

Desenvolvimento de uma metodologia para a interpretação de espectros de microfluorescência de raios x dispersiva de energia (EDXRF): análise de um conjunto de pigmentos de referência e estudo da sua composição elementar

Sandra Saraiva¹ | António João Cruz^{1,2,3} | Ana Calvo^{1,4 *}

¹ CITAR, Escola das Artes, Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal

² Escola Superior de Tecnologia de Tomar, Instituto Politécnico de Tomar, Portugal

³ Laboratório Hercules, Évora, Portugal

⁴ Universidade Complutense de Madrid, Espanha

Resumo

Um dos principais métodos de análise usados na identificação de pigmentos é a espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energia (EDXRF). A sua relevância suscitou o interesse pelo desenvolvimento de uma metodologia de interpretação de espectros de EDXRF que permita minimizar os principais problemas resultantes da sua aplicação no estudo de obras de arte no âmbito da Conservação. Como primeira abordagem nesse sentido apresenta-se um conjunto de espectros de 74 pigmentos, que assim fica já disponível para referência, de que fazem parte muitos que mostram significativas diferenças entre o que se esperava e o que efectivamente surge nesses espectros. Além de se discutirem os principais casos nessa situação, é ainda chamada a atenção para outros que, numa situação de análise real de uma obra, provavelmente originariam interpretações incorretas.

Palavras-chave:

EDXRF; pigmentos; padrões; espectros; impurezas

Desarrollo de una metodología para la interpretación de espectros DE microfluor escencia de rayos x por dispersión de energía (EDXRF): análisis de un conjunto de pigmentos estándar Y estudio de SU composición elemental

Resumen

Uno de los principales métodos de análisis utilizados en la identificación de pigmentos es la fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF). La relevancia de este método despertó interés para desarrollar una metodología con el objetivo de interpretar espectros

* Os autores escrevem de acordo com as normas decorrentes do Acordo Ortográfico

de EDXRF de forma que se minimizaram los principales problemas derivados de su aplicación al estudio de obras de arte en el ámbito de la conservación.

Como una primera aproximación en este sentido se presenta un conjunto de espectros de 74 pigmentos, que ya está disponible para referencia, muchos de los cuales muestran diferencias significativas entre lo que se esperaba y lo que realmente aparece en estos espectros. Además de discutir los principales casos en esta situación, se llama la atención sobre otros que, en una situación de verdadero análisis de una obra, probablemente originan interpretaciones incorrectas.

Palabras clave:

EDXRF; pigmentos; estándar; espectros; impurezas

Development of a methodology for the interpretation of energy dispersive x-ray fluorescence spectra (EDXRF): analysis of a set of reference pigments and study of its elemental composition

Abstract

One of the major analytical techniques used in the identification of pigments is the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). Its relevance aroused the interest in the development of a methodology for interpreting EDXRF spectra that allows minimization of the main problems arising from its application to the study of works of art within the Conservation context. As a first approach, a set of 74 spectra of pigments is presented, which becomes thus available for reference, who show many spectra with significant differences between what was expected and what actually occurs. In addition to discussing the major cases in this situation, is still called attention to others that, in an event of real analysis of a work of art, probably originate misinterpretation

Keywords:

EDXRF; pigments; standards; spectra; impurities

Introdução

Ao longo das últimas décadas, a análise instrumental tornou-se numa valiosa aliada da Conservação e da História da Arte permitindo a identificação de materiais e a caracterização das técnicas usadas nas obras de arte.

Atualmente, com esse objetivo são usadas diversas técnicas analíticas entre as quais a microscopia com luz polarizada, a espectroscopia de Raman, a espectroscopia de infravermelho

(FTIR), a microfluorescência de raios X dispersiva de energia (EDXRF), a difração de raios X (XRD) e a microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios X (SEM-EDS).

A identificação de pigmentos é fundamental para conservadores-restauradores por várias razões (CHIARI, 2004; CLARK, 2002; CRUZ, 2006). Uma é garantir que os restauros são elaborados com pigmentos ótica e quimicamente compatíveis de modo a evitar reações com os pigmentos adjacentes que poderiam ter efeitos desastrosos. Outra é identificar produtos de degradação dos pigmentos e sugerir possíveis tratamentos para que os processos de degradação possam ser travados ou revertidos. Uma terceira razão é detetar áreas de restauro, nomeadamente através da presença de pigmentos cuja descoberta foi posterior à data da obra ou da deteção de locais com composição diferente da composição geral da obra.

A análise de pinturas por EDXRF (Figura 1) permite identificar os elementos presentes e, como consequência, muitos dos pigmentos inorgânicos usados pelos artistas.

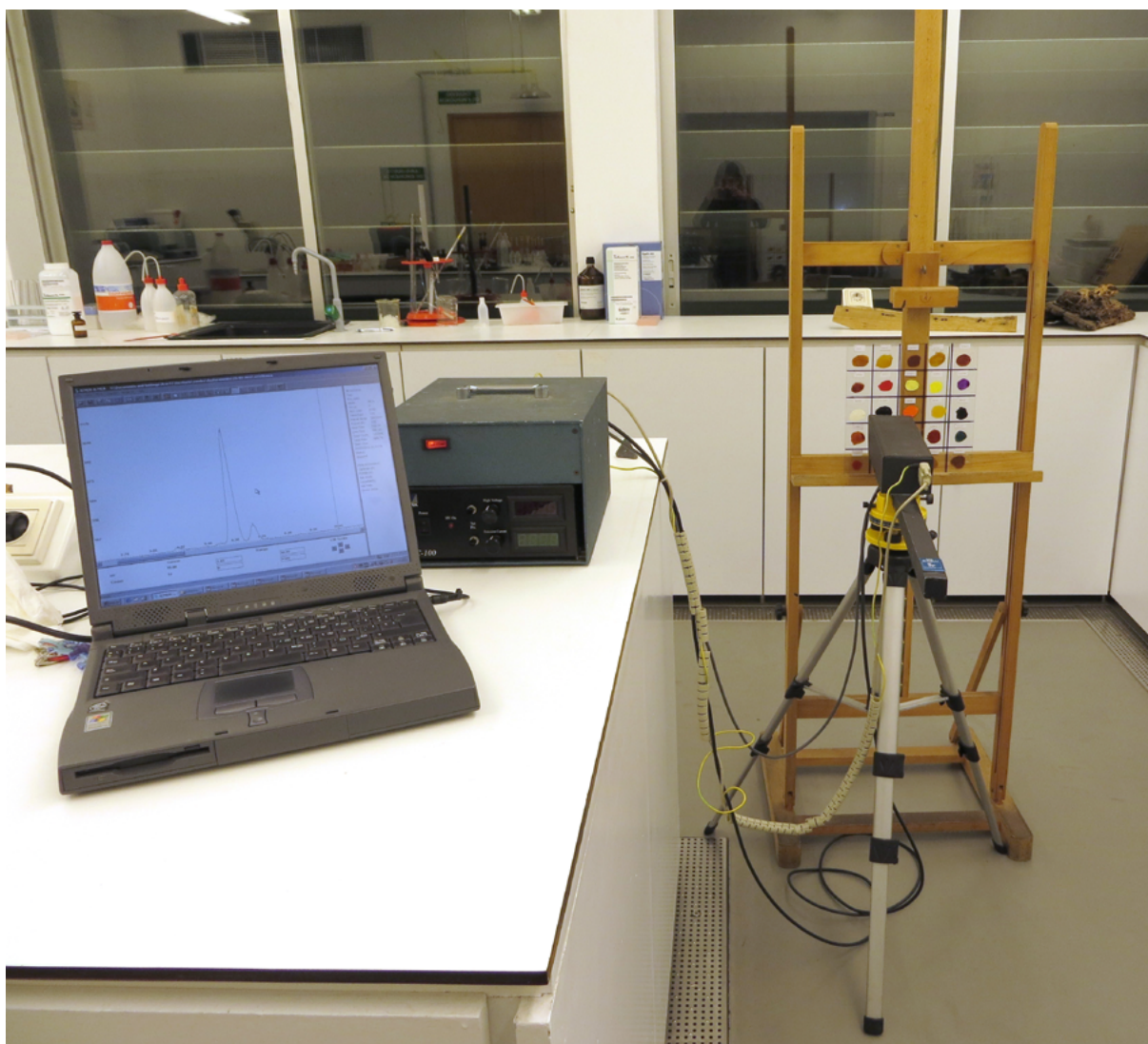


Figura 1 – Análise por EDXRF (equipamento em funcionamento).

Quando os átomos de um elemento são irradiados com raios X de suficiente energia, emitem energia característica sob a forma de fluorescência de raios X (MOIOLI, SECCARONI, 2000). Os raios X incidentes provocam a remoção de eletrões dos níveis mais internos dos átomos e as posições que assim ficam livres são ocupadas por eletrões de níveis superiores, com maior energia, que nesse processo emitem raios X com energia precisamente igual à diferença energética entre os dois níveis envolvidos na transição (energia esta que é inferior à energia da radiação incidente). Os níveis envolvidos podem ser diferentes no mesmo elemento, pelo que para cada elemento há um conjunto de transições com valores de energia que lhe são característicos e correspondem aos picos registados num espectro de fluorescência de raios X, em que é representada a intensidade da radiação emitida em função da sua energia. Cada elemento tem um padrão característico de picos que permitem a sua identificação através da comparação do espectro com os valores de referência dos vários elementos. Os diferentes picos e transições eletrónicas de um elemento agrupam-se em séries, relacionadas com os níveis energéticos envolvidos nas transições, que, por ordem decrescente de energia e de intensidade, correspondem às séries K, L e M, além de outras de reduzido interesse neste contexto.

