

CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS COM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

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

1. Estudante de Bacharelado do Instituto de Física da USP (IF-USP)

2. Professora Doutora do IF-USP - Departamento de Física Nuclear/Orientadora Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural (LACAPC-IFUSP)

Resumo

Aplicações de técnicas de Física Nuclear e Atômica têm sido de grande interesse para estudiosos da Arqueometria. A identificação de pigmentos, especificamente, tem grande relevância para conservadores e restauradores que visam analisar, restaurar e conservar objetos do patrimônio cultural. A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma das técnicas de espectroscopia que permite tais estudos e, neste trabalho, foi utilizada para a identificação de 21 pigmentos amarelos em pó doados ao LACAPC-IFUSP pela Pinacoteca do Estado de São Paulo. Os pigmentos pertenceram à artista alemã Eleonore Koch e, a partir das análises de FRX, é possível identificá-los e criar um grande banco de dados sobre suas composições elementares. Com isto, também é possível sugerir quais pigmentos foram utilizados pela artista em suas obras, que compõem os acervos de diversos museus em São Paulo. Os resultados das análises de FRX indicaram a presença expressiva de S, K, Cr, Mn, Fe e Zn entre os pigmentos amarelos.

Palavras-chave: Arqueometria; Patrimônio Cultural; Espectroscopia

Apoio financeiro: Pró-Reitoria da Universidade de São Paulo

Trabalho selecionado para a JNIC: USP

Introdução

O estudo do patrimônio cultural é de grande importância para o desenvolvimento e evolução de qualquer sociedade. É através deste estudo que torna-se possível sistematizar a história da sociedade e construir uma memória coletiva. A Arqueometria, que abrange diversas áreas de conhecimento para estudar o patrimônio histórico cultural, auxilia a construção desse conhecimento através do estudo de diferentes objetos como cerâmicas, metais e pigmentos. Estudos sistemáticos de objetos que possuem informações em seus registros próprios permitem o entendimento dos materiais e das modificações que sofreram ao longo do tempo, auxiliando os pesquisadores a entender como a sociedade se constituiu durante a história e como foi a relação do homem com o meio através do aperfeiçoamento de técnicas e ferramentas.

A identificação de pigmentos é de grande importância não só para pesquisadores do patrimônio cultural, mas também para conservadores e restauradores. Principalmente para conservadores e restauradores, o conhecimento da composição dos pigmentos auxilia os processos de restauração e garante que estes sejam feitos com pigmentos substitutos que serão ópticamente e quimicamente compatíveis, evitando reações indesejadas com pigmentos adjacentes. Com as análises, também é possível identificar produtos de degradações e sugerir tratamentos para interromper ou reverter estes processos.

Dentro dessas expectativas, as técnicas de caracterização de objetos arqueológicos e do patrimônio cultural são de grande interesse para a Física Aplicada e para a Arqueometria. Entre as técnicas analíticas utilizadas, a Fluorescência de Raios X tem ganhado muito espaço e aplicabilidade, pois conta com instrumentação portátil, rapidez na tomada de medidas e análises não invasivas.

Este trabalho está vinculado ao LACAPC e faz parte do Núcleo de Apoio à Pesquisa de Física Aplicada ao Patrimônio Histórico e Artístico do IFUSP. O grupo utiliza diferentes técnicas analíticas espectroscópicas e de imageamento para estudar objetos do patrimônio cultural. Aqui, com FRX, foi analisado um conjunto de 21 pigmentos amarelos em pó a fim de identificá-los – isto é, detectar os elementos químicos principais presentes em cada amostra de pigmento e correlacionar o material identificado com a literatura já existente.

Metodologia

Analisou-se um conjunto de 21 pigmentos amarelos em pó pertencentes à Pinacoteca do Estado de São Paulo que foram doados pela artista alemã Eleonore Koch. O conjunto completo dos pigmentos compreende mais de 100 pigmentos com colorações diversas.

Para a aquisição de dados de Fluorescência de Raios X, foi utilizado um sistema formado por um mini tubo de Raios X e um detector 123 do fabricante Amptek [1]. O tubo possui filamento de prata e varia entre 10 kV a 50 kV, com correntes de 5 μ A a 200 μ A. O sistema foi configurado para operar com uma voltagem de 30 kV e corrente de 5 μ A durante 200 segundos para cada amostra e com um feixe de 2 mm de diâmetro. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural, no Instituto de Física da USP.

