Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra

Lídia Catarino [1] e Francisco P.S.C. Gil [2]

Resumo: Desde a Antiguidade, o Homem tem usado várias fontes animais, vegetais e minerais para obter as substâncias necessárias para colorir diversos objectos.
Do vasto conjunto de pigmentos usados, muitos dizem respeito a matérias-primas minerais, em que o único processamento tecnológico envolvido é a moagem; outros resultam de processamentos mais elaborados, a partir de compostos existentes na natureza.
Neste trabalho apresentam-se diversos materiais usados ao longo dos tempos como constituintes dos suportes e de pigmentos, nomeadamente as argilas, as terras, os ocres, os pigmentos à base de metais pesados e alguns pigmentos sintéticos.
Este estudo é feito a partir do caso concreto dos revestimentos de edifícios de habitação do Centro Histórico de Coimbra, com o intuito de caracterizar os materiais usados ao longo do seu tempo de vida, de modo a proceder-se a uma reabilitação adequada. A análise dos materiais foi executada através das técnicas de Difracção de raios-X e de Fluorescência de raios-X. Os materiais encontrados nos edifícios antigos seguem uma lógica bem identificada, com revestimentos à base de argamassas e pinturas de cal, brancas ou coloridas. As cores encontradas são predominantemente o branco e o amarelo, havendo muitos casos de vermelho ou rosa e alguns casos de azul. Os materiais encontrados nos revestimentos responsáveis pela cor são a hematite, para os vermelhos ou rosas, o ocre amarelo (argila com goethite) para os amarelos, e a lazurite (azul ultramarino) para os azuis.

Palavras-chave: Cor, Pigmentos, Revestimentos, Pinturas de cal

Abstract: Since ancient times, man has used various animal, vegetable and mineral sources to obtain the necessary substances for colouring different objects.
Many of the pigments used are related to mineral raw materials for which the single technological process involved is grinding. Some other pigments can result of more elaborate processes from nature compounds.
This paper presents different materials used throughout the ages as constituents of pigments and supporting materials, including clays, earths, ochre, pigments based on heavy metals and synthetic pigments.
This study is based on the coatings of buildings of the Historic Centre of Coimbra, in order to characterize the materials used throughout their lifetime, and make a building rehabilitation. The analysis of the materials was made with the techniques of X-ray Diffraction and X-ray Fluorescence. The materials found in the older coatings follow a well-identified logic, based on lime stucco and lime paints. The predominant colours were white and yellow, with many cases of red or pink and some cases of blue. The materials responsible for the colour are hematite for red or rose, yellow ochre (clay with goethite) for yellow and lazurite (ultramarine blue) for blue.

Keywords: Colour, Pigment, Coatings, Lime wash

[1]CGEO, Departamento de Ciências da Terra FCTUC, Largo Marquês de Pombal, Universidade de Coimbra, 3000-272 Coimbra, Portugal. E-mail: lidiagil@dct.uc.pt
[2] CEMDRX, Departamento de Física FCTUC, Rua Larga, Universidade de Coimbra, 3004-516 Coimbra, Portugal. E-mail: fgil@fis.uc.pt

1. Introdução

Desde a Antiguidade, o Homem tem usado várias fontes animais, vegetais e minerais para obter as substâncias necessárias para colorir diversos objectos. A cor pode ser considerada como uma percepção sensorial ou como um fenómeno físico, mas está sempre relacionada com a composição química e estrutural do material em causa (Hradila *et al.* 2003).

Do vasto conjunto de pigmentos usados, muitos dizem respeito a matérias-primas minerais em que o único processamento tecnológico envolvido é um pré-tratamento mecânico e separação, que não afecta a composição fásica, como por exemplo a moagem; outros são manufacturados (sintéticos) por reacções químicas, a partir de compostos existentes na natureza, sendo o produto final substancialmente diferente da matéria-prima (Hradila *et al.* 2003).

No presente trabalho iremos usar como referências base "Painting Materials – A short encyclopedia" (Gettens e Stout 1966), "Artists' Pigments – c. 1600-1835" (Harley 2001), "Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics" (volumes 1 a 4; Feller e Roy 1986, Fitzhugh 1997, Roy e Feller 1997, Feller 2007), "Pigments through the Ages" (Douma 2008), salvo diferente indicação.

2. Caso de estudo do Centro Histórico de Coimbra

Como aplicação de um caso de estudo de pigmentos, apresentam-se os revestimentos exteriores dos panos de edifícios de habitação do Centro Histórico da cidade de Coimbra (CHC), em Portugal.

Os edifícios habitacionais estudados do CHC foram construídos após o século XVI, sendo na sua maioria dos séculos XVIII e XIX, com intervenções de melhoramento até ao presente.

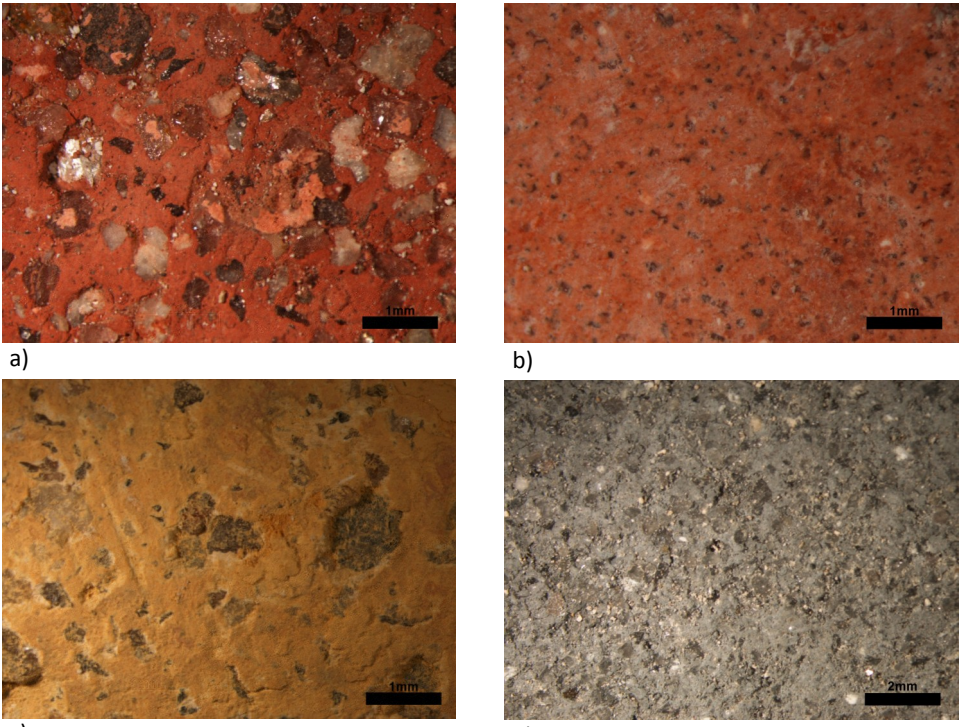
Uma marca importante da cidade é reflectida na sua imagem através dos seus sucessivos planos de cor e nos materiais usados nos revestimentos exteriores. É, assim, importante caracterizar materiais e pigmentos que foram sendo aplicados, por vezes em sucessivas camadas, até aos dias de hoje.