As principais vantagens deste método são a portabilidade, os custos de análise reduzidos, a rapidez e o facto de permitir análises não invasivas.

No entanto, apresenta importantes problemas (BONIZZONI, 2011).

Em primeiro lugar, é um método elementar e, portanto, não proporciona informação sobre a forma como estão combinados os elementos detetados. Ainda que a cor do material ajude a interpretar os resultados elementares, é difícil a distinção entre pigmentos com os mesmos elementos.

O problema é agravado pelo facto de frequentemente serem identificados elementos que não são característicos dos pigmentos, mas são antes impurezas das matérias-primas ou dos reagentes utilizados na sua preparação ou são ainda cargas adicionadas pelo fabricante para alterar as características finais do produto ou reduzir os seus custos de produção.

O problema da interpretação dos resultados elementares é também agravado pelo facto de os elementos mais leves da tabela periódica (elementos com número atómico inferior a 19), que emitem radiação menos energética e com menor intensidade que dificilmente atinge o detetor, não serem detetados com os equipamentos portáteis geralmente usados e nas condições operatórias geralmente adotadas (atualmente existem equipamentos modernos que minimizam este problema e conseguem detetar elementos com número atómico superior a 11, no entanto, o seu uso ainda não está generalizado e a maioria dos estudos publicados sobre este assunto não usa este tipo de equipamentos.). Isso faz com que, inclusivamente, para alguns pigmentos, como, por exemplo, o azul ultramarino, nas condições habituais não seja possível detetar qualquer elemento. Nesses casos, a presença de um pigmento pode ser inferida da ausência de elementos característicos dos outros pigmentos dessa cor. Por exemplo, numa zona de cor azul, o uso de azul ultramarino pode

ser inferido da ausência de Cu (que exclui a azurite e o azul verditer), da ausência de Co (que exclui o azul de cobalto e o azul cerúleo) e da ausência de Fe (que exclui o azul da Prússia) (MOIOLI, SECCARONI, 2000).

Um segundo problema é o da dificuldade de distinguir entre elementos presentes nas diferentes camadas de tinta que geralmente se sobrepõem em qualquer zona de uma pintura, uma vez que os raios X detetados provêm de uma camada de matéria que, ainda que superficial (tipicamente com espessura de cerca de 50 µm), pode corresponder a mais do que um estrato pictórico.

Ao nível dos resultados podem surgir dificuldades de interpretação derivadas do facto de algumas transições energéticas de diferentes elementos se sobreporem dificultando a sua distinção. O titânio e o bário são um exemplo deste problema. As suas transições energéticas ocorrem em níveis semelhantes e a sua distinção não é fácil, principalmente, no caso de operadores menos experientes.

Apesar destes problemas, no entanto, o método é cada vez mais usado no estudo de obras de arte, devido às vantagens enumeradas, e cada vez mais está ao alcance de conservadores e restauradores que, porém, se debatem com estes problemas na interpretação dos espectros.

Com o objetivo de desenvolver uma metodologia de interpretação dos espectros que possa facilitar essa mesma tarefa, especialmente a utilizadores não intensivos como os conservadores-restauradores, está em curso um trabalho de doutoramento no âmbito do qual se obtiveram espectros para um vasto conjunto de pigmentos, espectros esses que servirão de referência.

A técnica de EDXRF é bem conhecida e os problemas associados ao seu uso para a identificação de pigmentos em pintura têm sido objeto de diversos estudos (BERTUCCI, 2010; BONIZZONI, 2010; BUZANICH, 2010; CESAREO, 2004; FONTANA [et al.] 2014; GIGANTE, [et al.], 2005; HOCHLEITNER, [et al.], 2003; KALLITHRAKAS-KONTOS, MARAVELAKI-KALAITZAKI, 2004; RINALD, FALCUCCI, 2012;). No entanto, continuam a faltar dados de referência e procedimentos de interpretação dos espectros que possam ser utilizados por muitos utilizadores, nomeadamente conservadores, nas situações práticas com que quotidianamente se deparam, devido à grande divulgação do método, frequentemente em condições analíticas muito diferentes das condições geralmente disponíveis nos laboratórios de investigação. Mesmo o que já existe com esse objetivo (SECCARONI, MOIOLI, 2004) é demasiado simples e está muito longe de resolver os problemas desses utilizadores. É essa lacuna que se pretende suprir através do trabalho que está a ser desenvolvido no âmbito de um trabalho de doutoramento, em que se procura desenvolver uma metodologia para a interpretação de espectros de EDXRF no âmbito da identificação de pigmentos em pinturas realizada com o recurso a equipamento portátil. Dentro do possível, essa metodologia será desenvolvida para que possa ser usada por conservadores e outros utilizadores de equipamento de EDXRF.

Neste artigo faz-se uma caracterização qualitativa de pigmentos correntes para a criação de uma base de dados de referência com base nos espectros obtidos, colocando-se em evidência as diferenças entre o que era esperado com base na informação do fornecedor dos pigmentos e o que efetivamente foi detetado através da análise por EDXRF usando um equipamento portátil com características comuns e condições operatórias semelhantes às usadas em análises de rotina. Além disso, discutem-se algumas dificuldades associadas à interpretação dos espectros desses pigmentos, especialmente numa situação de análise em que se desconhecesse a sua identificação. Entre as características do equipamento que dificultam as análises pode-se referir: a camada de ar existente entre a superfície do material analisado e o detetor, que vai absorver a radiação de fluorescência menos energética, correspondente aos elementos de mais baixo número atómico, e, assim, impedir a deteção destes; as variações de geometria de análise que interferem na intensidade dos picos; o tubo de raios X com ânodo de prata que torna difícil a deteção dos elementos que na tabela periódica imediatamente se seguem à prata (elementos que nessas condições não originam transições da série K, a que corresponderia energia superior à energia da radiação incidente, e, por outro lado, não são detetáveis através das transições da série L, com reduzida intensidade e energia).

Materiais e condições experimentais

Foram analisados 74 pigmentos cedidos, na forma de pó, pela Kremer Pigmente GmbH & Co. Destes, 29 são artificiais e os restantes naturais e com diversas origens geográficas. No conjunto estão representados os mais importantes pigmentos históricos tradicionais assim como os pigmentos modernos. Apesar de não se ter informação específica sobre a forma de preparação de cada um dos pigmentos, é supostamente política da Kremer usar, sempre que possível, os procedimentos tradicionais.

Os pigmentos de cor amarela, azul, verde, vermelha, violeta, laranja, castanha, negra e branca foram preparados sob a forma de tinta utilizando óleo de linhaça como aglutinante e foram aplicados em placas de acrílico com dimensão de 25 cm por 25 cm. As amostras de tinta foram aplicadas em quadrículas com 5 cm de lado (Figura 2). Estas placas foram selecionadas depois de se ter verificado que não originavam picos nos espectros de EDXRF.

As tintas foram preparadas misturando com um pincel, na superfície da placa de acrílico, os pigmentos com o aglutinante, adicionado gota a gota até se obter a consistência desejada. Após a aplicação, as tintas secaram ao ar livre durante um período de um a dois meses, sendo analisadas somente depois de totalmente secas.



Figura 2 – Suporte em acrílico com as amostras.

As análises foram realizadas com um espectrómetro portátil constituído por um tubo de raios X com ânodo de Ag e janela de Be, um detetor de Si-PIN da marca Amptek, termoelectricamente refrigerado, com uma área efetiva de 7 mm², e um sistema multicanal MCA Pocket 8000A da mesma marca. Foi utilizada tensão de 25 kV, corrente de 9 mA e tempo de aquisição entre 100 e 300 s (o tempo de aquisição de cada pigmento foi igual nas diferentes análises, ou seja, não existiu variação no tempo de análise de cada amostra). Todas as amostras foram analisadas três vezes. Foi utilizado o software PMCA e o software AXIL. As áreas efetivas de cada pico foram calculadas automaticamente com este último utilizando o método de ajuste não linear dos mínimos quadrados.

Resultados

Elementos detetados

Nos 74 pigmentos analisados foram identificados os 17 elementos seguintes: As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Ti e Zn (Figura 3). Os mais frequentes foram o Fe, o Ca, o Mn e o Zn. O Hg e o As apenas foram identificados nos pigmentos naturais enquanto o Cd, Se, Co, Ni, Cr e Sr apenas nos artificiais. Os restantes elementos surgiram em ambos os tipos de pigmento.

