

SISTEMATIZAÇÃO DE METODOLOGIAS DE ANÁLISE POR MÉTODOS ATÔMICO-NUCLEARES E QUÍMICOS PARA ESTUDO DE PIGMENTOS DE REFERÊNCIA DA ARTISTA ELEONORE KOCH DO ACERVO DA PINACOTECA

Vitória D. Sousa^{1*}, Márcia A. Rizzutto²

1. Estudante de Bacharelado do Instituto de Física da USP (IF-USP)
2. Professora Livre-Docente do IF-USP - Departamento de Física Nuclear/Orientadora Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural (LACAPC-IFUSP)

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a identificação de uma série de pigmentos em pó, verdes e azuis, que pertenceram à artista alemã Eleonore Koch (1926-2018) e hoje estão sob os cuidados da Pinacoteca do Estado de São Paulo. A caracterização dos pigmentos foi feita com a técnica de espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (DE-FRX) e complementada com análises Raman. Pretende-se utilizar as informações obtidas a respeito dos pigmentos utilizados pela artista para o estudo de obras de sua autoria que pertencem ao acervo do MAC-USP. Foram analisados 45 pigmentos verdes e azuis e os resultados obtidos até então permitiram apontar a presença dos pigmentos Verde Viridian ou Verde Óxido de Cromo, Verde Verdigris, Verde Terra, Verde Titanato de Cobalto, Verde de Ftalocianina e Verde de Cobalto entre os pigmentos verdes da coleção de Eleonore. Já entre os azuis foram encontrados os pigmentos Azul de Cobalto, Azul Ultramarino, Azul Vivianite ou Azul da Prússia e Azul Cerúleo.

Palavras-chave: Arqueometria; Patrimônio cultural; Espectroscopia

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Trabalho selecionado para a JNIC: USP

Introdução

A Arqueometria é o ramo de pesquisa que se propõe a estudar objetos do patrimônio cultural de maneira interdisciplinar, incluindo técnicas físicas e químicas que permitem o levantamento de informações sobre os objetos ou a obra. Informações tanto sobre o processo criativo ou de manufatura quanto sobre o estado de conservação do objeto de interesse podem ser obtidas através das metodologias, que abrangem técnicas espectroscópicas e de imageamento.

Mesmo com a ampla variedade de técnicas de análises de materiais já desenvolvidas, a Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (DE-FRX) tem grande destaque nesta área interdisciplinar. O fato de ser uma técnica não invasiva e que possibilita instrumentação portátil certamente atrai os estudiosos de bens culturais, que devem se preocupar com a preservação e deslocamento das obras estudadas. Por se tratar de uma técnica elementar - ou seja, que permite a identificação dos elementos químicos que compõem um objeto, fornece informações muito importantes para o estudo do patrimônio cultural. Tais informações incluem, por exemplo, a identificação dos materiais usados pelo artista e materiais de intervenções para auxiliar futuros processos de conservação e restauro.

Como toda técnica de análise, DE-FRX tem suas limitações - por ser uma técnica elementar, não traz informações a respeito da composição molecular dos materiais estudados e da organização dos átomos na matéria, dificultando a distinção de materiais compostos pelos mesmos elementos ou que apresentam estruturas orgânicas ou cristalinas diferentes. Por isso, a Espectroscopia Raman pode ser utilizada para fornecer novas informações e complementar os resultados obtidos por DE-FRX, uma vez que permite a identificação das composições moleculares e de compostos orgânicos.

Neste trabalho, ambas técnicas foram escolhidas para realizar a caracterização e identificação dos pigmentos em pó pertencentes à coleção da artista Eleonore Koch. Tendo em mente que "a cor está sempre relacionada com a composição química e estrutural do material em causa"[1], ao obter informações sobre os elementos presentes em determinada amostra, é possível consultar a literatura sobre pigmentos e, assim, identificá-la, indicando a qual pigmento corresponde.

Metodologia

Os pigmentos em pó analisados compreendem apenas uma parcela dos pigmentos da coleção Eleonore doados ao acervo da Pinacoteca e estão divididos em um total de 12 prateleiras. Aqui, foram analisados os 45 pigmentos que compõem as prateleiras 9, 10 e 11 e que correspondem aos verdes e azuis da coleção. Cada pigmento possui um nome associado na coleção e, para facilitar a identificação de cada medida, é utilizada a nomenclatura PratiXPigY.

