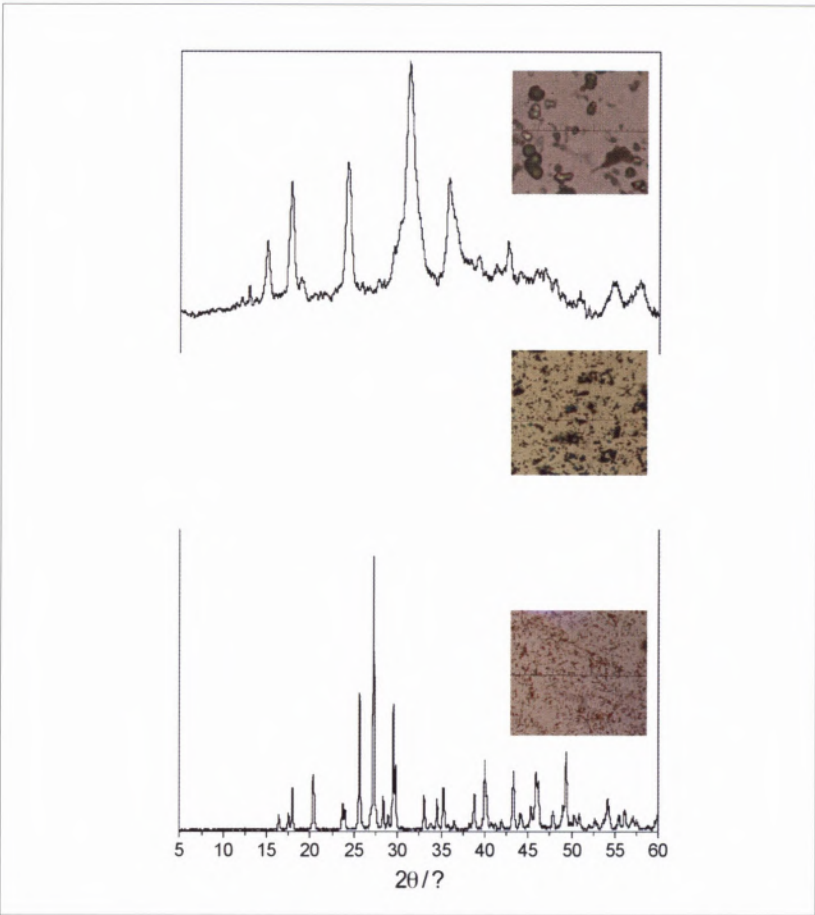


figura 2 Difractogramas de raios X e fotografias obtidas num microscópio óptico com ampliação de 50X dos pigmentos preparados. a) verditer verde b) azul da Prússia c) amarelo de crómio

Comparar os difractogramas obtidos com os respectivos padrões das fichas de difracção de pós.

Microscopia óptica

Espalhar uma fina camada de pigmento seco numa lâmina e colocar num microscópio óptico equipado com câmara fotográfica digital. Caracterizar os cristais

litos do ponto de vista de granulometria e forma.

3. Resultados e Discussão

Os pigmentos propostos foram preparados com sucesso, tendo-se obtido os rendimentos médios de 80% e 94% para a síntese do verditer verde e do

Tabela 2. Picos mais intensos de difracção de raios X obtidos a partir dos padrões JCPDS de cada pigmento.

verditer verde (72-0075)		azul da Prússia (1-0239)		amarelo de crómio (73-1332)	
d / Å	I/I ₀ / %	d / Å	I/I ₀ / %	d / Å	I/I ₀ / %
5,99	59	5,10	100	4,95	30
5,05	71	3,60	32	4,38	31
3,69	69	2,55	48	3,48	59
2,85	100	1,80	14	3,28	100
2,78	45	1,61	14	3,03	61

amarelo de crómio, respectivamente. Em relação à síntese do azul da Prússia não é possível estabelecer um rendimento devido ao número incerto de águas de hidratação. A título informativo assinala-se apenas que, para o procedimento proposto, obtém-se uma massa média de pigmento final de 0,80 g.

A espectroscopia de infravermelho, e em particular a espectroscopia de infravermelho acoplada a um microscópio óptico, é uma técnica muito utilizada no estudo de pintura de cavalete pois permite a identificação de uma série de pigmentos, aglutinantes e vernizes. Na figura 1 apresentam-se os espectros de infravermelhos obtidos e na tabela 1 a atribuição das bandas mais representativas dos vários pigmentos.

No caso do verditer verde as principais bandas características situam-se entre os 1400 e 1500 cm^{-1} e entre 820 e 710 cm^{-1} e correspondem, respectivamente, aos modos vibracionais de flexão e elongação do ião carbonato sendo indicativas da sua presença. Em particular, a banda a 1490 cm^{-1} apresenta elevada intensidade, tal como se pode observar na figura 1. Finalmente, observa-se ainda uma banda de intensidade média a cerca de 3400 cm^{-1} que corresponde ao grupo hidroxilo (-O-H) [8].