A preparação das amostras dos pigmentos em pó foi feita esfregando uma pequena quantidade do pó, com o uso de uma espátula, em um pedaço de papel manteiga. Este pedaço de papel era, então, posicionado

na direção do feixe de radiação gerado pela fonte. O uso do papel manteiga se deve ao fato de que este material não gera ruído nas medidas, não interferindo na interpretação dos dados. Foram analisados os 21 pigmentos que compõem a Prateleira 3 da coleção da artista e, deste modo, será utilizada a nomenclatura Pr03PigX.

Resultados e Discussão

Entre as 21 amostras de pigmentos amarelos, foram identificados 16 diferentes elementos químicos, sendo os mais frequentes: S, K, Cr, Mn, Fe e Zn. Outros elementos, como Pb, Ba, Cd e Co foram encontrados com menor frequência, mas ainda de forma bastante expressiva, de modo que também foram decisivos na identificação das amostras. A partir da determinação do(s) elemento(s) majoritário(s) em cada amostra, foi possível identificar o pigmento tendo como base a literatura pictórica a respeito da composição elementar dos pigmentos amarelos [2-4].

A Figura 1 mostra um exemplo de espectro de FRX obtido para a amostra *Pr03Pig02* (pigmento 2 da prateleira 3), identificada como Amarelo Cadmio Escuro Kremer na coleção da Pinacoteca. Neste espectro, foi possível identificar os elementos principais S, Ar, Zn e Cd, sugerindo, assim, que este pigmento é uma variação do Amarelo de Cadmio (CdS) que contém sulfeto de zinco (ZnS) [4]. A presença de Ba é minoritária e pode estar relacionada à contaminação ou à preparação do pó. O elemento Ar presente no espectro está relacionado ao argônio excitado da camada de ar existente entre o tubo de Raios X e o detector.

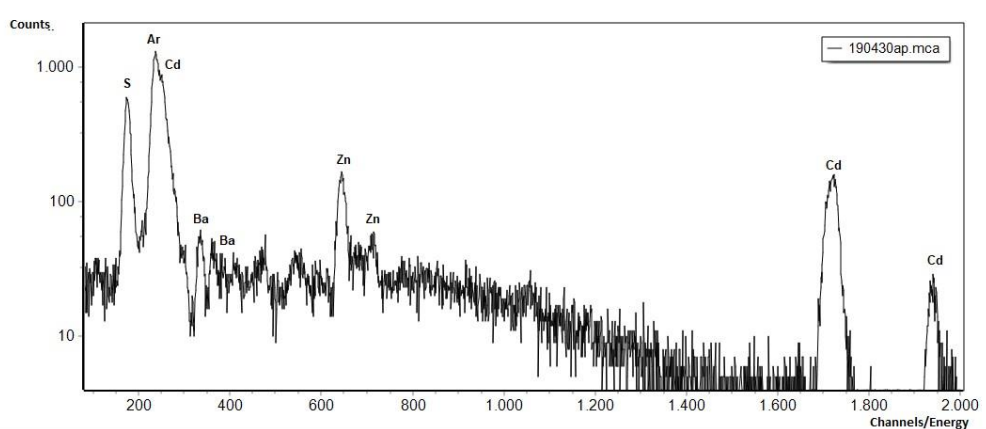


Figura 1: espectro de FRX do pigmento *Pr03Pig02* - 190430ap indicando a presença majoritária de Cd, Zn e S e identificado como uma variação do Amarelo de Cádmió (CdS+ZnS) [4].

Além da identificação individual de cada pigmento, também é interessante realizar análises comparativas: algumas das amostras, apesar de terem identificações diferentes na coleção da Pinacoteca, apresentam espectros muito semelhantes. As amostras *Pr03Pig10* e *Pr03Pig11*, Pigmentos 10 e 11, respectivamente, são compostas principalmente por Fe e por outros elementos minoritários como Cl, K, Ti e Cr. A diferença entre estes dois pigmentos se dá pela presença de Cl e K no Pigmento 11. Ambos foram identificados como Amarelo de Ocre ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$). A Figura 2 mostra o espectro FRX comparativo entre as amostras.