Para a aquisição de dados de DE-FRX, foi utilizado um sistema portátil formado por um mini tubo de raios X [2] e um detector de silício XR-100SDD [3], ambos do fabricante Amptek. O mini tubo possui filamento de prata e foi configurado para operar a 30 kV com uma corrente de 5 μ A, enquanto o detector de silício operou com tempo de aquisição de 200 s para cada amostra. A distância entre o tubo/detector e a amostra foi fixada

em 1,3 cm.

Nas medidas realizadas, uma pequena quantidade do pó de pigmento era esfregada em um pedaço de papel manteiga (material que não apresenta sinal de DE-FRX e, portanto, não interfere no espectro), com o auxílio de uma espátula para assim formar uma fina camada de pigmento e poder se interpretado como um filme fino. Este pedaço de papel era, então, posicionado na direção do feixe de radiação gerado pela fonte e, assim, foi possível obter os espectros de Contagens X Canal/Energia de cada amostra.

Já para as medidas de Espectroscopia Raman, foi utilizado também um sistema portátil do fabricante EnWave que possui dois lasers, um de 785 nm e outro de 532 nm. Nas medidas, o pigmento em pó era colocado em um pedaço de papel alumínio (que não apresenta sinal nos espectros Raman) e posicionado na direção do laser de 785 nm, com potência da ordem de m. Com isso, foram obtidos espectros de Intensidade X Comprimento de onda⁻¹.

Resultados e Discussão

Dos 45 pigmentos estudados, 20 são classificados como verdes. Destes, apenas 4 não puderam ser identificados até então; os espectros Raman estão sendo melhor analisados para finalizar as identificações e possivelmente serão analisados com técnicas complementares como difração de raios X e Infravermelho com transformada de Fourier.

Após as análises, constatou-se que a coleção da artista Eleonore Koch conta com os seguintes pigmentos verdes:

- Verde Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou Verde Óxido de Cromo (Cr_2O_3)
- Verde Verdigris (Acetatos de cobre hidratados)
- Verde Terra ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}), (\text{Fe}, \text{Mg})](\text{Al}, \text{Si}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$)
- Verde Titanato de Cobalto (Co_2TiO_4)
- Verde de Ftalocianina ($(\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16} - n\text{ClnN}_8))$)
- Verde de Cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{óxido de zinco(II)}$)

Alguns dos pigmentos apresentam códigos em seus nomes na coleção que parecem fazer referência aos códigos de produto (PC) dos pigmentos nos catálogos de alguns fabricantes. O pigmento Pr09Pig01, por exemplo, é nomeado Verde Viridian 4425, e, consultando o catálogo da fabricante alemã Kremer, o pigmento cujo código é 44250 é o Verde Viridian. Assim, alguns dos pigmentos foram identificados com a possibilidade de serem produtos de determinados fabricantes, mas não há meios que possibilitem a verificação de tal afirmação.

O pigmento Pr09Pig15, nomeado Verde Escuro Volpi na coleção, possui composição química que não foi encontrada em bancos de dados de referências de materiais pictóricos. Ele é composto por W, Mo, Si e S; sendo que K e P apresentam contagens desprezíveis. A Figura 1 mostra o espectro DE-FRX encontrado para a amostra. Nele, os picos de Ar identificados se devem a presença de ar entre o detector e a amostra no arranjo experimental.

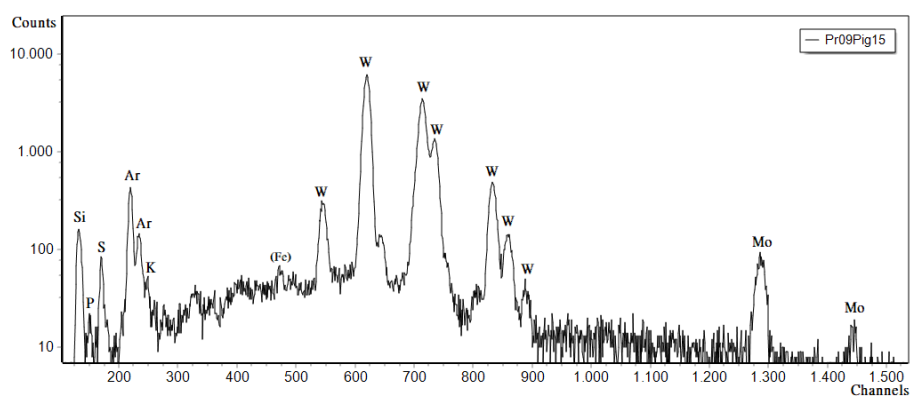


Figura 1: Espectro DE-FRX do pigmento Verde Escuro Volpi (Pr09Pig15) da coleção de Eleonore Koch. O pigmento é composto por W, Mo, Si, S, K e P e não teve sua composição encontrada em nenhuma base de dados.

