



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DO CURSO DE QUÍMICA

BRUNA DUAILIBE FERREIRA PINHEIRO

**A QUÍMICA NA ARTE: COMPOSIÇÃO, REAÇÕES E O DESENVOLVIMENTO DE
MATERIAIS ARTÍSTICOS**

São Luís – MA

2022

BRUNA DUAILIBE FERREIRA PINHEIRO

**A QUÍMICA NA ARTE: COMPOSIÇÃO, REAÇÕES E O DESENVOLVIMENTO DE
MATERIAIS ARTÍSTICOS**

Artigo científico apresentado ao Curso de Química da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, como requisito para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador (a): Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra.

São Luís – MA

2022

Ficha Gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Pinheiro, Bruna Duailibe Ferreira.

A QUÍMICA NA ARTE: COMPOSIÇÃO, REAÇÕES E O
DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ARTÍSTICOS / Bruna Duailibe
Ferreira Pinheiro. - 2022.

65 f.

Orientador(a): Cícero Wellington Brito Bezerra.

Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão,
Universidade Federal do Maranhão, 2022.

1. Arte. 2. Materiais Artísticos. 3. Química. I.
Bezerra, Cícero Wellington Brito. II. Título.

BRUNA DUAILIBE FERREIRA PINHEIRO

**A QUÍMICA NA ARTE: COMPOSIÇÃO, REAÇÕES E O DESENVOLVIMENTO DE
MATERIAIS ARTÍSTICOS**

Artigo científico apresentado ao Curso de Química da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, como requisito para a obtenção do título de Licenciado em Química.

DATA DE APROVAÇÃO: 22 / 12 / 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão - DEQUI

Prof. Dr. Paulo Sérgio Silva Bezerra
Universidade Federal do Maranhão - DEQUI

Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento
Universidade Federal do Maranhão - DETE

Dedico este trabalho a minha família e amigos, por todo o suporte necessário para seguir meus sonhos

AGRADECIMENTOS

O curso de química foi uma das escolhas mais certas e especiais da minha vida. Ao longo desse caminho, tive a oportunidade de vivenciar esse sonho ao lado de pessoas que fizeram toda a diferença na minha vida. Meus agradecimentos vão a todos que me acompanharam e apoiaram até esse feliz momento.

Primeiramente, aos meus pais, Cristiane e Marcelo, que sempre me apoiaram nessa escolha de profissão independente de qualquer julgamento. Sem o apoio fundamental de vocês eu jamais teria conseguido chegar onde cheguei. Agradeço também ao meu namorado, Rafael, que me acompanha nessa jornada apoio desde o 3º período de faculdade: seu apoio foi um pilar imenso na minha vida.

As meus amigos da escola que são eternos, Carla, Ana Luiza, Luís Filipe e Arthur Santos, com quem compartilhei tantos momentos bons e com quem pude experienciar os intervalos na escola, os estudos, os vestibulares, as felicidades e perrengues da adolescência até o presente momento. A essa mesma instituição que estudei durante vários anos, Escola Crescimento, agradeço por ter me recebido neste ano como estagiária, onde pude atuar como professora e vivenciar a rotina pedagógica ao lado de pessoas que me instruíram e me deram o máximo de acolhimento, especialmente aos professores Sanley, Vicente, Eric e Gregory.

Aos meus colegas e amigos de faculdade que me acompanharam e com quem compartilhei os melhores momentos nessa universidade: Kaila, Ubirael, Rayssa, Fernanda, Mariana, Layla, Maiky e Wesley. Muito além das risadas, vocês foram meu suporte e levarei para sempre no coração. Aos colegas de laboratório que fiz durante o meio do curso e foram fundamentais para que eu permanecesse resiliente durante toda a pesquisa na graduação: Liane, Tyron, Leticia, Mauro, Rayan, Suringo e José. Muito obrigada pelos ensinamentos e pela paciência.

Agradeço também aos meus mestres da universidade que me ensinaram tudo sobre essa maravilhosa ciência, e cujo exemplo vou levar para sempre e guardar como inspiração de didática, assim como a coordenação que foi presente nessa jornada maravilhosa. Especialmente ao professor Cícero, agradeço pela orientação da pesquisa e pela paciência ao longo desses anos por todos os nossos projetos.