No que diz respeito às camadas coloridas (barramentos e pinturas de cal) foi possível identificar as cores mais representativas do grupo de amostras estudadas.

A análise efectuada às argamassas de revestimento coloridas, também designadas por barramentos, revelou a existência de cal com areia fina a média, consistindo essencialmente em partículas de quartzo, feldspato, mica e algumas de rocha. Estes constituintes minerais modificam a textura superficial do acabamento de cal, introduzindo também heterogeneidades na cor global.

A cal constitui o elemento principal, de cor branca, à qual é adicionado um pigmento para lhe atribuir uma outra tonalidade, variando as quantidades em função da intensidade de cor pretendida. Dado que os pigmentos não são solúveis em água, soluto da cal, é vulgar encontrar acumulações de pigmento que não sofreu uma boa dispersão, quer nas pinturas de cal, quer nos barramentos.

Embora algumas camadas de argamassa tenham pouca consistência, a maioria dos barramentos de cal coloridos desagregam-se dificilmente. São camadas de alguns milímetros de espessura (Figura 1), que apresentam a grande vantagem de manter as suas características visuais ao longo do tempo, devido a terem uma espessura muito superior a uma camada superficial de pintura. Actualmente este tipo de revestimento não é muito vulgar, pelo que deve ter correspondido a um período de tempo definido, pois aparecem invariavelmente cobertos por várias camadas de pintura, seja cal, sejam outros materiais modernos.



a) b) c) d)

Figura 1. Barramentos: a) vermelho com areia de granulometria média, b) rosa com areia de granulometria fina, c) amarelo, d) cinzento.

Figure 1. *Lime renders: a) red with medium sand, b) pink with fine sand, c) yellow, d) grey.*

Os barramentos encontrados apresentam cores variadas como branco, amarelo, vermelho ou rosa, azul e cinzento (Figura 1). As pinturas de cal apresentam as mesmas cores (Figura 2), às quais é acrescentado muito raramente o verde. Geralmente, o branco é apenas uma camada de cal aplicada sem adição de pigmentos, aditivos ou areia, sobre o reboco fino ou directamente sobre a camada de pintura anterior. As pinturas de cal coloridas, podem estar imediatamente a seguir à argamassa interior ou sobrepostas a outros acabamentos anteriores (Figura 2), e apresentam-se finas, permitindo frequentemente identificar o sentido em que a pintura foi executada.

Do conjunto de amostras analisado do CHC, embora o branco corresponda a um maior número de revestimentos superficiais, o amarelo e o rosa são as cores que se lhe seguem. É de referir que na cidade de Coimbra a cor amarela e rosa nas fachadas dos edifícios de século XX podem ser entendidas como um indicador social, correspondendo geralmente o amarelo a elementos da sociedade de classe média e os tons rosa e avermelhados a pessoas com um estatuto social mais elevado (depoimento oral, Alexandre Tavares, Janeiro 2014).

As cores superficiais dos edifícios foram evoluindo ao longo dos tempos, com a predominância de branco, existindo frequentemente sobreposições que variam geralmente entre 3

e 4 camadas coloridas, mas que podem atingir o valor de 8 camadas.

Os revestimentos recentes, a partir da segunda metade do século XX, mostram a presença de materiais modernos como cimento e uma maior variedade de cores, incluindo alguns vermelhos e amarelos em tinta plástica, materiais incompatíveis com paredes antigas.

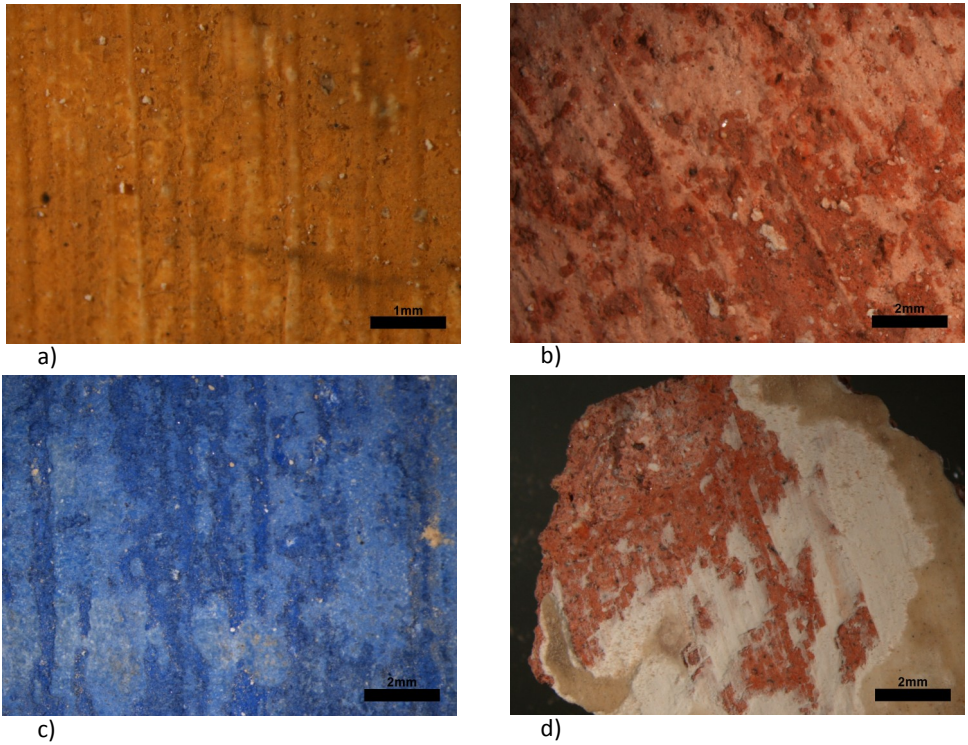


Figura 2. Pinturas de cal encontradas no CHC: a) amarelo ocre, b) vermelho e rosa, c) azul e d) branco (neste caso aplicada sobre um barramento fino rosa).