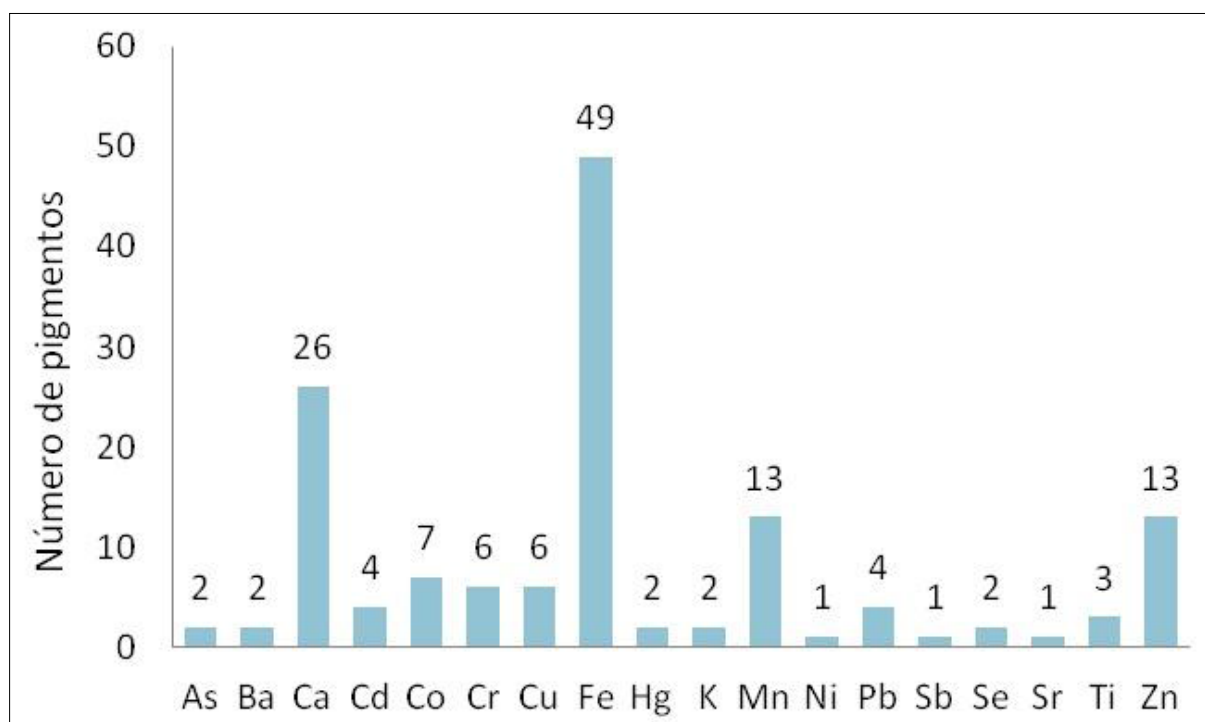


Figura 3 - Elementos identificados nas amostras.

Além dos elementos que fazem parte da composição fornecida pelo fabricante, em 46 % dos pigmentos foram detetados outros elementos. Estão nesta situação os seguintes: Ca, Mn, Zn, Fe, Cr, Sr e Pb. No caso das terras, onde com frequência foram detetados o Ca e o Mn, a presença de elementos diferentes dos que correspondem aos compostos cromóforos deriva da heterogeneidade desse tipo de pigmento, constituído por uma relativamente grande diversidade de minerais. O Zn, o Fe, o Cr, o Sr e o Pb identificados em diferentes pigmentos podem ter origem em impurezas das matérias-primas, na mistura de outros pigmentos de forma a alterar as características finais (por exemplo, pigmentos brancos), nos reagentes e no uso de compostos diferentes dos anunciados.

Pelo contrário, os elementos B, C, N, O, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Cd, Sn e Sb não foram detetados nos casos em que constam da composição indicada pelo fabricante. Os elementos B, C, N, O, Mg, Al, Si, P, S, Cl fazem parte do conjunto de elementos de menor número atómico

que não é possível detetar com o equipamento usado. Quanto ao Cd, Sn e Sb, não foram detetados por estarem na situação referida de terem número atómico (entre 48 e 51) ligeiramente superior ao da prata (número atómico 47) e, portanto, não ser possível detetar nem as transições da série K, que não ocorrem nesta situação, nem as transições da série L, que se situam no mesmo intervalo de energia dos elementos leves atrás mencionados

Nas Tabelas 1 a 9 apresentam-se os resultados obtidos para os pigmentos de acordo com a sua cor. Para cada pigmento apresenta-se o seu número de identificação comercial e tipo de pigmento (A=artificial ou N=natural), a sua origem (nos casos em que é relevante e conhecida), a sua composição de acordo com o fabricante e os elementos identificados por EDXRF (usando-se o negrito para os elementos com picos mais intensos e o itálico para os elementos que não eram expectáveis com base na composição fornecida pelo fabricante).

Pigmentos brancos e pigmentos negros

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Branco de Cremnitz	46000	A	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Pb
Branco de titânio de rutilo	46200	A	TiO_2	Ti
Branco de zinco	46300	A	ZnO	Zn
Litopone	46100	A	60% ZnS + 40% BaSO_4	Zn , Ba

Tabela 1 – Pigmentos brancos

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Negro de manganês	47501	A	MnO_2	Mn
Negro de óxido de ferro 306	48420	A	Fe_3O_4	Fe
Negro de óxido de ferro 318	48400	A	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Fe , <i>Mn</i>

Tabela 2 – Pigmentos pretos

De uma forma geral, os pigmentos brancos e os pigmentos negros apresentam espectros em que apenas foram detetados os elementos expectáveis com base na informação do fabricante e nas condições analíticas (Tabelas 1 e 2). A única exceção é o negro de óxido

de ferro 318, que contém um composto de Mn (Figura 4). Provavelmente trata-se de uma pequena adição de negro de manganês destinada a tornar o pigmento mais opaco do que o negro de óxido de ferro 306.

O espectro do litopone (Figura 5) é muito interessante porque mostra que a intensidade relativa dos picos mais intensos do Zn e do Ba é muito diferente da que se poderia prever a partir da composição indicada para o pigmento (média da razão entre as respetivas áreas igual a 15,3). A situação resulta de no caso do Zn os picos serem da série K e no caso do Ba da série L, muito menos intensa do que aquela.

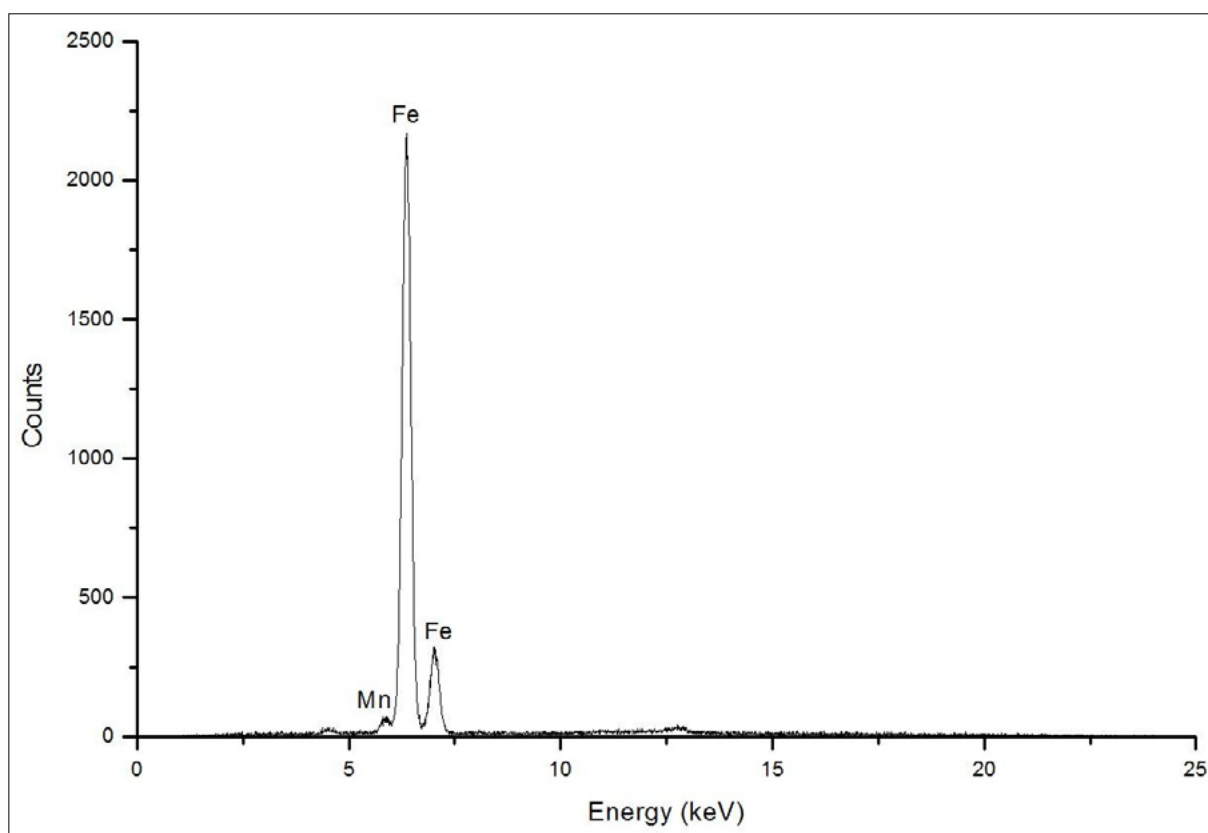


Figura 4 – Espectro do negro de óxido de ferro 318 (Kremer n.º identificação 48400).