Aos meus colegas de trabalho que de várias formas me inspiraram para fazer essa pesquisa: Pedro, Laissa, Filipe, Geovane e Kauan, vocês são os artistas mais talentosos que eu conheço. E por fim, aos meus queridos alunos que sempre foram o meu ponto de chegada nesse trajeto de ser professora.

“A verdadeira ciência se assemelha a arte, da mesma forma como a verdadeira arte sempre inclui elementos científicos. As duas refletem aspectos diferentes e complementares da experiência humana, e só quando tomadas em conjunto nos dão uma ideia completa do mundo (...).”

Leonid Ponomarev – In Quest of the Quantum

APRESENTAÇÃO

Durante o ensino médio, é muito comum que muitos estudantes do ensino médio apresentem certa aversão pela área de ciências exatas e da natureza. Essa falta de motivação em relação a disciplinas como química, física e matemática se justificam por diversas razões, e entre elas, o distanciamento entre a realidade do aluno e os conteúdos estudados. Nesse contexto, diversos projetos e propostas são realizados e praticados por professores que buscam tornar a ciência mais interessante e palpável. Algumas atividades dinâmicas por meio de jogos, gamificações, experimentos, contextualizações e interdisciplinaridade fazem parte desse leque de mudanças no ensino de química.

Diante desse conjunto de necessárias mudanças que moldam a didática, além dos objetivos previstos pela própria BNCC, surgiu a necessidade de elaborar um material que estreitasse a relação entre a química e o cotidiano dos alunos em certos aspectos. Os conteúdos de química trabalhados em sala de aula, podem ser relacionados com disciplinas da própria grade curricular das escolas, como o ensino de Arte. A partir de uma relação inusitada, as duas disciplinas podem tornar o processo educativo mais atrativo e funcional para os alunos por meio da sua conexão.

A partir desses pontos expostos, este trabalho aborda as múltiplas relações possíveis entre conteúdos científicos envolvendo química e os materiais artísticos mais comuns, levando a um entendimento da funcionalidade de cada elemento na construção de uma obra. Esse material é especialmente útil para professores que desejam propor uma conexão entre duas áreas para que os alunos possam se aprofundar e entender a utilidade de cada material, quanto para alunos envolvidos com o meio artístico que se interessem pela parte científica.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1	Espectro eletromagnético.....	14
Figura 2	Círculo Cromático.....	15
Figura 3	Conversão do cis 11-cis-retinal ao trans-retinal.....	15
Figura 4	Diagrama do desdobramento dos orbitais d em campo octaédrico.....	17
Figura 5	Diferença de gaps (energias de transição) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) em 1 (condutores), 2 (semicondutores) e 3 (isolantes).....	18
Figura 6	Energias relativas dos orbitais π do eteno e do 1,3 – butadieno.....	19
Figura 7	Ornamento egípcio de pedras de lápis – lazúli.....	20
Figura 8	Estrutura do corante “púrpura tíria”.....	21
Figura 9	Estrutura do ácido carmínico.....	22
Figura 10	Moléculas de bixina e isobixina.....	23
Figura 11	Moléculas brasileína e brasilina.....	23
Figura 12	Molécula Genipina.....	23
Figura 13	Componente de plantas <i>Indigofera</i> antes e após processo de obtenção do azul.....	24
Figura 14	Pintura de Leonardo da Vinci, Ginevra de’ Benci.....	25
Figura 15	Azul da Prússia.....	26
Figura 16	Arsenito de cobre.....	27
Figura 17	Amarelo de cádmio (sulfeto de cádmio).....	27
Figura 18	Anilina.....	28
Figura 19	Moléculas presentes no pigmento “malve”.....	28

Figura 20	Ftalocianina Cúprica.....	29
Figura 21	Quinacridona violeta 19.....	29
Figura 22	Algumas moléculas presentes na composição da goma arábica: a) galactose, b) arabinose, c) ácido glicurônico.....	31
Figura 23	O Nascimento de Vênus de Sandro Botticelli, pintura com técnica de têmpera do ano de 1482.....	32
Figura 24	Ácidos encontrados em óleos de secagem: a) Ácido oleico, b) Ácido linoleico, c) Ácido linolênico.....	33
Figura 25	Saída do hidrogênio do carbono terciário.....	34
Figura 26	Formação de híbridos de ressonância.....	34
Figura 27	Oxidação e formação de hidroperóxidos.....	35
Figura 28	Monômero de celulose.....	37
Figura 29	Interação do agente coagulante com a fibra de celulose e a colofônia.....	38
Figura 30	Absorção de água em papel produzido sob diferentes condições de pH.....	38
Figura 31	Reação entre celulose e AKD.....	39
Figura 32	Reação entre celulose e ASA.....	39
Figura 33	Mistura de água, grafite e argila na fábrica Faber Castell.....	41