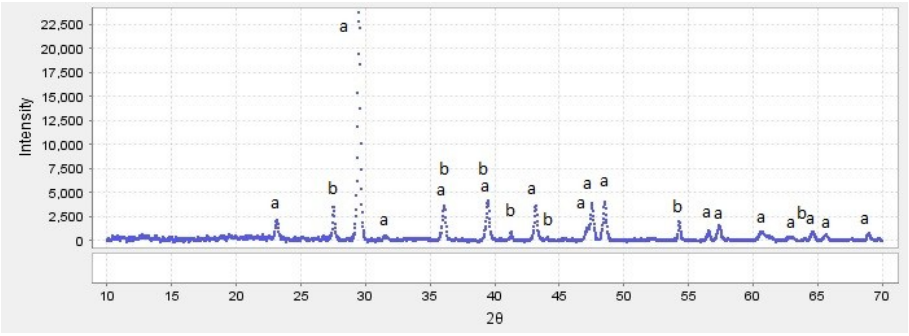
Figure 2. *Lime paint from CHC: a) yellow ochre, b) red and pink, c) blue, d) white (upon a pink lime render).*

3. Métodos experimentais de análise

O estudo da caracterização dos materiais usados na coloração dos edifícios escolhidos teve como base a avaliação da composição mineralógica e química dos pigmentos. A composição mineralógica foi efectuada por Difracção de raios-X (XRD) com o equipamento Enraf-Norius com um detector INEL120, utilizando radiação de cobre, e a composição elementar foi determinada por Fluorescência de raios-X (XRF), com o equipamento HSfinder Hitachi SEA6000VX, com ampola de raios-X com alvo de W e detector de silício de cátodo múltiplo.

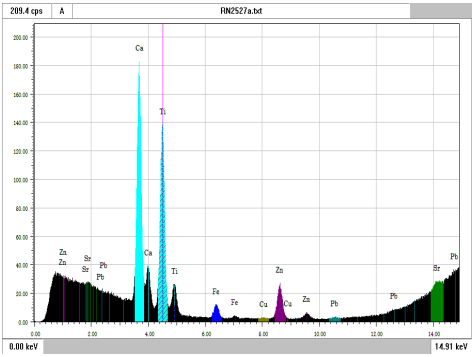
4. Revestimentos antigos

Tomando como ponto de partida o pigmento branco utilizado quer em barramento quer em pintura, observamos que este apresenta na sua composição essencialmente calcite (XRD), proveniente da carbonatação da cal. A camada apresentada na Figura 3, por ser uma das mais superficiais, também contém dióxido de titânio (rutilo), revelando pelo menos uma intervenção de melhoramento no século XX. O elemento químico preponderante é o cálcio (XRF), corroborando a constituição mineralógica. Os restantes elementos presentes são atribuídos a contaminantes residuais existentes na tinta.



a)

b)



c)

Figura 3. Pintura branca da amostra RN2527: a) difractograma da amostra: a – calcite, b – rutilo; b) imagem da superfície analisada; c) espectro de XRF evidenciando Ca, Ti, Zn, Fe, Sr, Cu e Pb (não se apresentam os elementos de baixa massa atómica).

Figure 3. *White lime paint from sample RN2527: a) powder diffractogram: a – calcite, b – rutile; b) sample surface; c) XRF spectrum with Ca, Ti, Zn, Fe, Sr, Cu and Pb (without low mass elements).*

No caso dos barramentos vermelhos (Figura 4) e rosa, bem como nas pinturas de cal das mesmas tonalidades, continua a ser evidente a presença da calcite (XRD) e do elemento cálcio (XRF) devido ao substrato a que foi adicionado o pigmento (cal), mas são de destacar a

presença de hematite (Fe_2O_3) (XRD) e do elemento Fe em elevada quantidade (XRF). A presença de quartzo neste barramento vermelho é facilmente explicada pelas areias que fazem parte do barramento. No espectro de XRF estão ainda presentes outros elementos em quantidades minoritárias, possivelmente devido a componentes residuais.

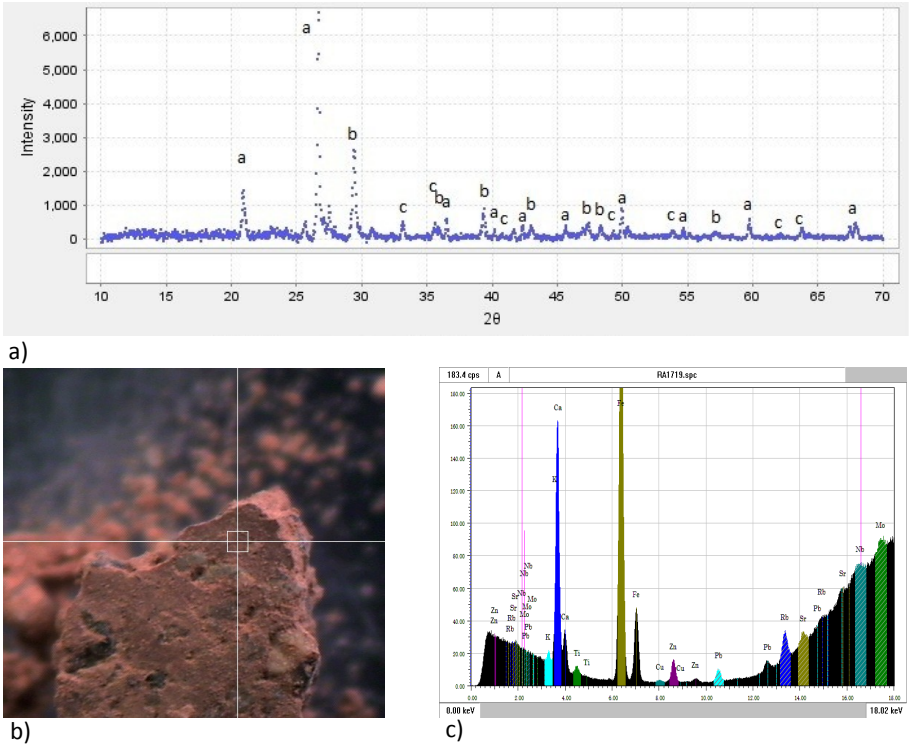


Figura 4. Barramento vermelho da amostra RA1719: a) difractograma da amostra: a – quartzo, b – calcite, c – hematite; b) imagem da amostra analisada; c) espectro de XRF contendo Fe, Ca, Zn, Rb, K, Ti, Pb, Sr e Cu (não se apresentam os elementos de baixa massa atómica).