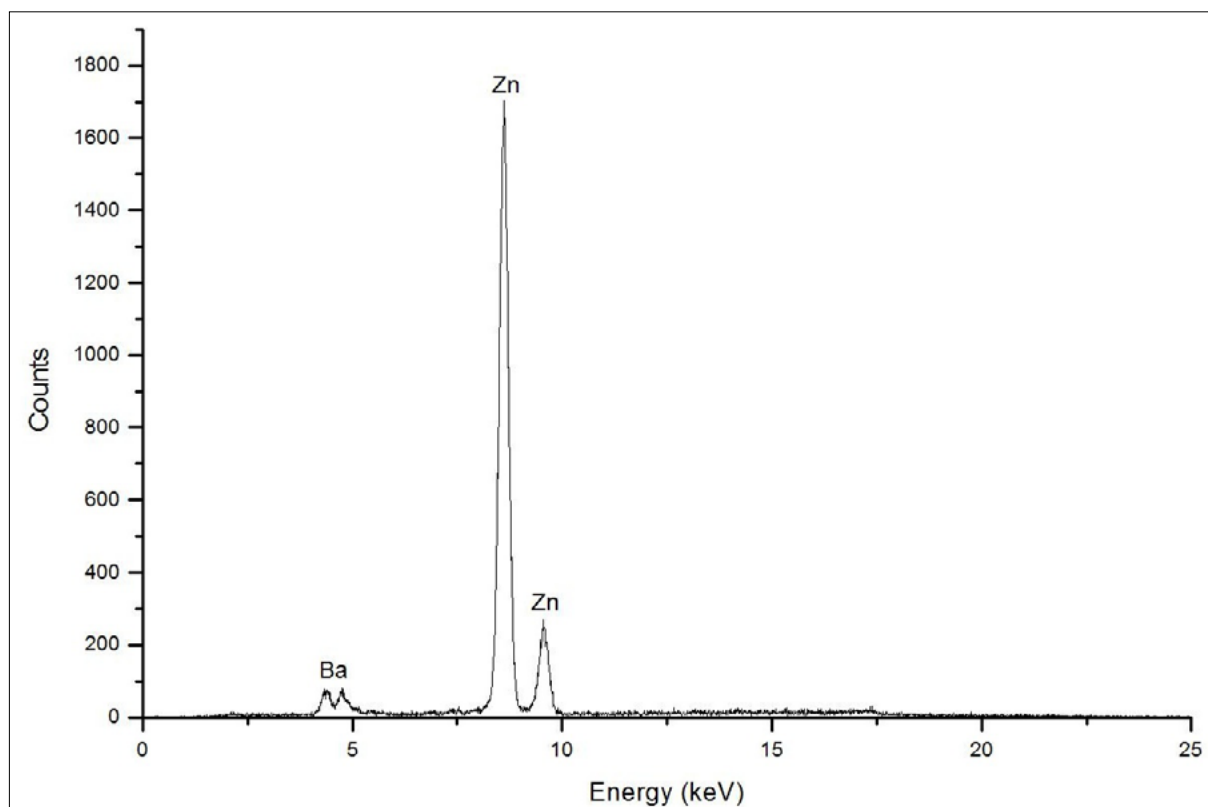


Figura 5 – Espectro do litopone (Kremer n.º identificação 46100).

Por outro lado, a comparação entre as intensidades relativas dos dois picos mais intensos do Ti e do Ba, respetivamente no branco de titânio e no litopone, mostra que são significativamente diferentes (quociente médio igual a 7,27 e 1,47, respetivamente), pelo que essa razão poderá ser usada para identificar o elemento nos casos em que a distinção entre o Ti e o Ba, como sucede frequentemente, é difícil de realizar devido à sobreposição dos picos dos dois elementos.

Pigmentos castanhos e pigmentos amarelos

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Origem	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
<i>Caput Mortuum</i>	48710	N	-	Fe_2O_3 : 75-82% + H_2O_3 ; MgO + Al_2O_3 ; TiO_2 + MgSO_4 + SiO_2	Fe
Castanho de óxido de ferro 655	48340	A	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	Fe, Mn
Ocre castanho	40231	N	Alemanha	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$	Fe, Ca, Mn
Ocre castanho de Elba	11650	N	Itália	Fe_2O_3	Fe
Ocre de corça	40241	N	Alemanha	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$	Fe, Ca, Mn
Ocre satin (Monte Amiata)	40260	N	Itália	Fe_2O_3	Fe, Ca
Siena natural, Monte Amiata	17050	N	Itália	Fe_2O_3 : 45-70% + Al_2O_3 : 3-7% + SiO_2 : 5-25% + SO_3 : 0-15% + Mn_2O_3 : 0-1.5% + H_2O : 15-20%	Fe
Siena queimada	40470	N	França	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	Fe
Siena queimada escura	40430	N	Itália	Fe_2O_3	Fe, Ca
Terra castanha de Otranto	11620	N	Itália	Fe_2O_3	Fe
Terra de Siena	40392	N	França	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	Fe
Terra de siena	40400	N	Itália	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fe, Ca
Terra de siena de Badia	40404	N	Itália	Fe_3O_4	Fe, Ca
Terra de siena italiana	40410	N	Itália	Fe_2O_3 : 45-70% + Al_2O_3 : 3-7% + SiO_2 : 5-25% + SO_3 : 0-15% + Mn_2O_3 : 0-1.5% + H_2O : 15-20%	Fe, Ca, Mn

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Origem	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Terra de sombra	40610	N	Chipre	Fe_3O_4	Fe, Ca, Mn
Terra de sombra	40611	N	Chipre	Fe_3O_4	Fe, Ca, Mn
Terra de sombra	40700	N	Itália	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	Fe, Ca, Mn

Tabela 3 – Pigmentos castanhos

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Origem	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Amarelo de Amberg	40280	N	Alemanha	Fe_2O_3	Fe, Ca, Cu
Amarelo de cádmio limão	21010	A	-	CdSZn (50-100%)	Zn, Cd
Amarelo de cobalto	43500	A	-	$2\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Co, K
Amarelo de chumbo e estanho	10100	A	-	Pb_2SnO_4	Pb
Amarelo de Nápoles de Paris	10130	A	-	$\text{Pb}(\text{SbSn})\text{O}_3$	Pb, Zn
Amarelo de óxido de ferro	40301	A	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_4$	Fe, Ca
Ocre amarelo de Burgundy	11573	N	França	Fe_2O_3	Fe
Ocre amarelo de Marrocos	116420	N	Marrocos	Fe_2O_3	Fe, Ca, Zn
Ocre Avana	40200	N	Itália	Fe_2O_3	Fe, Ca
Ocre dourado da Polónia	40195	N	Polónia	Fe_2O_3	Fe, Ca
Ocre dourado italiano	40220	N	Itália	Fe_2O_3	Fe, Ca
Ocre francês	40012	N	França	$\text{SiO}_2 + \text{AlO}_3 + \text{FeO}_3$	Fe
Ouropigmento, genuíno	10700	N	-	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_5$	As

Tabela 4 – Pigmentos amarelos

Os pigmentos castanhos são, na maioria, terras e a sua composição elementar é semelhante; também não se distinguem dos pigmentos amarelos com origem natural (Tabelas 3 e 4).

Em todos esses casos o Fe apresenta o pico mais intenso dos espectros dos pigmentos de origem natural (Figuras 6 e 7), tal como era esperado tendo em conta que a sua cor castanha ou amarela deriva principalmente de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro, nomeadamente a goetite e a hematite (HRADIL, [et al.], 2003). No entanto, o Mn e o Ca também foram detetados na maior parte desses pigmentos. Nas análises de pinturas, o Mn (devido a óxidos) é geralmente utilizado como indicador da sombra, mas nas amostras analisadas ele não se limita a tais pigmentos e surge também num grande número de pigmentos castanhos que, de acordo com o nome comercial, são descritos como ocre e sienas. Pelo contrário, o Mn não foi detetado nos pigmentos amarelos de origem natural, algo que se compreende tendo em conta a cor castanha de alguns óxidos de Mn. Nos quatro ocre ou sienas com origem em França, independentemente da cor, não se detetou Mn nem Ca.