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	13
2.TINTAS E PIGMENTOS.....	14
2.1.O fenômeno da cor.....	14
2.2.Pré-História.....	19
2.3.Idade antiga.....	20
2.4.Período medieval e renascimento.....	24
2.5. Da revolução industrial as tendências atuais.....	26
3. DILUENTES E AGLUTINANTES: GOMAS, ÓLEOS, RESINAS, EMULSÕES E SOLVENTES.....	30
3.1.Os primeiros aglutinantes: gomas e a técnica de aquarela.....	30
3.2.Têmpera: emulsões de ovo.....	31
3.3. Óleos e resinas: processos de secagem e composição.....	32
3.4. Solventes: principais aplicações.....	35
4. SUPORTES: FABRICAÇÃO DE PAPEL.....	36
5. LÁPIS.....	40
6. CONCLUSÃO.....	41
7. REFERÊNCIAS.....	43

A QUÍMICA NA ARTE: COMPOSIÇÃO, REAÇÕES E O DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ARTÍSTICOS

Bruna Duailibe Ferreira Pinheiro¹, Cícero Wellington Brito Bezerra²

Resumo

Normalmente o ensino de ciências parte do concreto para o abstrato, do fenômeno para a causa, ressaltando os contextos em que os conteúdos farão sentido para os alunos. Como são poucos os textos que exploram a presença da Química na constituição dos materiais cotidianos, notadamente escolares e artísticos, este presente artigo busca preencher esta lacuna, discorrendo, por um viés químico, acerca dos materiais mais utilizados no meio artístico, como: lápis, óleos, resinas, pigmentos e papéis. Aspectos como composição, fabricação, interações e reações químicas destes materiais são descritos, utilizando-se argumentos que abrangem conceitos e conteúdos de interesse do Ensino Médio, a exemplo de: teorias atômicas, fórmulas moleculares, equações químicas, polaridade, ligações químicas. A relação entre a arte e a química é estreitada, e se apresenta como uma inusitada possibilidade de interdisciplinaridade no meio educacional.

Palavras - chave: Arte. Química. Materiais artísticos. Composição. Ensino de Química.

¹Graduanda em Química pela Universidade Federal do Maranhão. - UFMA
E-mail: Brunaduailibe48@gmail.com

²Professor (a) Doutor. E-mail: cwb.bezerra@ufma.br

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta e produção dos primeiros pigmentos a partir da natureza, o homem iniciou a atividade do desenho e da pintura. A partir dessa atividade, diversas representações foram feitas ao longo da história, simbolizando o cotidiano, alimentação, objetos, mitos e religião. O desenho, a pintura e o ideal de representação de imagens são ofícios que se apresentam de diversas formas e em diferentes idades nas sociedades atuais.

Durante o período escolar, a prática do desenho é incentivada principalmente nos anos iniciais, perdurando até aproximadamente o início da adolescência. Por volta de dez ou doze anos, a maioria das crianças se dedica a tentar reproduzir desenhos realistas, gerando frustrações e algumas desistências¹. Apesar disso, é comum que alguns estudantes percebam e desenvolvam certa aptidão para atividades artísticas, levando esse conhecimento e prática por grande parte do ensino médio, se destacando positivamente em disciplinas que utilizem essas habilidades.

No meio educacional, as disciplinas de ciências da natureza apresentam a possibilidade de se comunicar com diferentes áreas, traçando paralelos entre assuntos presentes no cotidiano de alunos. Além disso, a própria BNCC elucida a importância de estudantes do ensino médio serem protagonistas no próprio processo de educação, reconhecendo a si mesmos como parte construtora de seus currículos². Nessa perspectiva, a proposta de escolas que aproximem a vivência de cada aluno aos conteúdos trabalhados em sala pode ser feita desenvolvendo metodologias capazes de envolver aprendizados de conteúdos que se apliquem a diversas realidades e contextos dos alunos.