Como o próprio nome do pigmento sugere, é possível que o pigmento seja de manufatura própria do pintor Alfredo Volpi, artista conhecido por ter desenvolvido ao longo da vida sua sistemática pessoal no processo da pintura - ele preocupava-se em confeccionar suas próprias ferramentas e materiais que utilizaria na obra, desde o suporte para pintura até as tintas utilizadas[4]. Eleonore Koch, após se instalar em São Paulo em 1952, foi apresentada a Volpi e recebeu grande influência do pintor, ficando conhecida como a única discípula que o artista teve em vida. Assim, não é improvável encontrar pigmentos que podem ter sido manufaturados por Volpi na coleção de Eleonore.

Os outros 25 pigmentos de referência analisados são pigmentos azuis. Deles, apenas cinco não foram identificados até então. Todos estes são a base de Cu e, devido a grande variedade de pigmentos azuis feitos a partir de cobre e sem outros elementos que os diferenciem, é necessária uma análise mais criteriosa dos espectros Raman associadas a outras técnicas analíticas para concluir a identificação.

Entre as demais amostras, os seguintes pigmentos azuis foram encontrados na coleção de Eleonore

Koch:

Azul de Cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou CoAl_2O_4)
 Azul Ultramarino ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$)
 Azul Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) ou Azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
 Azul Cerúleo ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$)

Um exemplo interessante entre os pigmentos azuis é o pigmento Pr10Pig15, que foi identificado como uma mistura de Azul de Cobalto com Azul Zirconato de Vanádio. O Azul Zirconato de Vanádio é um pigmento inorgânico fabricado a partir do processo de calcinação de óxidos de zircônio, silício e vanádio[5], e a Figura 2 mostra o espectro DE-FRX obtido para a amostra, no qual pode-se observar os elementos químicos Co, V, Zn, Zr, Ba, Si, S, Ar, Fe. A presença de argônio é devido ao ar entre o detector e a amostra, enquanto Zn e Ba devem estar relacionados a um branco de litopone ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$), provavelmente misturado ao pigmento.

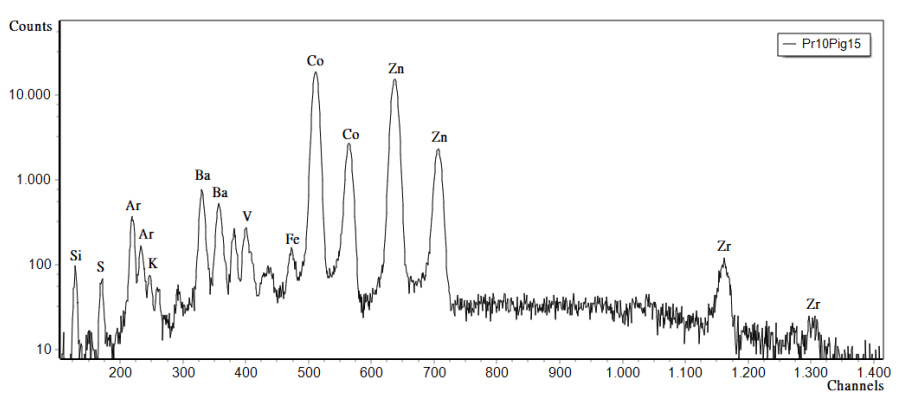


Figura 2: Espectro DE-FRX do pigmento Azul Cobalto, identificado como Azul de Cobalto misturado com Azul Zirconato de Vanádio e, talvez, com litopone.

A Figura 3 mostra um exemplo de espectro Raman com a identificação feita pelo software OpenSpecy [6]. O análise DE-FRX do pigmento Pr09Pig01 apontou grande presença de Cr na composição do pigmento, e a análise Raman identificou o pico sobressalente do espectro como o composto Cr_2O_3 , presente nos pigmentos Verde Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou Verde Óxido de Cromo (Cr_2O_3).