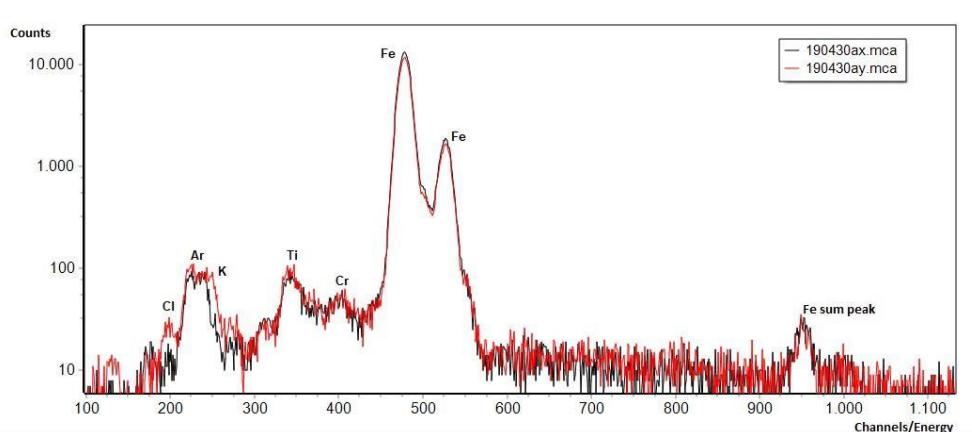


Figura 2: espectros de FRX dos pigmentos identificados como Rowney Yellow Ochre (*Pr03Pig10* - 190430ax) e Bright Natural Ochre 793 (*Pr03Pig11* - 190430ay) na coleção da Pinacoteca, ambos compostos principalmente por Fe.

Curiosamente, entre as amostras da coleção da Pinacoteca, há quatro amostras nomeadas Cobalt Yellow Dark SGK, o que sugere a presença de cobalto em suas composições – um elemento pouco comum entre os pigmentos amarelos modernos. A Figura 3 mostra que todas as amostras apresentam composições bastante semelhantes, com uma presença expressiva de Co e K, e todas foram identificadas como Amarelo de Cobalto,

pigmento fabricado a partir da precipitação do sal $K_3(Co(NO_2)_6)$.

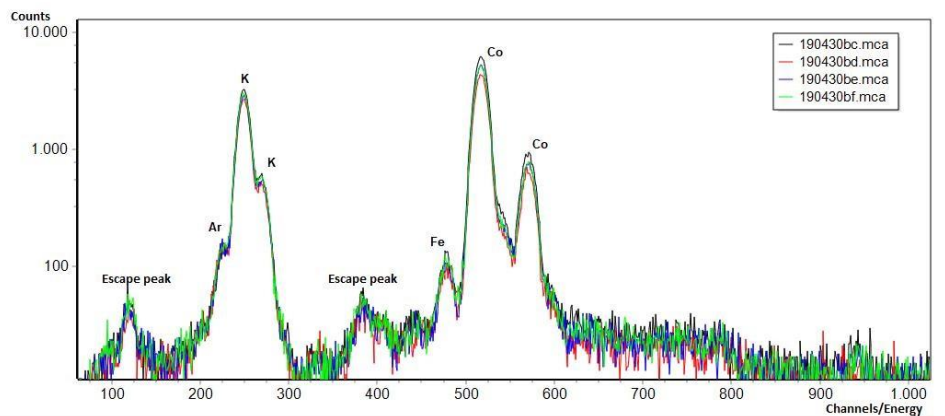


Figura 3: espectros de FRX das quatro amostras de Cobalt Yellow Dark SGK: Pr03Pig15 - 190430bc, Pr03Pig16 - 190430bd, Pr03Pig17 - 190430be, Pr03Pig18 -190430bf. Todas identificadas como Amarelo de Cobalto.

Segundo a referência [4], o Amarelo de Cobalto, também conhecido como Aureolin, começou a ser sintetizado em 1851. Contudo, foi pouco utilizado durante a história, dada a sua instabilidade e o seu preço elevado.

Conclusões

A Fluorescência de Raios X trouxe resultados conclusivos a respeito da composição elementar dos pigmentos e que apresentam grande consistência com a literatura já existente sobre a composição elementar de materiais pictóricos, se mostrando, de fato, uma técnica de grande utilidade na Arqueometria.