Nos últimos anos alguns exemplos de projetos relacionando conteúdos de química e arte foram publicados e apresentam atividades como extração de corantes naturais para criação de telas de arte africana³, criação de desenhos representando conceitos químicos⁴ e produção de quadros com reações de precipitação⁵. Esses tipos de projetos contribuem para a construção de conexões entre áreas diferentes que, à primeira vista, não possuem nada de semelhante. Nesse contexto, o tratamento realizado das ciências da natureza é esperado pela própria BNCC, relacionando-se principalmente com habilidades previstas como a EM13CNT307, que trata, resumidamente, da capacidade de analisar estruturas e propriedades de cada material avaliando seu uso e impactos².

Dessa forma, buscou-se reunir em um único material as principais contribuições da ciência (e mais especificamente a química) para a fabricação e desenvolvimento de materiais artísticos. Essas contribuições se relacionam principalmente com a composição, reações de

obtenção, fenômenos ópticos que envolvam modelos atômicos e ligações intermoleculares. As referências realizadas para a produção desse artigo foram obtidas a partir da consulta as bases de dados Google Acadêmico e Periódicos da Capes, além de livros típicos da graduação.

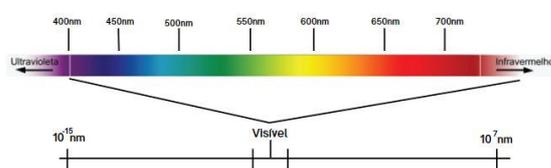
2. TINTAS E PIGMENTOS

2.1. O fenômeno da cor

A presença das cores no nosso dia-a-dia é evidenciada em todo ambiente que contenha alguma fonte de luz, afinal, a sua percepção só é possível por intermédio de luminosidade. Essa relação cor-luz foi estudada a fundo por Isaac Newton, no seu manuscrito “Sobre as cores”, onde descreve os diferentes experimentos realizados com prismas. Nesses experimentos, Newton elucida alguns aspectos importantes acerca da natureza da luz em relação as cores, tais como: a complementariedade das cores, dispersão cromática, dispersão luminosa em vários meios e até mesmo a relação desses fenômenos com o olho humano⁶.

As observações acerca da natureza da luz culminaram com a proposta da dualidade partícula-onda, generalizada para quaisquer partículas em movimento pelo físico francês Louis de Broglie, no ano de 1923⁷. Porém, em relação aos fenômenos que envolvem a participação da luz na formação da cor, o seu caráter ondulatório justifica melhor os fatos observados. Ao considerarmos suas propriedades ondulatórias, descrevemos a luz pelas características gerais das ondas, i. e., portadoras de frequência (ν) e comprimento de onda (λ)⁸. Todas as ondas identificadas possuem essas características, que são observadas em ordem no espectro eletromagnético da Fig. 1.

Fig. 1: Espectro Eletromagnético



Fonte (Próprio Autor)

De acordo com esse espectro, apesar de existirem comprimentos de onda de 10^7 nm a 10^{-15} nm, a parte que compreende as ondas responsáveis pelas cores (luz visível) é bem estreita, aproximadamente entre os limites de 400 a 700 nm. Portanto, todas as cores observadas no universo são resultado das ondas que podem ser captadas pelo olho humano. De forma geral, Newton descreve que essa percepção se dá por meio dos fenômenos

ondulatórios de absorção e reflexão, ou seja, quando um objeto aparenta tonalidade azul sob uma luz branca, isso implica dizer que ocorreu uma absorção das ondas correspondentes aos tons opostos (laranja) e uma reflexão da onda correspondente a tonalidade azul^{8,9}. A essas cores opostas dá-se o nome de cores complementares, as quais podem ser visualizadas na Fig. 2:

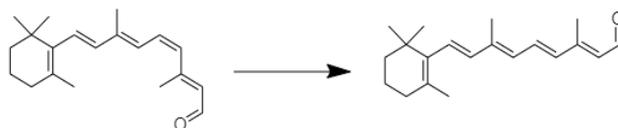
Fig. 2: Círculo Cromático



FONTE: (Próprio Autor)

A capacidade dos olhos captarem determinadas cores refletidas pelos objetos é devida as células presentes na retina: os cones (localizados na parte central da retina) e os bastonetes¹⁰. Em ambas as células ocorre a presença da molécula 11-cis-retinal, ligada a proteína opsina, que se isomeriza no formato trans-retinal pela ação de um fóton, mudando sua estrutura conformacional e produzindo um sinal visual¹¹. Essa mudança de conformação ocorre gerando uma estrutura mais rígida que leva a formação de uma série de oxidações e reduções de forma que o isômero retorne ao seu estado original^{9,11}. A Fig. 3 apresenta a conversão de um isômero a outro:

Fig. 3: Conversão do 11-cis-retinal ao trans-retinal



Fonte: (Próprio autor)

Esse mecanismo de recebimento e de interpretação das ondas eletromagnéticas ocorre através de uma cinética extremamente rápida, simultâneo à formação das imagens. Nesse contexto, as ligações químicas, assim como movimentação de elétrons estão intimamente ligados com esse processo.