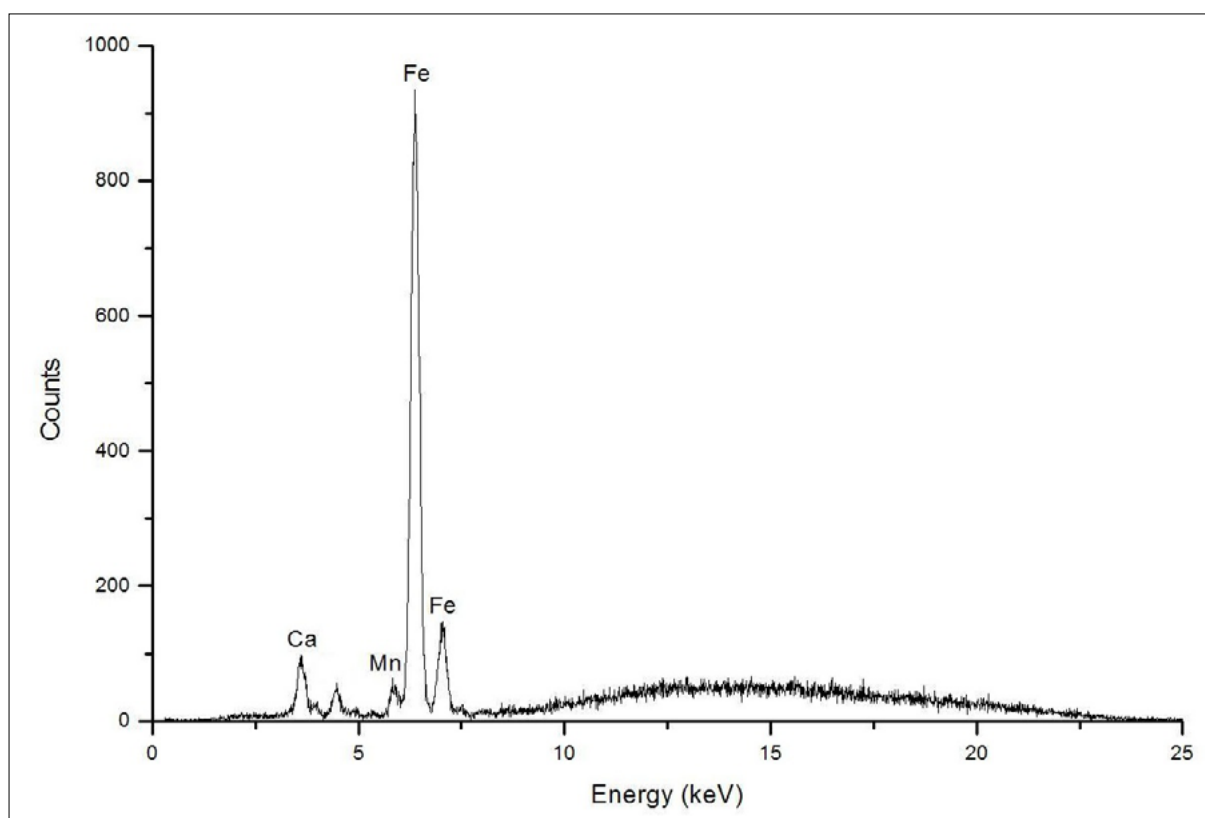


Figura 6 – Espectro da terra de sombra (Kremer n.º identificação 40700).

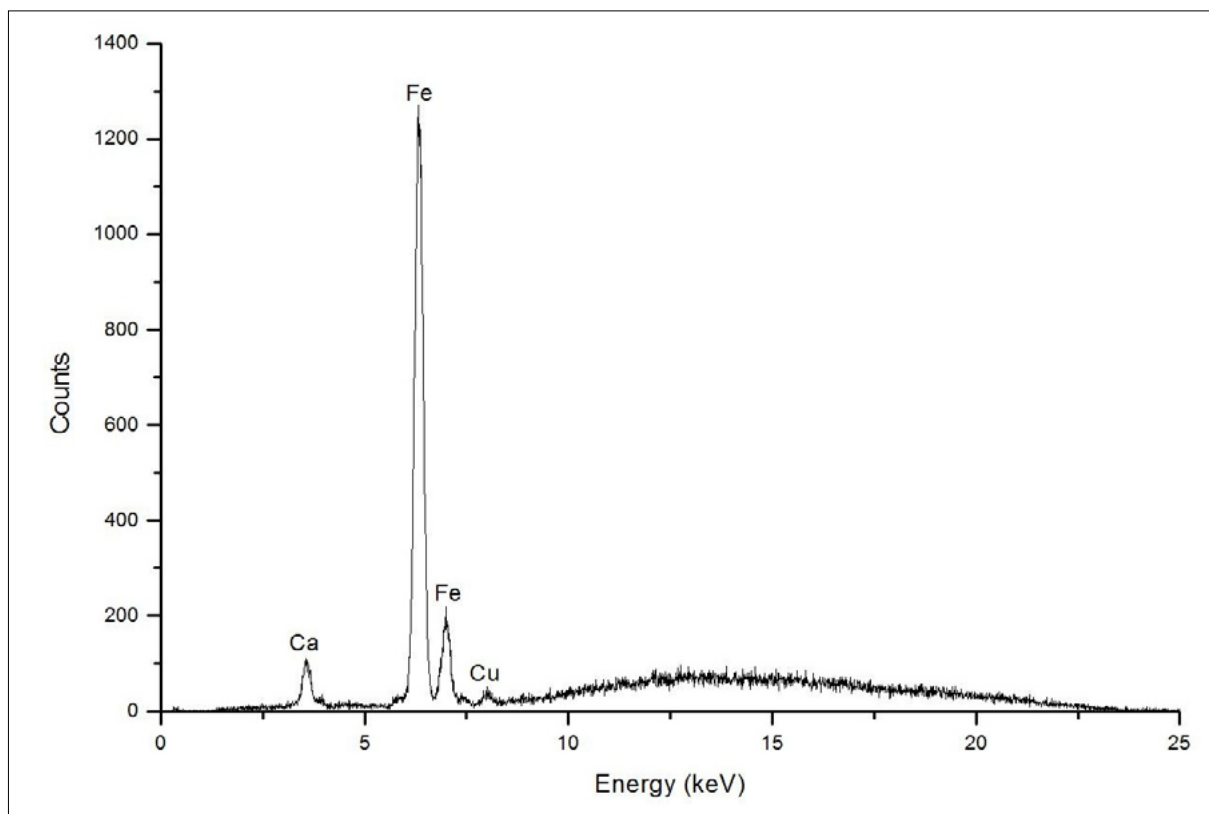


Figura 7 – Espectro do amarelo de Amberg (Kremer n.º identificação 40280).

Quanto ao Ca, ele deve corresponder sobretudo a gesso e a sua presença é suposto ser característica das terras italianas (HRADIL, [et al.], 2003). De facto, o Ca foi detetado na maior parte dos pigmentos analisados com origem em Itália, ainda que também tenha sido identificado em diversos pigmentos com outras origens.

Geralmente, supõe-se que os pigmentos de ferro artificiais têm mais pureza do que os equivalentes pigmentos naturais, sendo a presença de outros elementos, além do ferro, interpretada como indicadora de origem natural. No entanto, nas condições experimentais usadas, nos pigmentos de ferro com origem natural foi detetado Ca e Mn (provavelmente devidos a compostos adicionados com a intenção de melhorar a cor) e, pelo contrário, nalguns pigmentos naturais não se detetou nenhum outro elemento além do Fe. Estes resultados mostram, portanto, que a deteção ou não de outros elementos no caso dos pigmentos castanhos e amarelos de ferro não pode ser usada como critério para a distinção entre os de origem natural e os de origem artificial. Mostram também que, através da análise por EDXRF nas condições de rotina, não é possível distinguir entre a grande diversidade de pigmentos sugerida pelas designações comerciais, nem, sequer, entre os tipos mais gerais de ocre, sombra e siena, aliás, de acordo com outras observações (HELWIG, 2007).

Por outro lado, deve notar-se que não foi detetado Ti, um elemento que, na forma de óxido, é um constituinte não desprezável das terras (GRYGAR, [et al.], 2003) além disso muito importante para a deteção de pinturas falsas.

Quanto aos outros pigmentos, os espectros estão de acordo com o esperado, tendo em conta a fórmula fornecida pelo fabricante e as limitações do equipamento analítico, salvo no caso do amarelo de Nápoles de Paris em que foram observados intensos picos de Zn. De uma forma geral, a presença deste elemento poderia dever-se à mistura do pigmento com branco de zinco, algo que parece ser comum (WAINWRIGHT, [et al.], 1986), mas neste caso concreto, segundo a informação do fabricante, poderá antes resultar do uso de antimoniato de chumbo e zinco na preparação do pigmento. Por outro lado, é de referir que através da análise química um pigmento com a fórmula apresentada seria identificado como amarelo de chumbo, estanho e antimónio e não como amarelo de Nápoles, uma vez que é suposto este não conter estanho, mesmo no caso de ser preparado segundo o método de Paris (BERSCH, 1901: 150). Portanto, trata-se de mais um caso, tal como sucede com algumas terras, em que é evidente a diferença entre o nome comercial de um pigmento, por vezes não derivado da sua composição mas da sua cor, e a composição a que se chega através da análise química.

Pigmentos vermelhos e pigmentos laranjas

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Origem	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Cinábrio natural do monte Amiata	10610	N	Itália	HgS	Hg , Fe, Zn, Pb
Hematite	48651	N	-	Fe ₂ O ₃	Fe
Ocre vermelho de Burgundy	11575	N	França	Fe ₂ O ₃	Fe
Ocre vermelho de Marrocos	116430	N	Marrocos	Fe ₂ O ₃	Fe , Ca, Zn
Ocre vermelho escuro de Marrocos	116440	N	Marrocos	Fe ₂ O ₃	Fe
Ocre vermelho espanhol	11584	N	Espanha	Fe ₂ O ₃	Fe
Terra de Pozzuoli	41550	N	Itália	Fe ₂ O ₃	Fe , Ca
Vermelhão artificial	42000	A	-	HgS	Hg
Vermelho de cádmio	21121	A	-	CdS·CdSe	Se , Cd, Zn

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Origem	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Vermelho de óxido de ferro 110M, claro	48100	A	-	Fe ₂ O ₃	Fe
Vermelho de Pompeia	40440	N	Itália	Fe ₂ O ₃	Fe, Ca
Vermelho inglês	40545	N	Alemanha	Fe ₂ O ₃ + pó de calcário + CaCO ₃	Fe, Ca, Cu
Vermelho de Sartorius	40490	N	Itália	Fe ₂ O ₃	Fe
Vermelho tostado de óxido de ferro n.º 12	1675412	A	-	Fe ₂ O ₃	Fe
Vermelho veneziano	40510	N	Itália	Fe ₂ O ₃	Fe, Ca

Tabela 5 – Pigmentos vermelhos

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Origem	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Laranja de cádmio	21090	A	-	CdS + CdSe	Se, Cd, Zn
Laranja de óxido de ferro 960	48060	A	-	FeOOH+Fe ₂ O ₃	Fe
Realgar, genuíno	10800	N	-	As ₄ S ₄	As
Terra de Ercolano	41600	N	Itália	Fe ₂ O ₃	Fe, Ca

Tabela 6 – Pigmentos laranjas

Naturalmente, os ocre vermelhos (Tabela 5) têm composição semelhante aos ocre castanhos e aos ocre amarelos, quer devido à grande intensidade do pico do Fe, quer à deteção de outros elementos, como o Ca. No ocre vermelho de origem francesa apenas foi detetado o Fe, à semelhança do que aconteceu com os pigmentos já referidos com a mesma origem, mas no caso dos pigmentos com origem em Itália nem sempre foi detetado Ca entre os vermelhos. Num dos ocre vermelhos proveniente de Marrocos, tal como no ocre amarelo com a mesma origem, foi detetado Zn. Como não é previsível a mistura de pigmentos brancos, como o branco de zinco, com terras, em que os compostos de Fe já naturalmente estão diluídos com outros compostos, provavelmente trata-se de uma situação rara, já detetada

em algumas pinturas italianas do início do século XVI, em que um ocre, de origem contém compostos de Zn (LANDAU, 2000).