Resultados preliminares já permitem a indicação dos elementos químicos majoritários entre as amostras dos pigmentos amarelos e as suas identificações com aqueles já catalogados na literatura.

As Figuras 4, 5 e 6 contêm informações quantitativas sobre a presença dos elementos químicos mais característicos para a identificação dos pigmentos analisados.

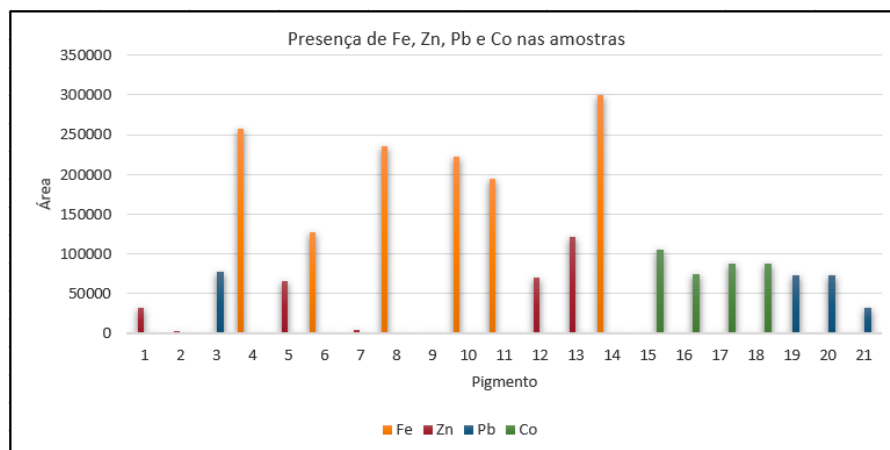


Figura 4: gráfico de barras indicando as quantidades de Fe, Zn, Pb e Co presentes nos 21 pigmentos amarelos analisados.

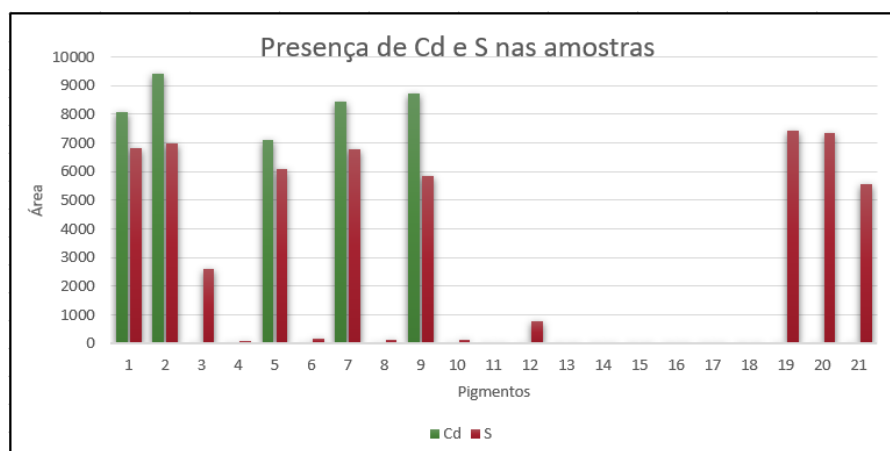


Figura 5: gráfico de barras indicando as quantidades de Cd e S nos 21 pigmentos amarelos analisados.

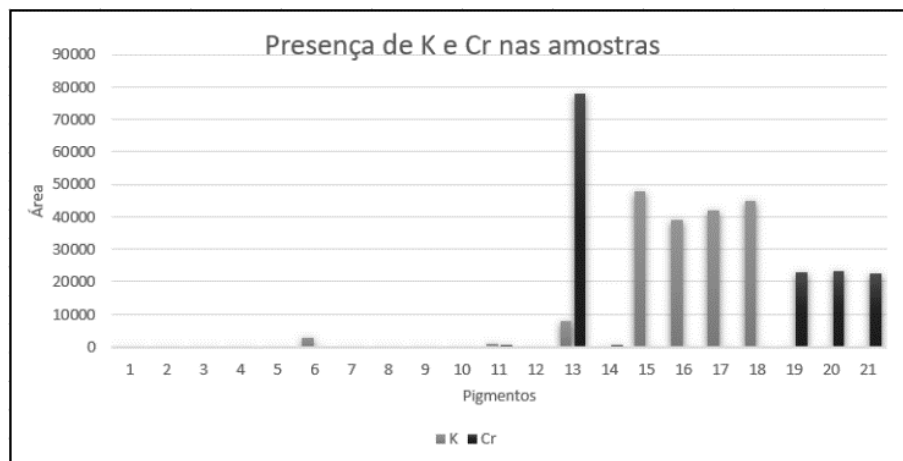


Figura 6: gráfico de barras indicando as quantidades de K e Cr nos pigmentos amarelos analisados.