Por volta dos anos 1900, o físico Max Planck desenvolveu uma equação buscando explicar a radiação de um corpo negro, até então incoerente com a física clássica. A ideia de Planck demonstrava a existência de osciladores de energia que emitiam uma energia bem definida e descontínua (pacote de energia) do qual ele denominou de *quantum*¹². Posteriormente, em seu modelo atômico, Bohr introduziu a ideia de Planck de quantização da

energia, relacionando-a com a transição de elétrons em camadas eletrônicas: ao serem excitados, absorvendo um *quantum* de energia, os elétrons saltam para uma camada mais externa, e ao retornarem emitem o mesmo *quantum* de energia^{8,12}. A equação de Planck está apresentada na Eq. 1, em que: E é a energia envolvida (no caso, emissão), h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação, a qual corresponde aos valores possíveis contemplados no espectro eletromagnético da Fig. 1. Quando esses valores de frequência se encontram dentro da faixa do visível, o *quantum* emitido pode promover o efeito visual da cor⁸.

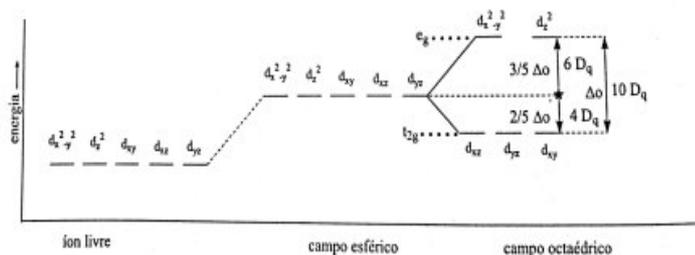
$$E = h\nu \quad (\text{Eq. 1})$$

A comprovação desse efeito pode ser facilmente realizada por um simples teste de chama, no qual uma variedade de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos são colocados em uma chama e a cor resultante é oriunda das transições eletrônicas naquele meio¹³.

O mesmo princípio de absorção/emissão de luz pode ser aplicado para justificar a diversidade de cores dos compostos envolvendo metais de transição. Em 1893, Alfred Werner estabeleceu que cada metal possui dois tipos de valência: a primária (número de oxidação) e a secundária (número de coordenação), de forma que possa fazer mais ligações do que o seu número de oxidação¹⁴. Posteriormente, a natureza dessas ligações foi pensada por Linus Pauling, através do modelo da teoria de ligações de valência (TLV), e por Mulliken, Hund, Slater e Lennard-Jones, através do modelo da teoria dos orbitais moleculares (TOM). Hans Bethe e Van Vleck desenvolveram a teoria do campo cristalino (TCC), que considera o efeito nos orbitais *d* causado pela presença dos ligantes, considerados unicamente como cargas pontuais¹⁴.

A TCC é capaz de explicar as cores observadas nos complexos de coordenação, na medida em que considera que os orbitais *d* do centro metálico perdem a degenerescência em função do campo causado pela presença dos ligantes. Assim, para um número de coordenação 6, campo octaédrico, os ligantes se aproximam do centro metálico pelos eixos x, y e z, aumentando a energia dos orbitais que apontam sobre estes eixos, notadamente os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (Fig. 4). diferença de energia dos orbitais: os orbitais nos eixos são mais energéticos que do plano (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz})¹⁴.