Figure 4. *Red lime render from sample RA1719: a) powder diffractogram: a – quartz, b – calcite, c – hematite; b) sample surface; c) XRF spectrum with Fe, Ca, Zn, Rb, K, Ti, Pb, Sr and Cu (without low mass elements).*

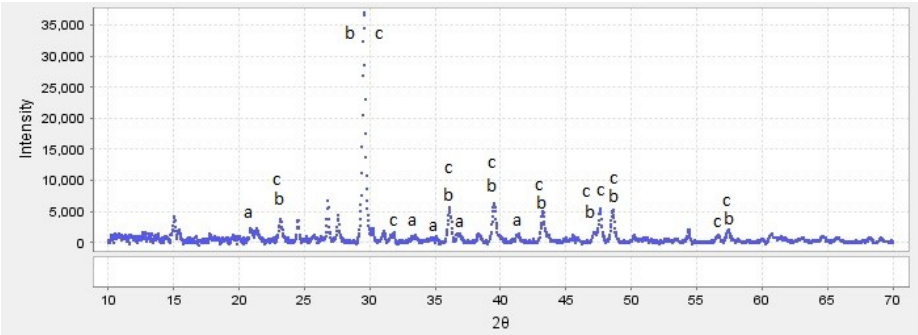
A hematite (Fe_2O_3) é um óxido de ferro natural que pode ocorrer nos três principais tipos de rochas (ígneas, sedimentares e metamórficas), sendo frequente em sedimentos que tomam a cor avermelhada. Este mineral de ferro pode ter cores diversas, desde preta, cinzenta de aço a vermelha acastanhada; quando reduzido a pó apresenta cor vermelha ferruginosa. Em contraste com a goethite, a hematite foi produzida artificialmente pelo menos desde a Idade Média, a partir da calcinação de sulfato ferroso.

Durante o século XIX, com o grande desenvolvimento da indústria química, foram introduzidos na pintura os óxidos de ferro sintéticos, não tendo o natural sido completamente

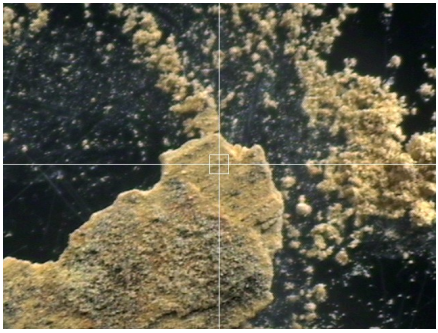
substituído por estes. A distinção da origem dos dois pigmentos é difícil de concretizar, mas a indicação da proveniência pode relacionar-se com a sua composição mineralógica, dimensão das partículas e cristalinidade (Hradila *et al.* 2003). Estudos experimentais realizados com Particle-induced X-ray Emission (PIXE) e difracção de raios-X (XRD) em pinturas murais de um palácio Egípcio revelaram que é possível a distinção de ambos os pigmentos (Uda *et al*. 2000).

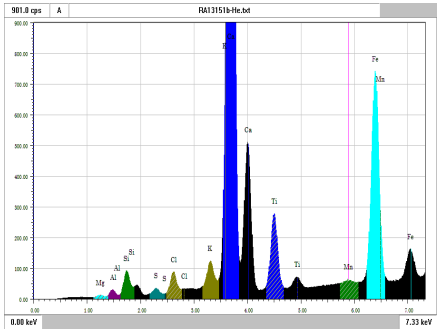
Não foi até ao momento possível identificar se a hematite utilizada nos pigmentos do CHC correspondia a um mineral que sofreu moagem ou a uma produção artificial a partir de ocre amarelo, ou ainda calcinação de sulfato ferroso. No entanto, o facto de não terem sido identificados minerais de argila por XRD indicia que deve corresponder ao mineral hematite e não a um ocre vermelho.

As pinturas amarelas (Figura 5), assim como os barramentos da mesma cor, apresentam na sua constituição goethite, calcite e dolomite (XRD). Enquanto a goethite (FeO(OH)) é um dos constituintes principais do ocre amarelo, a calcite e a dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) surgem devido à cal utilizada como suporte do pigmento, que neste caso seria uma cal magnesiana, vulgar-



a)





b) c)

Figura 5. Pintura de cal amarela da amostra RA1315: a) difractograma: a – goethite, b – calcite, c – dolomite; b) imagem da amostra analisada; c) espectro de XRF contendo Ca, Fe, Ti, Si, K, Cl, Al, S, Mg e Mn.

Figure 5. *Yellow lime paint from sample RA1315: a) powder diffractogram: a – goethite, b – calcite, c- dolomite; b) sample surface; c) XRF spectrum with Ca, Fe, Ti, Si, K, Cl, Al, S, Mg and Mn.*

mente aplicada na região de Coimbra (Veiga *et al.* 2008). A presença de vários elementos nesta pintura para além do Fe e do Ca, como o Si e o Al (XRF), podem induzir que este ocre era um ocre natural, proveniente de terras amarelas, e não o resultado de uma sintetização artificial.

Os ocres podem ser considerados misturas de óxidos e hidróxidos de ferro (goethite, FeO(OH); limonite FeO(OH).nH2O; por vezes com hematite, Fe_2O_3) associados a minerais de argila (Ralph e Chau 2014). Em função da maior ou menor presença de goethite e limonite, a cor pode variar de tons amarelos até acastanhados, existindo muitos cambiantes na natureza. São minerais presentes em zonas de oxidação de depósitos de ferro, produzidos pela decomposição destes geralmente na presença de água.