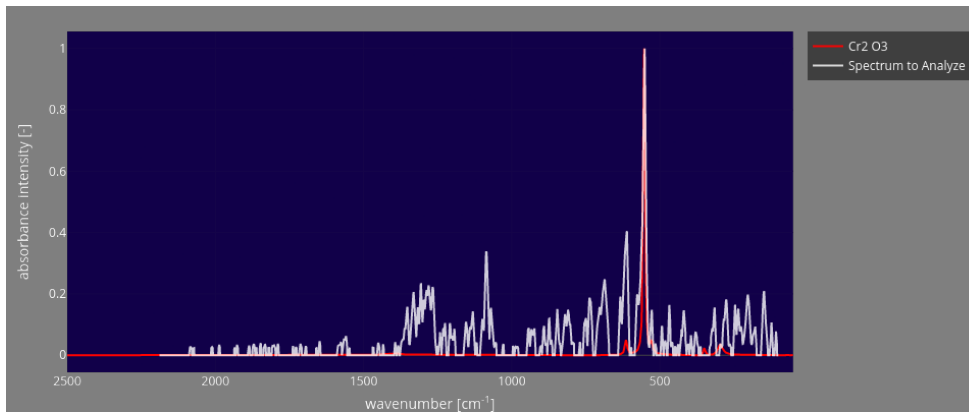


Figura 3: Espectro Raman do pigmento Pr09Pig01, identificado como Cr_2O_3 no software OpenSpecy

A tabela 1 apresenta a síntese de todos os resultados obtidos. Inclui a referência associada ao pigmento (segundo o padrão PrXPigY), o nome do pigmento na coleção, os elementos majoritários e secundários encontrados na amostra e, por fim, a sugestão de identificação, indicando também a composição molecular do pigmento em questão.

Prateleira 9						
Pigmento	Referência	Arquivo	Nome na coleção da Pinacoteca	Elementos majoritários	Elementos secundários (em ordem decrescente)	Sugestão
1	Pr09Pig01	200217ac	Verde Viridian 4425	Cr	Ca, K	Verde Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou Verde Óxido de Cromo (Cr_2O_3) - <i>Kremer 44250</i>
2	Pr09Pig02	200217ad	Verde Óxido Cropro 4428	Cr		<i>A definir</i>
3	Pr09Pig03	200217ae	Veragis 4445	Cu	K	Verde Verdigris (Acetatos de cobre hidratados) - <i>Kremer 44450</i>
4	Pr09Pig04	200217af	Verde	Fe	K, Si, Ca	Verde Terra (K[Al,FeIII],[FeI,Mg][AlSi3,5]4O10[OH]2)
5	Pr09Pig05	200217ag	Chromoxyd Hydrat Zurich	Cr	K, Ca	Verde Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou Verde Óxido de Cromo (Cr_2O_3)
6	Pr09Pig06	200217ah	Astral Green	Cl, Ba	Cu, Br, S	<i>A definir</i>
7	Pr09Pig07	200217ai	Chromoxyd Feur Dull	Cr	K, Ca	Verde Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou Verde Óxido de Cromo (Cr_2O_3)
8	Pr09Pig08	200217aj	Chrono Xylogriar - Wilhelm Dull	Cr, Co	Ti, Ni, Fe, Cu, Zn, Ca, Cu	Verde Cromatato de Cobalto (Co_2CrO_4)
9	Pr09Pig09	200217ak	Verde Ftalocianina	Cl, Cu		Verde de Ftalocianina ($\text{Cu}(\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{-n Cln N}_8)$)
10	Pr09Pig10	200217al	Chromoxyd Rein Dull	Cr	K, Ca	Verde Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou Verde Óxido de Cromo (Cr_2O_3)
11	Pr09Pig11	200217am	Cobalt Green Light SGK	Zn	Co, (Ca, Cl)	Verde de Cobalto [Cobalt Green Light] ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}_2\text{O}$)
12	Pr09Pig12	200217an	Cobalt Green Light - Cornelissen	Zn	Co, (Ca, Cl)	Verde de Cobalto [Cobalt Green Light - <i>Cornelissen PG19</i>] ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}_2\text{O}$)
13	Pr09Pig13	200217ao	Cobalt Green DP	Zn	Co, Fe, Ca	Verde de Cobalto [Cobalt Green Deep] ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}_2\text{O}$)
14	Pr09Pig14	200217ap	Dull Chromoxyd Helloliv	Ni, Ti, Co, Zn	Cr, Ca	Verde Titanato de Cobalto (Co_2TiO_4) com modificadores
15	Pr09Pig15	200217aq	Verde Escuro Volpi	W	Si, Mo, (Fe), K, P	Manufatura própria do Volpi
16	Pr09Pig16	200217ar	Chronoxyd Green - Wilhelm Dull	Ni, Ti, Co, Zn	Cr, Ca	Verde Titanato de Cobalto (Co_2TiO_4) com modificadores