O azul da Prússia pode ser identificado no espectro de infravermelho através da banda característica de elongação do $\text{C}\equiv\text{N}$ a cerca de 2083-2090 cm^{-1} . A presença desta banda neste tipo de espectros permite identificar num pigmento desconhecido o grupo cianeto e por sua vez, o pigmento como sendo o azul da Prússia. As bandas a 606 e 495 cm^{-1} podem ser atribuídas respectivamente à elongação da ligação Fe-N e às flexões das ligações C-Fe-C no plano e Fe-C \equiv N, confirmando a atribuição anterior [9].

Por último o espectro do amarelo de crómio (PbCrO_4) apresenta as principais bandas características no intervalo entre 854 e 832 cm^{-1} correspondentes à elongação Cr-O. O ião cromato deste pigmento pode ainda ser identificado pela presença da banda característica a cerca de 905 cm^{-1} [8].

A difracção de raios X é uma técnica de excelência para a caracterização de sólidos cristalinos, sendo utilizada na caracterização de pigmentos. Os difractogramas obtidos para os vários pigmentos apresentam-se na figura 2.

O difractograma obtido para o pigmento verditer verde foi comparado com o padrão JCPDS n.º 72-0075 correspondente à malaquite. Todos os picos foram identificados com o padrão, com excepção do pico correspondente ao ângulo de 12,88° que possui baixa intensidade relativa (13%) e que pode ser atribuído ao pico mais intenso da carbonatrite (JCPDS n.º 83-2253), um carbonato de sódio e cobre hidratado, que seria possivelmente uma impureza cristalina deste pigmento, formada por co-precipitação.

Tal como seria de esperar, o difractograma obtido para o azul da Prússia apresenta poucos picos, reflectindo a sua estrutura cúbica de faces centradas, e é típico deste material. Foi possível identificar todos os picos com o padrão JCPDS n.º 1-0239 correspondente ao $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. A largura dos picos obtidos no difractograma deve-se à natureza coloidal deste pigmento.

Em relação ao amarelo de crómio, todos os picos do difractograma obtido foram identificados com o padrão JCPDS n.º 73-1332 correspondente à crocoite revelando que se trata de uma fase pura de cromato de chumbo.

Na tabela 2 apresentam-se os 5 picos mais intensos de cada ficha padrão.

A microscopia óptica é um meio de diagnóstico utilizado na análise de ponto em pintura, pois permite obter informação sobre a composição da pintura e identificar, em alguns casos, os pigmentos pela morfologia, dimensão e propriedades ópticas e químicas dos seus cristaltos. As fotografias obtidas num microscópio óptico com ampliação de 50x operando em luz transmitida, apresentadas na figura 2, revelam a natureza coloidal dos vários pigmentos e são típicas de materiais preparados por precipitação, verificando-se, no entanto, que os cristaltos do verditer verde são de maior dimensão que os restantes.

Tanto o azul da Prússia como o verditer verde possuem cristaltos transparentes reflectindo os baixos índices de refração destes pigmentos, respectivamente, 1,56 e 1,65, enquanto que o amarelo de crómio que possui $n = 2,31$ é mais opaco. No caso do azul da Prússia, verifica-se que possui cristaltos, que resultam da agregação de partículas submicroscópicas, com granulometria variada e forma de flocos lamelares, enquanto que, os cristaltos do amarelo de chumbo são prismáticos e de dimensão mais homogênea. Finalmente, deve referir-se que alguns cristaltos do azul da Prússia apresentam tonalidade avermelhada, o que pode ser devido às condições de preparação, como pH, concentração, temperatura, etc [9].

4. Considerações finais

A metodologia adoptada nesta actividade de experimental permite aos alunos familiarizarem-se com alguns pigmentos utilizados em pintura de cavalete e utilizar algumas técnicas comuns na caracterização e identificação dos materiais que constituem as obras de arte. A preparação dos pigmentos e das têmperas pode ser facilmente realizável em qualquer laboratório do ensino secundário podendo ser complementada por uma actividade de aplicação das têmperas em diversos suportes (papel, tela, etc.).

Bibliografia

- [1] <http://ciarte.no.sapo.pt>
- [2] <http://webexhibits.org/pigments/>
- [3] A. J. Cruz, *1.ªs Encontros de Conservação e Restauro-Tecnologias*, Instituto Politécnico de Tomar, Tomar, 2000.
- [4] M. Berry, C. Osborne e A. Peppin, *The Chemistry of art*, J. Johnston (ed.), Royal Society of Chemistry and the National Gallery Company, 1999.
- [5] M.V. Orna, *J. Chem. Ed.* **57** (1980) 264.
- [6] J. Rudel, *Técnica da pintura*, 2.ª ed., Publicações Europa América, Mem-Martins.
- [7] M.V. Orna, *J. Chem. Ed.* **57** (1980) 267.
- [8] R. Newman, *J. Am. Inst. Conserv.* **19** (1979) 42.
- [9] B.H. Berrie in *Artists Pigments – A handbook of their history and characteristics* – vol.3, E. W. Fitzhugh (ed.), Oxford University Press, New York, 1997, p.191.