De forma inesperada, o Zn foi também identificado no cinábrio (Figura 8) e no vermelho de cádmio. Portanto, convém ter-se presente que a deteção de Zn numa pintura numa zona de cor amarela ou vermelha não significa a existência de uma mistura com branco de zinco e, atendendo à cronologia deste (usado a partir do século XIX), numa pintura antiga não implica a existência de repintes ou mesmo a existência de falsificação, como se poderia concluir numa análise menos cuidada.

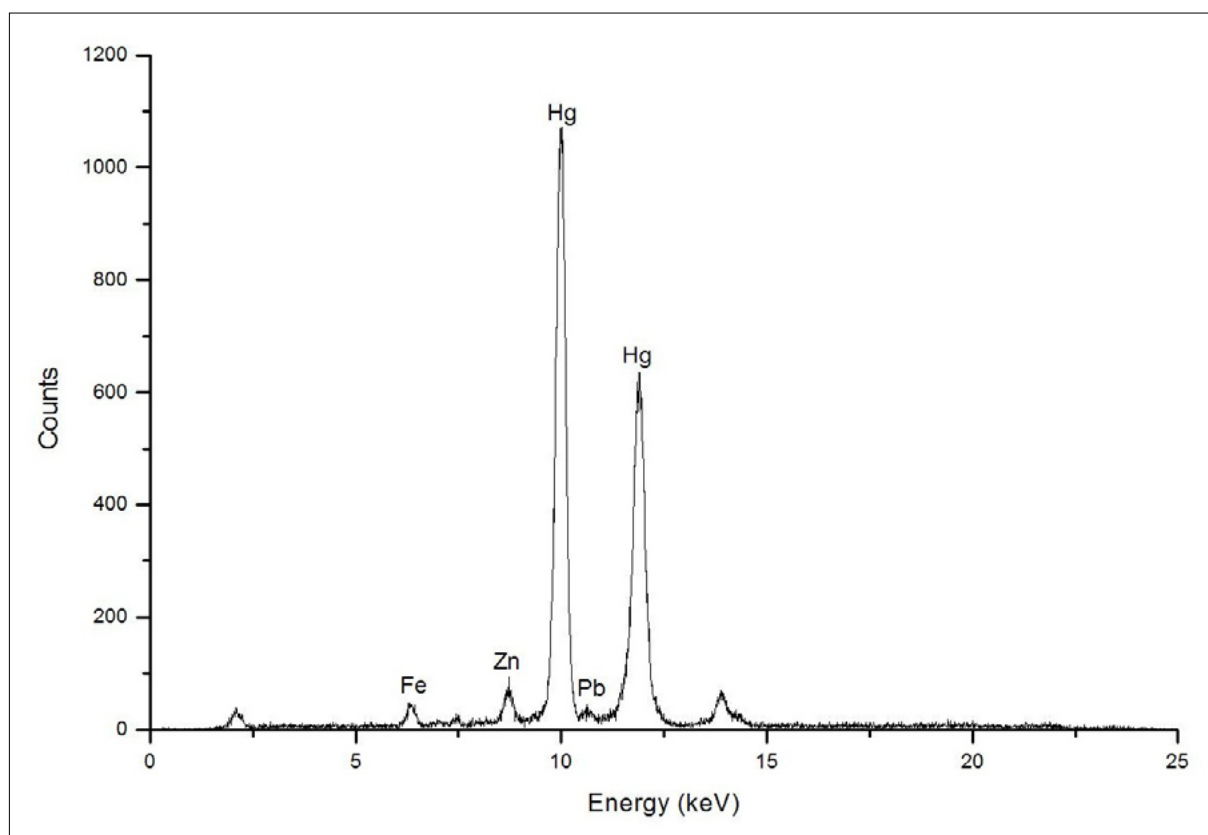


Figura 8 – Espectro do cinábrio (Kremer n.º identificação 10610).

Os outros pigmentos vermelhos também proporcionaram surpresas devido aos diversos elementos que não constam da fórmula atribuída, como sucede no caso do cinábrio (Figura 8).

No caso do vermelho e do laranja de cádmio, as fórmulas (Tabelas 5 e 6) sugeriam que o pico do Cd fosse mais intenso do que o do Se, contrariamente ao que se verificou (Figura 9). Quanto à deteção de Zn nos dois casos, está de acordo com o que é habitual e resulta da substituição parcial na estrutura cristalina do Se pelo Zn, em parte devido à sua semelhança química (FIEDLER, BAYARD, 1986) Para os restantes pigmentos laranjas os resultados estão de acordo com a fórmula ou, no caso da terra de Ercolano, com o que é comum nas terras.

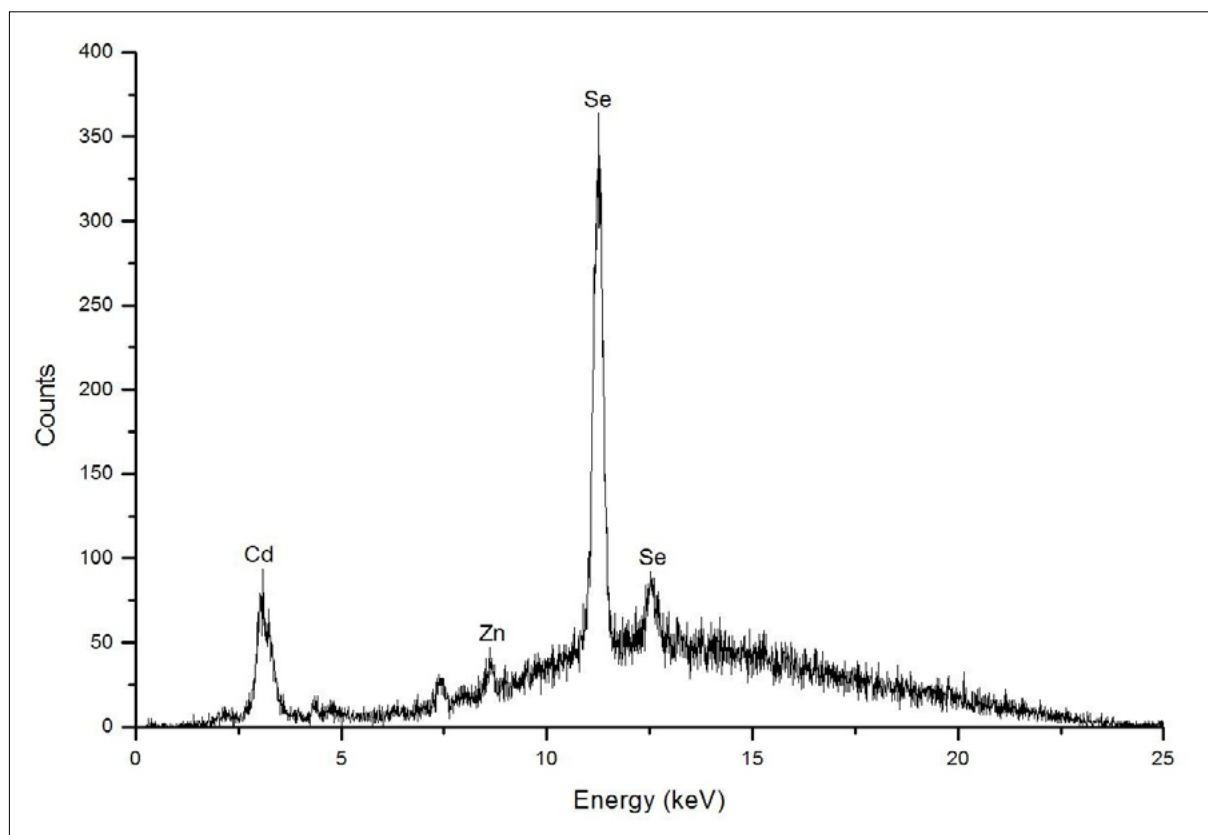


Figura 9 – Espectro do laranja de cádmio (Kremer n.º identificação 21090).