Prateleira 10						
Pigmento	Referência	Arquivo	Nome na coleção da Pinacoteca	Elementos majoritários	Elementos secundários (em ordem decrescente)	Sugestão
4	Pr10Pig04	200218af	Verde Volpi	Ca, Ba	Fe, S, Cl, Sr, Si	A definir
5	Pr10Pig05	200218ag	Cobalt Blue P3	Co	Ni, W, Fe, (Ca), Ti, (Mn, Cl), Al	Azul de Cobalto + Óxido de Tungstênio
6	Pr10Pig06	200218ah	Cobalt Blue CCC SGK	Co	Ni, W, Fe, Ti, (Ca, Cl), Al	Azul de Cobalto + Óxido de Tungstênio
7	Pr10Pig07	200218ai	Cobalt Blue CCC SGK	Co	Ni, W, Fe, Ti, (Ca, Cl), Al	Azul de Cobalto + Óxido de Tungstênio
8	Pr10Pig08	200218aj	Azul Cobalto Suíça	Co	Zn, Ni, Fe, Ti, Ca, (Mn, Cl), Al	Azul de Cobalto
9	Pr10Pig09	200218ak	Blu Oltremare Scuro PB29	S	Fe, Si, Ti, K	Azul Ultramarino (Na7Al6Si6O24S3)
10	Pr10Pig10	200218al	Fastona Blue PGBT 062	Cu	Ti, Cl, K, Fe, Ca	A definir
11	Pr10Pig11	200218am	Siegle Cobalt Blau 1844	Co	Ca, Ti, S, K, Cl	Azul de Cobalto (CoO • Al2O3 ou CoAl2O4)
12	Pr10Pig12	200218an	Gummi blau 90 EG	S	Fe, Si, K	Azul Ultramarino (Na7Al6Si6O24S3)
13	Pr10Pig13	200218ao	Ultramarine B1668 SGK	S	Ca, K, Si, Fe	Azul Ultramarino (Na7Al6Si6O24S3)
14	Pr10Pig14	200218ap	Sieglecht blau BS	Cu	K, Cl, S	A definir
15	Pr10Pig15	200218aq	Azul Cobalto	Co, Zn	Ba, V, Fe, Zr, Si, K, S	Azul de Cobalto (CoO • Al2O3 ou CoAl2O4) + Azul Zirconato de Vanádio ((Zr)SiO4) e, talvez, misturado com litopone
16	Pr10Pig16	200218ar	Azul Cobalto 4572	Co, Ca, Cr	Zn, Ba, S	Azul de Cerúleo (CoO · nSnO2), provavelmente misturado com litopone

Prateleira 11						
Pigmento	Referência	Arquivo	Nome na coleção da Pinacoteca	Elementos majoritários	Elementos secundários (em ordem decrescente)	Sugestão
1	Pr11Pig01	200219ac	Azul de Pedra Volpi	Ca, Ba, S	Fe, K, Sr	Azul Vivianite (Fe3(P04)2 · 8H2O) misturado com algum composto mineral
2	Pr11Pig02	200219ad	Kobaltblau 37 S	Co, Cr	Ba, Zn, Fe, S, W, Sr	Azul de cobalto + Óxido de Tungstênio, provavelmente misturado com litopone
3	Pr11Pig03	200219ae	Cerulean N 36	Co, Sn	Zn, Fe	Azul cerúleo (CoO · nSnO2)
4	Pr11Pig04	200219af	Azul Cobalto Londres	Co	Fe, Ti, Al	Azul de cobalto (CoO • Al2O3 ou CoAl2O4)
5	Pr11Pig05	200219ag	Cobalt Blue S5 SGK	Co	Fe, Ti, K, Al	Azul de cobalto (CoO • Al2O3 ou CoAl2O4)
6	Pr11Pig06	200219ah	Ultramarine B1671	S, Ca	Fe, K, Si	Azul Ultramarino (Na7Al6Si6O24S3)
7	Pr11Pig07	200219ai	Azul Helogen L7101 F BASF	Cu	Cl, K, S	A definir
8	Pr11Pig08	200219aj	Ultramarine B1671	S	K, Fe, Si, Ca	Azul Ultramarino (Na7Al6Si6O24S3)
9	Pr11Pig09	200219ak	Azul Helogen L7101 F BASF	Cu	Fe, S, K, Ba, Cl	A definir
10	Pr11Pig10	200219al	Azul Ftalochrom BNF 6611	Fe	Cr, Cl, S	Azul Vivianite Fe3(P04)2 ou Azul da Prússia [Fe4(Fe(CN)6)3 · xH2O]
11	Pr11Pig11	200219am	Irgalite Blue GIV	Cu	K, S, Cl	A definir
12	Pr11Pig12	200219an	Prussian Blue Cornelissen	Fe	S	Azul Vivianite Fe3(P04)2 ou Azul da Prússia [Fe4(Fe(CN)6)3 · xH2O]
13	Pr11Pig13	200219ao	Blu Di Prússia PB27	Fe	Mn, K, S	Azul Vivianite Fe3(P04)2 ou Azul da Prússia [Fe4(Fe(CN)6)3 · xH2O]