Nas pinturas azuis, apesar de não serem abundantes, está presente a calcite mas também o gesso (desde a aplicação do pigmento ou como resultado de uma reacção de sulfatação posterior) e a lazurite ($Na_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)_2$). Este último composto corresponde ao pigmento azul ultramarino artificial, idêntico na sua composição química à componente azul do mineral lápis-lazúli, e sintetizado a partir do século XIX. Está ainda presente uma quantidade residual de quartzo, possivelmente por contaminação da camada de reboco branco inferior. Relativamente à análise por XRF é possível verificar que os elementos químicos presentes condizem com a composição mineralógica determinada. No caso do K, este elemento substitui vulgarmente o Na na lazurite, sendo por isso justificada a sua presença (Figura 6).

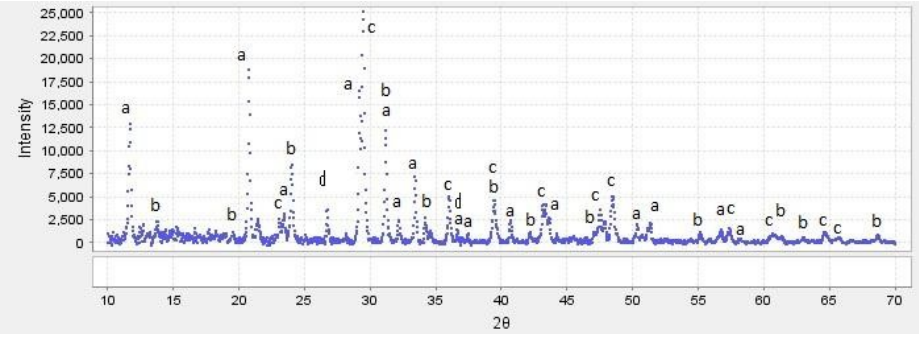
A lazurite (alumino-silicato de sódio e cálcio) é o constituinte azul da pedra semi-preciosa lápis-lazúli (composta também por calcite, hauinite, pirite, sodalite e outros minerais residuais), tem cor azul, e foi utilizada principalmente na Idade Média, sendo transportada nas rotas comerciais que chegavam a Veneza vindas do Oriente. A sua presença no mundo é rara, sendo conhecida como pedra decorativa de elevado valor comercial. A sua exploração foi realizada no Afeganistão, na Rússia e Myanmar, além do Chile, Canadá e Estados Unidos da América (Ralph e Chau 2014). Os europeus chamavam a este mineral, quando usado como pigmento, Ultramarino. Depois de descoberta a síntese deste composto (azul ultramarino artificial), passou a ser largamente usado como pigmento.

No caso da amostra de pintura verde, esta revelou a existência de viridian ($Cr_2O_3.2H_2O$), pigmento sintetizado a partir do século XIX; no caso da pintura cinzenta a cor é atribuída à grafite (C), possivelmente sob a forma de carvão.

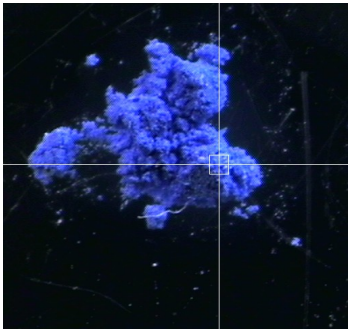
Dos materiais responsáveis pela cor dos revestimentos exteriores dos edifícios do CHC, os que dão a cor vermelha, amarelo, verde e cinzento (hematite, ocre amarelo, viridian e carvão) indiciam base mineral. No caso da lazurite é mais provável que seja sintetizada (azul ultramarino artificial), pois o valor comercial deste mineral é demasiado elevado para ser usado na pintura de grandes superfícies.

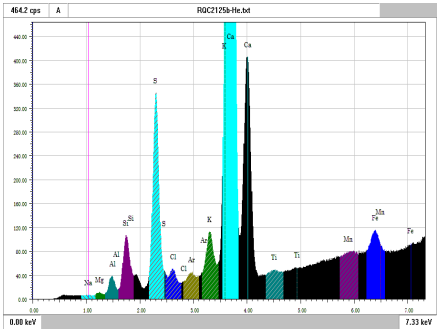
5. Outros pigmentos

É de referir que os pigmentos minerais utilizados nos revestimentos (citados também por Aguiar 2003 e Gil 2010) eram utilizados em outras aplicações, como pinturas de estuque (frescos), pedra, madeira, tela e couros, embora o inverso nem sempre fosse viável devido ao custo dos materiais. A partir do caso de estudo apresentado, interessa alargar a lista de pigmentos a outros, directa ou indirectamente obtidos a partir de minerais.



a)





b) c)

Figura 6. Pintura de cal azul da amostra RQC2125: a) difractograma a – gesso, b – lazurite, c – calcite, d – quartzo; b) imagem da amostra analisada; c) espectro de XRF contendo Ca, S, Si, K, Fe, Al, Cl, Mg, Ti, Na e Mn (Ar provém da atmosfera junto da amostra).
Figure 6. *Blue lime paint from sample RQC2125: a) powder diffractogram: a – gypsum, b – lazurite, c- calcite, d - quartz; b) sample surface; c) XRF spectrum with Ca, S, Si, K, Fe, Al, Cl, Mg, Ti, Na e Mn.*

5.1. Pigmentos brancos

Camadas de preparação utilizadas como brancos

Alguns materiais foram sendo utilizados como camadas de preparação sobre diversos suportes, ou ainda em mistura com outros pigmentos. É o caso do branco de bário (sulfato de bário, $BaSO_4$), calcite (carbonato de cálcio, $CaCO_3$) e gesso (sulfato de cálcio hidratado, $CaSO_4.2H_2O$).

Uma das formas de calcite utilizada nesta aplicação é o cré, forma de carbonato de cálcio muito macio, resultante da acumulação de restos fósseis. A calcite foi também identificada em pinturas de cor branca e encontra-se frequentemente distribuída em pinturas com outras cores, onde é utilizada em percentagens variadas como extensor (Piovesan *et al.* 2011).