Pigmentos verdes, pigmentos azuis e pigmentos violetas

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Origem	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Malaquite natural	10300	N	-	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu
Terra verde da Bavária	11100	N	Alemanha	Silicatos de Fe, Ca, Mg, K e Al	Fe, Ca, Mn
Terra verde da Boémia	40810	N	República Checa	Silicatos de Fe, Ca, Mg, K e Al	Fe, K
Terra verde da Rússia	11111	N	Rússia	Mineral verde natural	Fe, Ca
Terra verde de Verona	40821	N	Itália	Silicatos de Fe, Ca, Mg, K e Al	Fe, Ca, Mn
Terra verde de Verona, padrão	11000	N	Itália	Silicatos de Fe, Ca, Mg, K e Al	Fe, Ca, Mn
Verde de cádmio	44500	A	-	BaSO_4 (40%) + $\text{CdS} \cdot \text{ZnSO}_4$ (59%) + $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$ (1%)	Zn, Cd, Ba, Cu, Cr, Sr
Verde de cobalto	44100	A	-	CoTiO_3	Ni, Ti, Co, Zn, Cr
Verde de óxido de crómio	44200	A	-	Cr_2O_3	Cr
Verde permanente	44280	A	-	$\text{CaCO}_3 + \text{CoAl}_2\text{O}_4 + \text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8 + \text{ZnS} + \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_{32}\text{HCl}_{15}\text{N}_8\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	Ca, Cr, Co, Cu, Ti
Viridiano	44250	A	-	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 94-96% + B_2O_3 : 4-6%	Cr

Tabela 7 – Pigmentos verdes

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Azul cerúleo de cobalto	45730	A	$\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$	Co, Cr, Zn
Azul de cobalto escuro	45700	A	$(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$	Co, Zn
Azul da Prússia	45202	A	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3]$	Fe
Azurite natural	10210	N	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu, Fe
Esmalte	10000	A	Silicato de Co e K	Co

Tabela 8 – Pigmentos azuis

Pigmento	N.º de identificação	Tipo	Composição segundo o fabricante	Elementos identificados por EDXRF
Violeta de cobalto	45820	A	CoNH_4PO_4	Co
Violeta de manganês	45350	A	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Mn

Tabela 9 – Pigmentos violeta

Salvo uma exceção, os elementos detetados nos pigmentos verdes, nos pigmentos azuis e nos pigmentos violetas estão de acordo com o que era esperado quer com base na fórmula atribuída, quer no que se pode esperar em materiais naturalmente heterogéneos (Tabelas 7-9). Estão nesta última situação as terras verdes onde, juntamente com o Fe — que, naturalmente, é o principal elemento devido aos minerais de ferro, como a celadonite (também na origem do K) e a glauconite, responsáveis pela cor — surgem outros elementos que, como se viu atrás, também foram detetados nas terras com outras cores. Entre estes conta-se o Mn que, assim, mais uma vez se revela como um elemento que, ao contrário que é habitual, não pode ser usado como sinónimo de sombra.

O verde de cobalto (Figura 10) é a exceção, pois apresenta como principal elemento o Ni, que era suposto não fazer parte da composição. Ainda que esse elemento possa ser uma impureza dos minérios de Co, não é este o caso, dado a sua intensidade. A explicação residirá antes, bem como a do Zn, no uso para o verde de cobalto de $\text{NiCo}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{TiO}_4$ em vez do composto anunciado (EASTAUGH, [et al.], 2004: 114).

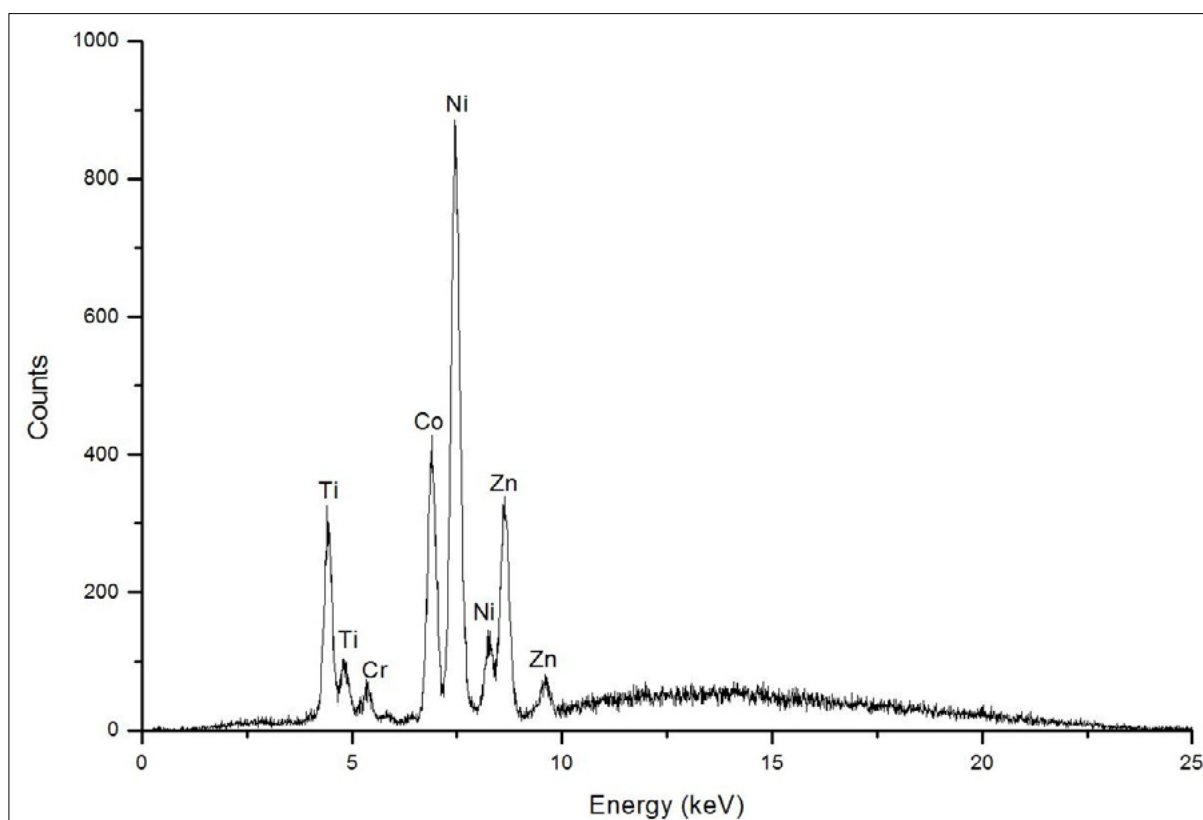


Figura 10 – Espectro do verde de cobalto (Kremer n.º identificação 44100).

No caso do azul de cobalto, os elementos detetados estão de acordo com a fórmula fornecida, mas esta não é a fórmula atribuída a este pigmento ($\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e provavelmente na análise

de uma amostra desconhecida deste material, não obstante a sua cor escura, o espectro seria interpretado como devido a uma mistura de azul de cobalto com branco de zinco.

As Figuras 11 e 12 apresentam dois exemplos de espectros de pigmentos Azuis e violeta, respetivamente.

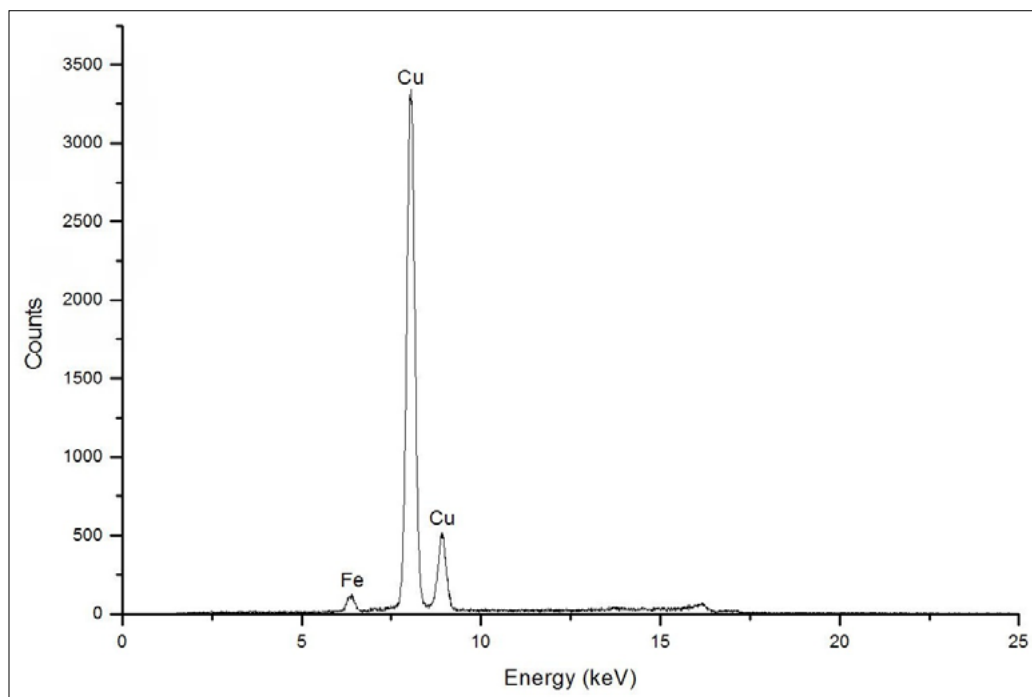


Figura 11 – Espectro da azurite natural (Kremer n.º identificação 10210).