Tabela 1: síntese dos resultados obtidos pelas análises DE-FRX e Raman dos pigmentos que compõem as prateleiras 9, 10 e 11 da coleção de pigmentos em pó da artista Eleonore Koch, acervo Pinacoteca

Conclusões

A coleção de pigmentos em pó da artista Eleonore Koch, pertencente à coleção Pinacoteca, se mostrou bastante diversa em relação aos pigmentos que a compõem. Foram encontrados entre os azuis e verdes pigmentos inorgânicos em grande maioria; de estruturas cristalinas e minerais e composições sintéticas, e até mesmo pigmentos pouco comercializados, como o Azul de Cobalto misturado com Óxido de Tungstênio ou com Azul Zirconato de Vanádio. Ainda inclui pigmentos que podem ter sido inteiramente manufaturados por um artista de grande referência - Alfredo Volpi, ou que podem ter sofrido modificações por ele (como o pigmento Pr11Pig01, Azul de Pedra Volpi, que parece ter sido misturado com algum composto mineral).

Há indicações nos rótulos dos vidros dos pigmentos da coleção de que alguns dos pigmentos sejam produtos das fabricantes Kremer e Cornelissen, como alguns nomes indicam ao incluírem os códigos de produto destes pigmentos nos catálogos das marcas. Especialmente em relação a Kremer, fabricante alemã, é bastante provável que Eleonore tenha tido grande contato com os pigmentos da marca, já que é artista de mesma nacionalidade.

Referências bibliográficas

- [1] L. G. Catarino and F. P. Gil, "Pigmentos de origem mineral: caso de estudo dos revestimentos do centro histórico de Coimbra," Proveniência de materiais geológicos: abordagens sobre o Quaternário de Portugal, pp. 227–241, 2014
- [2] "Mini-x2 x-ray tube system for xrf." Disponível em: <https://www.amptek.com/products/x-ray-sources/mini-x2-ray-tube>. Acesso em: 11 março 2021.
- [3] "Xr-100sdd silicon drift detector (sdd)." Disponível em: <https://www.amptek.com/products/x-ray-detectors/sdd-x-ray-detectors-for-xrf/xr-100sdd-silicon-drift-detector>. Acesso em: 11 março 2021
- [4] E. K. Mori, Caracterização de pinturas do artista Alfredo Volpi por meio de métodos não destrutivos: espectrofotômetro, EDXRF, MEV e imageamento multiespectral doi 10.11606/D.44.2015.tde-17112015-151200. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2015.
- [5] "The color of art pigment database." Disponível em: <http://old.artiscreation.com/>.
- [6] "Open Specy." Disponível em: <https://openanalysis.org/openspecy/>
- [7] Barbara Stuart, Analytical Techniques in Materials Conservation, Editora Wiley, 2007.
- [8] M. Ferretti and R. A. Tirello, "Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais," Revista CPC, no. 7, pp. 74–98, 2009.
- [9] W. CONRAD and U. JULIUS-MAXIMILIANS, "Fundamentos teóricos da técnica de análise espectrométrica por fluorescência de raios-x," Manual ARL9900, no. 1896, p. 15, 2007.
- [10] "ColourLex" Disponível em: <https://colourlex.com/>