Por fim, a Tabela 1 lista todos os 21 pigmentos estudados neste projeto com seus respectivos nomes na coleção da Pinacoteca e a identificação feita a partir dos resultados experimentais.

Prateleira 3					
Pigmento	Referência	Arquivo	Nome na coleção da Pinacoteca	Elementos majoritários	Sugestão
1	Pr03Pig01	190430ao	Amarelo Cadmio 2103	Zn, Cd, S	Amarelo de cádmio (CdS + ZnS)
2	Pr03Pig02	190430ap	Amarelo Cadmio Oscuro Kremer	Cd, S, Zn	Amarelo de cádmio (CdS + ZnS)
3	Pr03Pig03	190430aq	Amarelo Di Napoli 4310	Pb	Amarelo de Nápoles (Pb3(SbO4)2)
4	Pr03Pig04	190430ar	Yellow Oxide SGK	Fe	Ocre Amarelo (Fe2O3 · H2O)
5	Pr03Pig05	190430as	Siegle Cadmium	Zn, Cd, S	Amarelo de cádmio (CdS + ZnS)
6	Pr03Pig06	190430at	Siara Natural	Fe	Ocre Amarelo (Fe2O3 · H2O)
7	Pr03Pig07	190430au	Cadmium Orange IG Farbenindustr	Cd, S, Zn	Amarelo de cádmio (CdS + ZnS)
8	Pr03Pig08	190430av	Yellow Oxide SGK	Fe	Ocre Amarelo (Fe2O3 · H2O)
9	Pr03Pig09	190430aw	Cadmium Sulphide SGK	Cd, S	Amarelo de cádmio (CdS)
10	Pr03Pig10	190430ax	Rowney Yellow Ochre	Fe	Ocre Amarelo (Fe2O3 · H2O)
11	Pr03Pig11	190430ay	Bright Natural Ochre 793	Fe	Ocre Amarelo (Fe2O3 · H2O)
12	Pr03Pig12	190430az	Amarelo D'Onde	Zn	A definir
13	Pr03Pig13	190430ba	Siegle Zinkgelb	Zn, Cr	Amarelo de zinco (K2O · 4 ZnCrO4 · 3 H2O)
14	Pr03Pig14	190430bb	Giallo Di Marte Ossido Di Ferro PY42	Fe	Ocre Amarelo (Fe2O3 · H2O)
15	Pr03Pig15	190430bc	Cobalt Yellow Dark SGK	Co, K	Amarelo de cobalto (K3(Co(NO2)6))
16	Pr03Pig16	190430bd	Cobalt Yellow Dark SGK	Co, K	Amarelo de cobalto (K3(Co(NO2)6))
17	Pr03Pig17	190430be	Cobalt Yellow Dark SGK	Co, K	Amarelo de cobalto (K3(Co(NO2)6))
18	Pr03Pig18	190430bf	Cobalt Yellow Dark SGK	Co, K	Amarelo de cobalto (K3(Co(NO2)6))
19	Pr03Pig19	190502ae	Amarelo Sicomin LI6305 BAF	Pb, Cr, S	Amarelo de crômio (PbCrO4 · PbSO4)

Tabela 1: síntese dos resultados - lista dos 21 pigmentos analisados com seus respectivos nomes na coleção da Pinacoteca e suas identificações

Referências bibliográficas

[1] AMPTEK - <https://www.amptek.com/products/x-ray-sources>

[2] DOS SANTOS, Sónia Barros; CRUZ, António João. O desenvolvimento da ciência e da técnica no séc. XIX e os pigmentos amarelos usados em pintura em Portugal segundo a literatura técnica. 2009.

[3] CRUZ, António João. A matéria de que é feita a cor: os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização. **1os Encontros de Conservação e Restauro-Tecnologias**, 2000.

[4] FELLER, Robert L. Artist's pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol. 1. 1986.