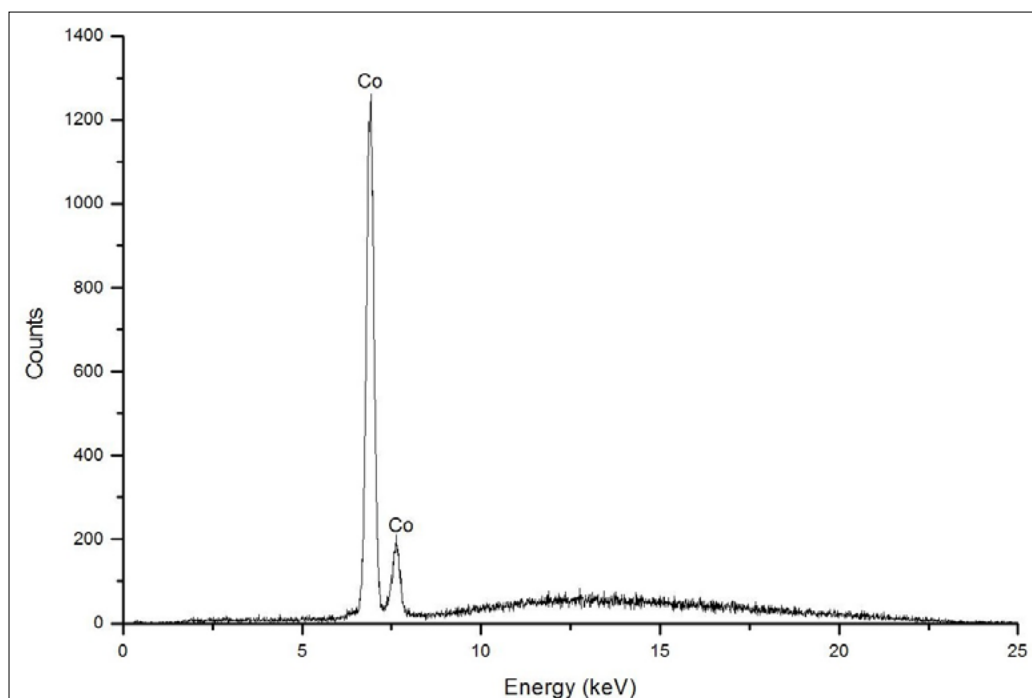


Figura 12 – Espectro do violeta de cobalto (Kremer n.º identificação 45820).

Conclusão

Os espectros de EDXRF aqui apresentados, de uma forma simples, para um conjunto de 74 pigmentos preparados pela Kremer Pigmente GmbH & Co, obtidos com equipamento comum, tal como é habitual em análises de rotina realizadas nos laboratórios e *ateliers* de conservação, põem em evidência diversos problemas colocados pela interpretação dos espectros e, conseqüentemente, a dificuldade da identificação de pigmentos através deste método e equipamento.

De facto, encontram-se neste conjunto numerosos exemplos de pigmentos diferentes que apresentam os mesmos picos nos espectros; pigmentos (46 %) que originam picos que não são previsíveis a partir da fórmula atribuída aos mesmos; ou pigmentos que não apresentam picos de elementos que seriam expectáveis, mesmo considerando as limitações dos equipamentos do tipo daquele que foi utilizado. Portanto, são aqui apresentados diversos casos de pigmentos que não se distinguem através dos elementos detetados, ainda que tenham cores diferentes, ou pigmentos que, numa situação real de análise de uma pintura, provavelmente seriam mal identificados. Além disso, foram encontrados diversos casos em que as designações comerciais ou as informações fornecidas pelos fabricantes não são compatíveis, pelo menos completamente, com os resultados analíticos — um problema que é especialmente importante quando se confronta a informação documental existente sobre os materiais supostamente utilizados numa obra e os materiais identificados por análise dessa mesma obra.

Espera-se que o conjunto de espectros aqui disponibilizados tenha interesse imediato para os conservadores, não só aqueles que estão diretamente envolvidos nas análises, mas, sobretudo, os que apenas estão envolvidos na interpretação dos espectros. Porém, o que aqui se apresenta dá conta dos resultados obtidos na parte inicial de um trabalho em curso e, por isso, além da consideração de situações mais complexas — como as das misturas de pigmentos e a sobreposição de camadas de diferentes pigmentos —, será ainda necessário explorar de forma mais detalhada e profunda os espectros agora divulgados, nomeadamente através da consideração das intensidades relativas dos picos quer do mesmo elemento quer de diferentes elementos. Esse desenvolvimento é indispensável para que se possam minimizar alguns dos problemas que a apresentação aqui realizada pôs em evidência.

Agradecimentos

Sandra Saraiva agradece à FCT pela atribuição da bolsa de estudo (SFRH/BD/70969/2010) e à Kremer Pigmente GmbH & Co. pela oferta dos pigmentos usados neste estudo.

Referências

- BERSCH, J. – *The manufacture of mineral and lake pigments containing directions for the manufacture of all artificial artists' and painters' colours, enamel colours, soot and metallic pigments*. London, Scott, Greenwood, 1901.
- BONIZZONI, L.; [et al.] – A critical analysis of the application of EDXRF spectrometry on complex stratigraphies. *X-Ray Spectrometry* 40 (2011), pp. 247-253.
- CESAREO, R.; [et al.] – Giotto in the Chapel of the Scrovegni: EDXRF analysis of the golden haloes with portable equipment. *X-Ray Spectrometry* 33 (2004), pp. 289-293.
- CHIARI, G.; SCOTT, D. – Pigment analysis: potentialities and problems. *Periodico di Mineralogia* 73 (2004), pp. 227-237.
- CLARK, R. J. H. – Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *C. R. Chimie* 5 (2002), pp. 7-20.
- CRUZ, A.J. – Para que serve à história da arte a identificação dos pigmentos utilizados numa pintura? *ARTIS – Revista do Instituto de História da Arte da Faculdade de Letras de Lisboa* 5 (2006), pp. 445-462.
- DOMÉNECH CARBÓ, M. T.; YUSÁ MARCO, D. J. – *Aproximación al análisis instrumental de pigmentos procedentes de obras de arte*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, 2010.
- EASTAUGH, N.; [et al.] – *The Pigment Compendium. A dictionary of historical pigments*, Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- FIEDLER, I.; BAYARD, M. A. – Cadmium yellows, oranges, and reds. In Robert L. Feller (ed.), *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics. Volume 1*, Washington, National Gallery of Art, 1986, pp. 65-108.
- GIGANTE, G. E.; [et al.] – Areas and limits of employment of portable EDXRF equipment for *in situ* investigations. *ArchéoSciences* 29 (2005), pp. 51-59.
- GRYGAR, T.; [et al.] – Analysis of earthy pigments in grounds of Baroque paintings. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (8), (2003) pp. 1154-1160.
- HELWIG, K. – Iron oxide pigments (natural and synthetic). In Barbara H. Berrie (ed.), *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics. Volume 4*, Washington - London, National Gallery of Art - Archetype Publications, 2007, pp. 39-109.
- HRADIL, D.; [et al.] – Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22 (5), (2003), pp. 223-236.
- HOCHLEITNER, B.; [et al.] – Historical pigments: a collection analyzed with X-ray fluorescence analysis in order to create a database. *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003), pp. 641-649.
- KALLITHRAKAS-KONTOS, N.; MARAVELAKI-KALAITZAKI, P. – EDXRF as an analytical tool in art: Case studies from pigment identification and treatment assessment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 262 (3), (2004), pp. 713-719.

LANDAU, A.; [et al.] - Identification d'une terre riche en zinc dans les oeuvres tardives du Pérugin. In Jacques Groupy, Jean-Pierre Mohen (ed.), *Art et Chimie, la Couleur*, Paris, CNRS Editions, (2000), p. 197.

MOIOLI, P.; SECCARONI, C. - Analysis of art objects using a portable X-ray fluorescence spectrometer. *X-Ray Spectrometry* 29 (2000), pp. 48-52.

RINALD, S.; FALCUCCI, C. - Historical and scientific identification of an early XXth century artist pigments' collection. *Journal of the International Colour Association* 8 (2012), pp. 76-86.

SECCARONI, C.; MOIOLI, P. - *Fluorescenza X. Prontuario per l'Analisi XRF Portatile Applicata a Superfici Policrome*, 2.^a ed., Firenze, Nardini Editore, 2004.

WAINWRIGHT, I. [et al.] - Lead antimoniate yellow. In Robert L. Feller (ed.), *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics. Volume 1*, Washington, National Gallery of Art, 1986, pp. 219-254.

Currículo dos autores

Sandra Saraiva: Licenciada em Química em 2007 e Mestre em Química em 2008 pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). Atualmente, é doutoranda em Conservação de Bens Culturais na Universidade Católica Portuguesa (UCP), em colaboração com o Centro de Investigação em Ciência e Tecnologia das Artes (CITAR) da UCP.

Contacto: SANDRAISABELSARAIVA@GMAIL.COM.

António João Cruz: Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia de Tomar, Instituto Politécnico de Tomar; Colaborador do CITAR, Escola das Artes, UCP; Membro do Laboratório Hércules, Universidade de Évora.

Contacto: AJCCRUZ@GMAIL.COM.

Ana Calvo: Doutora em Belas Artes pela Universidad Politécnica de Valencia no programa de Conservação de Património. Licenciada em Historia da Arte e especialista em Conservação e Restauro de Pintura (ESCRBC de Madrid). Atualmente é profesora em Conservação e Restauro do Patrimonio Cultural, Mestrado e Doutoramento, na Facultad de Bellas Artes da Universidad Complutense de Madrid; e membro dos grupos de investigação TDCRP (UCM) e CITAR (UCP).

Contacto: ANCALVO@ART.UCM.ES.