O gesso é um sulfato de cálcio hidratado ($CaSO_4.2H_2O$) aplicado não tanto como pigmento mas para preparar a base da pintura. A sua cor, geralmente branca quando reduzido a pó, pode ser alterada devido a impurezas. Pode ocorrer associado a outros minerais de cor branca, ou

quase branca, também utilizados como pigmentos, dos quais se destacam a calcite ($CaCO_3$) e a anidrite ($CaSO_4$). A presença próxima destes minerais tem geralmente a ver com a sua origem sedimentar por precipitação química. São minerais bastante frequentes na crusta terrestre.

Outros pigmentos brancos

O branco de chumbo (carbonato de chumbo, $2PbCO_3.Pb(OH)_2$), foi usado como pigmento até ao século XIX e era preparado por mistura de chumbo com vinagre e deposto em estrume animal para aquecer e reagir lentamente. O mineral natural de composição idêntica é a hidrocerussite. O branco de chumbo é precioso para os pintores porque seca rapidamente.

O branco de zinco (óxido de zinco, ZnO) foi aceite como pigmento no século XIX, depois de ultrapassadas algumas dificuldades de dissolução.

O branco de titânio (minerais naturais, rutilo e anatase, TiO_2), usado como substituto do branco de chumbo, é sintetizado a partir do século XX, sendo muito popular pela sua opacidade e brilho, e por não ser tóxico. Para que seque rapidamente é usualmente misturado com outros pigmentos brancos, nomeadamente com branco de zinco ou outros pigmentos inertes, como a barite (sulfato de bário, $BaSO_4$).

5.2. Pigmentos em terras: argilas e ocres

Na natureza são abundantes as terras coloridas (amarelas, vermelhas e castanhas), essencialmente constituídas por argilas e ocres, em cuja composição química predominam os alumino-silicatos, óxidos e hidróxidos de ferro.

As argilas, muitas vezes também designadas por "terras", são partículas minerais de granulometria muito fina (da ordem dos micrómetros), que incluem minerais como a caulinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e a montmorilonite ($(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2{\cdot}nH_2O$), entre outros. Sendo rochas sedimentares comuns na natureza, com cor geralmente branca, sempre foram utilizadas por si só ou como base de inclusão de outros pigmentos. A sua granulometria naturalmente fina permite uma boa dispersão na superfície e tem como vantagem o facto de ser praticamente inerte a nível químico. O caulino (maioritariamente constituído por caulinite) foi pouco utilizado na arte pictórica da Europa como pigmento, mas aplicado preferencialmente como extensor devido à sua clareza, sendo utilizado até à actualidade. A partir do século XVI, e sobretudo na época do Barroco, as preparações passam a ser predominantemente de terras coloridas contendo caulinite, começando a substituir o cré e o gesso nas preparações das pinturas por toda a Europa (Hradila *et al.* 2003).

A variabilidade mineralógica encontrada em terras naturais de diversas origens é grande. Ocres franceses apresentam-se essencialmente constituídos por goethite, misturada com caulinite e alguma ilite. Por outro lado, os ocres italianos são ricos em gesso, por vezes com argilas expansivas; outros, provenientes de zonas vulcânicas ricas em enxofre, apresentam sulfatos de ferro (Hradila *et al.* 2003).

O ocre vermelho (óxido de ferro anidro com hematite) pode ser produzido por aquecimento do ocre amarelo, embora ocorra naturalmente em regiões vulcânicas, onde a actividade térmica causou a sua desidratação.

As terras acastanhadas de Úmbria são essencialmente constituídos por óxidos de ferro (hematite) e manganésio hidratados. Uma das principais proveniências, ainda actual, das ter-

ras de Úmbria é Chipre, estando este material relacionado com a alteração do complexo ofiolítico de Troodos (Hradila *et al.* 2003). Os castanhos de Sienna contêm óxidos de manganésio e hidróxidos de ferro. Ambos os materiais podem ser processados por aquecimento até 800°C para originar o vermelho. Esta técnica é conhecida desde o Paleolítico (Hradila *et al.* 2003).

As chamadas "terras verdes" são também argilas das quais se destacam a celadonite ($K(Mg,Fe)(Fe,Al)[Si_4O_{10}](OH)_2$) e a glauconite ($(K,Na)(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$), que apresentam tonalidades de verde ligeiramente diferentes. Apesar de ambos os minerais pertencerem ao grupo das micas, as suas origens são bastante distintas, pelo que a sua presença numa mesma obra requer quase sempre a utilização intencional dos dois minerais (Piovesan *et al.* 2011). A celadonite está presente em vacuolos resultantes da alteração de rochas vulcânicas de composição intermédia a básica quando sujeitas a baixo grau de metamorfismo (Barthelmy 2009). A principal proveniência da celadonite utilizada no Barroco era um depósito de Monte Baldo, próximo de Verona, no norte de Itália, referida desde 1574 (Hradila *et al.* 2003). A glauconite resulta essencialmente da alteração de biotite detrítica por diagénese marinha em águas rasas, em condições redutoras, principalmente em arenitos (Barthelmy 2009).

A utilização das “terras verdes” era comum e está devidamente documentada em Itália e em Chipre. Apesar da proximidade geográfica, em Creta a sua utilização era rara em pinturas a fresco, onde o tom verde era obtido por mistura do azul egípcio (silicato de cobre, cuprorivaite, $CaCuSi_4O_{10}$) com ocres amarelos (Hradila *et al.* 2003).

5.3. Pigmentos Negros

Os negros de carvão, desde a grafite ao negro de fumo, também começaram a ser usados há muito tempo. Ambos são constituídos essencialmente por carbono, dependendo as suas características do grau de cristalinidade presente. A grafite ocorre geralmente por metamorfismo de rochas ricas em carvão, mas pode ser encontrada em veios e pegmatitos (Ralph e Chau 2014). Apresenta um brilho mais resplandecente quando comparada com outras formas de carvão, existindo ambos em muitos locais dispersos pelo mundo.

Além dos negros mais vulgares, é também apresentado por Piovesan *et al.* (2011) a existência de um pigmento negro resultado do aquecimento de ocre vermelho natural a baixas temperaturas, facto confirmado através de observações ao microscópio óptico e por XRD.

5.4. Pigmentos vermelhos e amarelos

Pigmentos vermelhos mais usados

Apesar de menos disponíveis na natureza, têm sido usados desde a Antiguidade alguns minerais coloridos em que um ou mais elementos metálicos são fundamentais para a coloração do pigmento.

De entre os minerais de cor vermelha destaca-se o cinábrio (HgS), principal fonte do metal mercúrio, sendo Almadena (Espanha) a localização das minas mais antigas da Europa, exploradas desde o tempo dos romanos. Foi por eles muito utilizado em pinturas murais em Pompeia e Roma. Na China é conhecido desde tempos pré-históricos, e a sua distribuição na natureza é bastante diversificada. Desde a época clássica o pigmento era obtido depois de esmagar, lavar e aquecer o cinábrio, sendo também produzido artificialmente (vermelhão),

misturando e aquecendo mercúrio e enxofre (Ralph e Chau 2014).

Sendo o cinábrio e a hematite de cor vermelha, embora com brilhos e tonalidades muito distintos, já foram encontrados em conjunto, presumivelmente para aumentar o rendimento do pigmento de maior valor ou para conferir brilho por adição de uma pequena quantidade de cinábrio à pintura com hematite (Piovesan *et al.* 2011).

Os óxidos de chumbo artificiais podem apresentar a cor amarela (massicot, PbO, litharge, PbO) e vermelha (vermelho de chumbo, Pb_3O_4 ou $PbO_2.2PbO$). O vermelho de chumbo servia para fazer a preparação para aplicação de metais. É uma forma de óxido de chumbo e encontra-se como mineral (minnium), em Espanha. Também pode ser fabricado por aquecimento de litharge ao ar. É um dos pigmentos preparados artificialmente mais antigos, conhecido desde os períodos Bizantino e Persa.

O realgar (sulfureto de arsénio, As_4S_4) foi usado como pigmento mineral na Ásia Menor, desde o século XVI a.C., e na península dos Balcãs, desde o século XIII, tendo sido explorado na República da Macedónia. O realgar foi o único pigmento puro laranja até ao moderno Laranja de Crómio. O mineral apresenta uma cor entre o vermelho escuro e o laranja avermelhado e, quando exposto à luz, altera-se para pararealgar, mineral de cor amarelo alaranjado, com idêntica composição química e estrutura cristalográfica, mas com diferentes dimensões da célula unitária (Ralph e Chau 2014).

Pigmentos amarelos mais usados

O ouropigmento (As_2S_3) apresenta este nome em alusão à sua cor amarela. Embora ocorra naturalmente em muitas regiões vulcânicas e geotérmicas, a sua presença ocorre quase sempre em pequenas quantidades. Tem sido explorado essencialmente no Curdistão iraquiano. Ocorre como alteração de minerais de arsénio, principalmente o realgar, que é igualmente um sulfureto de arsénio. Em tempos modernos, a versão artificial pode ser produzida através de um processo de sublimação e precipitação, por fusão de óxido de arsénio ou arsénio com enxofre.

O amarelo de chumbo e estanho foi descoberto no século XIII e foi usado até ao século XVIII, embora tenha sido mais comum entre os séculos XV e XVII. Existem dois tipos de amarelo de chumbo e estanho, o tipo I (Pb_2SnO_4) e o tipo II ($Pb(Sn,Si)O_3$). O tipo I é mais frequente em obras mais antigas. Ambos são produzidos por fusão de óxidos de chumbo e de estanho, obtendo-se cores mais alaranjadas a menores temperaturas.

Embora haja referências à sua aplicação na Babilónia Antiga, o antimonato de chumbo (amarelo de Nápoles, $Pb_3(SbO_4)_2$) foi desenvolvido durante a Renascença. A forma natural é o mineral bindheimite e a forma manufacturada era obtida por aquecimento de óxido ou nitrato de chumbo com óxido ou sulfureto de antimónio ou com antimonato de potássio. Era usado, na Antiguidade, para colorir de amarelo esmaltes cerâmicos.

O amarelo de crómio ($PbCrO_4$) é um pigmento relativamente barato e era usado numa base limitada no século XIX. Por tender facilmente a oxidar e escurecer, e por ser tóxico, foi substituído, em grande parte, por amarelo de cádmio.

Desde o século XIX que é usado o amarelo de cádmio (sulfureto de cádmio, CdS, amarelo e sulfureto de cádmio com seleneto de cádmio, CdS+CdSe, laranja/vermelho). Este é preparado a partir de sulfureto de cádmio misturado com uma solução ácida de cloreto ou sulfato de cádmio e aquecido em atmosfera ácida. O mineral natural, a greenochite, é conhecido,

mas não é usado como pigmento.

O amarelo de cobalto (cobaltinitrito de potássio, $K_3[Co(NO_2)_6].H_2O$) esteve muito pouco tempo em uso, no século XIX, devido ao seu elevado custo, sendo substituído essencialmente por amarelo de cádmio.

5.5. Pigmentos azuis e verdes

O primeiro pigmento azul usado foi a azurite, um mineral natural. Cedo, os egípcios produziram o azul egípcio, que se espalhou rapidamente pelo Mundo Antigo. Durante a Idade Média perdeu-se a receita do azul egípcio, de modo que a azurite e o azul ultramarino natural, vindo do Afganistão, eram as únicas fontes de azul disponíveis. No século XV entrou em uso o esmalte. Mais tarde, com o avanço da química moderna, apareceu o azul da Prússia, seguido do azul de cobalto.

A azurite (carbonato básico de cobre, $2CuCO_3.Cu(OH)_2$) é um mineral de cor azul que permite variações de tonalidade em função da granulometria em que se encontre. Sendo um mineral de alteração de cobre, pode, por sua vez, ser alterado por hidratação para malaquite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), que apresenta a cor verde. Encontra-se normalmente em porções oxidadas de depósitos de cobre. Era o pigmento azul mais importante na Europa em toda a Idade Média e na Renascença. Produzido artificialmente a partir do século XVII, foi substituído pelo azul da Prússia no século XVIII.

A malaquite é o pigmento verde conhecido há mais tempo. Este mineral está geralmente associado a zonas de oxidação de depósitos de cobre, como o de Chessy-les-Mines, Rhône-Alpes, em França, onde foi explorado cobre desde a Idade Média até 1875 numa zona de mineralização oxidada em areias e arenitos. Estes pigmentos já eram usados pelos egípcios (Ralph e Chau 2014). O cobre é um elemento metálico presente em vários locais do mundo, embora nem sempre em concentrações que permitam a sua exploração mineira; a azurite e a malaquite também podem ser encontradas nos vários continentes, ainda que em quantidades reduzidas.

Também foram usados desde há muito alguns pigmentos artificiais, isto é, manufacturados mas quimicamente idênticos a minerais naturais, como o azul egípcio. Este pigmento foi primeiramente produzido durante a civilização egípcia, cerca de 3000 anos a.C., e é um pigmento muito estável. É um silicato de cálcio e cobre ($CaCuSi_4O_{10}$) obtido por mistura aquecida e reduzida a pó de um sal de cálcio (carbonato, sulfato ou hidróxido), um composto de cobre (óxido ou malaquite) e areia (sílica), sendo semelhante ao mineral cuprorivaite. São por vezes também encontradas pequenas inclusões de estanho (Sn), assemelhando-se então ao mineral malayaite ($CaSnSiO_5$), o que sugere que o cobre utilizado para a produção do pigmento poderia não ser puro mas proveniente de bronze. Numa mesma obra já foram encontradas amostras de azul egípcio com as duas composições possíveis, mais ou menos ricas em estanho, indicando diferentes técnicas de manufactura para a produção deste pigmento (Piovesan *et al.* 2011).

Na Idade Média, foram também usados alguns pigmentos de cobre ou chumbo adicionais, como o verdigris ($Cu(CH_3COO)_2$), com cor verde azulada. Há conhecimento de que terá sido usado desde a Antiguidade até à Renascença e Barroco. Esteve disponível no mercado até ao século XIX. Na sua produção, placas de cobre são expostas aos vapores de ácido acético, tradicionalmente em zonas de preparação de vinho.

Antes do século XVI foi sintetizado o esmalte, vidro azul de potássio contendo cobalto

(SiO_2+K_2O+Al_2O_3+CoO), que era preparado por aquecimento de quartzo, carbonato de potássio e cloreto de cobalto, e usado entre os séculos XV e XVIII, essencialmente como um bom secante.

A partir do século XVIII foi possível produzir outro pigmento azul sintético, o azul da Prússia ($Fe_4(Fe[CN]_6)_3$). É chamado o primeiro dos pigmentos modernos e foi muito popular durante cerca de 3 séculos.

O verde de cobalto (óxido de cobalto - óxido de zinco, CoO.ZnO), desenvolvido desde o século XVIII, era preparado por aquecimento da combinação de óxidos de cobalto e zinco com um carbonato alcalino.

O azul de cobalto (óxido de cobalto – óxido de alumínio, $CoO.Al_2O_3$) foi sintetizado no século XIX, a partir do isolamento da cor azul do esmalte, conseguida no século XVIII e da descoberta do aluminato de cobalto.

O azul cerúleo, constituído por óxido de cobalto e óxido de estanho (estanato de cobalto, $CoO.nSnO_2$), foi introduzido na segunda metade do século XIX, usando o método de mistura de cloreto de cobalto com estanato de potássio sendo, depois de lavado, misturado com sílica e sulfato de cálcio e aquecido.

Do exposto, é fácil constatar a grande diversidade de cores possíveis de obter a partir de matérias minerais. Os métodos de fabrico de outras cores e tonalidades envolvem geralmente um ou mais pigmentos, por vezes ainda com adição de componentes menores. De modo a tornar as cores mais claras ou mais escuras podem ser adicionados pigmentos de cor amarela, vermelha, negra e branca (Piovesan *et al.* 2011).

6. Conclusões

Do conhecimento dos pigmentos usados pela Humanidade ao longo dos tempos verifica-se uma constância na utilização de argilas, terras, ocres e pigmentos de origem mineral de metais pesados, alguns dos quais permaneceram até à actualidade. Outros foram sendo substituídos por pigmentos sintéticos por apresentarem menor toxicidade (em particular os que continham chumbo, mercúrio e arsénio) e por serem mais acessíveis economicamente (caso do azul ultramarino artificial, por exemplo).

No caso concreto estudado, os revestimentos encontrados no Centro Histórico de Coimbra são constituídos por rebocos e/ou pinturas de cal, alguns de cor branca devido à cal e outros coloridos, essencialmente de amarelo, vermelho ou rosa e azul. Os pigmentos usados eram de origem mineral, sendo usada a hematite para os revestimentos vermelhos e rosas, ocre amarelo (com goethite) para os revestimentos amarelos, e o azul ultramarino artificial para os azuis.

Agradecimentos

O estudo prático apresentado foi realizado no âmbito do projecto PTDC/AUR-URB/113635/2009 - FCOMP-01-0124-FEDER-014163.

Referências

Aguiar J. 2003. Cor e cidade histórica. Estudos cromáticos e conservação do Património. Edições FAUP, Porto.

Barthelmy D. 2009. Disponível em http://webmineral.com/data/. Consultado em Dezembro 2013

Douma M. 2008. Pigments through the Ages. Disponível em http://www.webexhibits.org/pigments. Consultado em Maio de 2014.

Feller R.F., 2007. Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics (Vol 4). National Gallery of Art, Washington.

Feller R.L., Roy A. 1986. Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics (Vol 1). National Gallery of Art, Washington.

Fitzhugh E. (Editor), 1997. Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics (Vol 3). National Gallery of Art, Washington.

Gettens R., Stout G. 1966. Painting Materials – A short encyclopedia. D. Van Nostrand Company, Dover.

Gil M. 2010. A conservação da pintura mural nas fachadas alentejanas – estudo científico dos materiais e tecnologias antigas da cor. Tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa.

Harley R.D. 2001. Artists' Pigments - c. 1600-1835. Archetype Publications.

Hradila D., Grygara T., Hradilova J., Bezdička P. 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. Applied Clay Science 22: 223– 236.

Piovesan R., Siddall R., Mazzoli C., Nodari L. 2011. The Temple of Venus (Pompeii): a study of pigments and painting techniques. Journal of Archaeological Science 38: 2633-2643.

Ralph J., Chau I. 2014. Disponível em http://www.mindat.org/. Consultado em Dezembro 2013.

Roy A., Feller R.L., 1997. Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics (Vol 2). National Gallery of Art, Washington.

Uda M., Sassa S., Yoshimura S., Kondo J., Nakamura M., Ban Y., Adachi H. 2000. Yellow, red and blue pigments from ancient Egyptian palace painted wall. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163: 758-761.

Veiga M.R., Velosa A.L., Tavares M. 2008. A cor das argamassas. Revista Construção Magazine 25: 13-17.