Fig. 4: Diagrama do desdobramento dos orbitais d em campo octaédrico



Fonte: (COSTA, 2004)

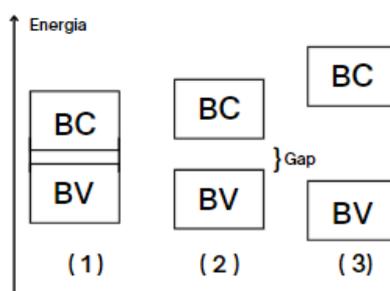
A diferença de energia entre os novos conjuntos de orbitais d (e_g e t_{2g}) é conhecida por parâmetro de desdobramento do campo, e é o que que permite a transição eletrônica para o surgimento da cor dos compostos. Essa variação de energia, por ser baixa, cai na faixa do visível do espectro eletromagnético. Isso significa que, quando a luz branca (solar, por exemplo ou a de uma lâmpada) incide sobre o complexo, ele absorve luz desta região, em frequência ou comprimento de onda específico, para a excitação eletrônica $e_g \leftarrow t_{2g}$. A cor resultante do complexo corresponderá à complementar desta frequência absorvida: se um elétron absorve luz com comprimento de onda de cor azul, então emitirá uma tonalidade alaranjada (cor oposta)^{14,15}. É importante mencionar que o parâmetro de desdobramento do campo depende da natureza do metal (quantidade de elétrons d , tamanho) e natureza e quantidade dos ligantes, que irão definir a simetria do campo. Daí a diversidade de cores observada¹⁴.

Em alguns compostos inorgânicos, porém, as colorações observadas não são resultantes das transições de elétrons dentro dos orbitais de um mesmo elemento, e sim por outros efeitos ópticos, como é o caso de alguns pigmentos utilizados para a pintura que serão mencionados posteriormente. A percepção da cor pode ser causada pela passagem de um elétron de um orbital mais externo de um elemento para o orbital de um outro elemento químico, como é o caso do azul da Prússia. Orna¹⁵ descreveu a coloração azulada deste complexo, pigmento utilizado a partir do século XVIII, como resultado de uma banda de intervalência: o composto $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ possui o ferro em dois estados de oxidação (Fe^{+3} e Fe^{+2}), de forma que ocorra uma oxidação e redução parcial desses dois centros levando a absorção de comprimentos de onda correspondentes a cor laranja.

Outras transições que podem provocar a presença de cor é a que ocorre em semicondutores: a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Nesse tipo de transição característica de sólidos metálicos, um elétron absorve energia e salta da

banda de valência (orbitais preenchidos de elétrons) para uma banda de condução (orbital vazio)^{8,16}. Em condutores normais, essa variação de energia é muito pequena, de forma que a absorção de luz pode ocorrer em qualquer comprimento de onda, diferente dos semicondutores, que possuem transições específicas, como representa a Fig. 5. Um exemplo de compostos pigmentados que possuem esse tipo de transição é o cinábrio (HgS) de coloração vermelha e o atual amarelo de cádmio (CdS)¹⁵.

Figura 5: Diferença de gaps (energias de transição) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) em 1 (condutores metálicos), 2 (semicondutores) e 3 (isolantes).



Fonte: (Próprio Autor)

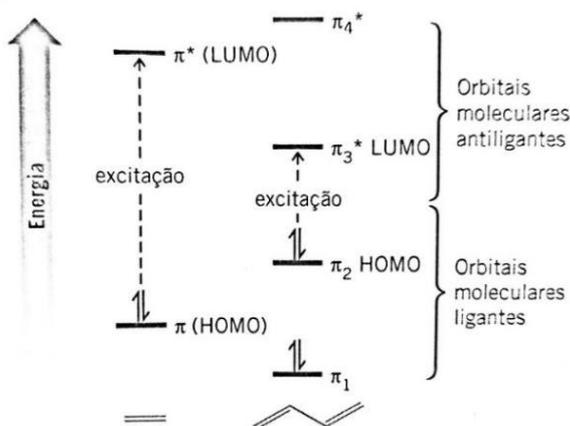
Ocorre ainda a presença de cores iridescentes em alguns compostos inorgânicos como a opala, considerada um hidrato de sílica ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de aspecto coloidal. O aspecto de iridescência desse composto nada tem a ver com transições eletrônicas, e sim, com a difração de Bragg, fenômeno no qual a luz difrata em diferentes direções, compondo diversas cores e alguns feixes não podem se propagar no interior do material¹⁷.

O fenômeno da cor também pode ser observado em compostos orgânicos. Neste caso, a cor se dá em função da presença de ligações π conjugadas, ou seja, ligações duplas intercaladas por ligações simples¹⁸.

Moléculas que apresentam sistemas conjugados na sua estrutura possuem a capacidade de absorver na região do visível, provocando transição eletrônica entre os orbitais de fronteira HOMO (orbitais moleculares ocupados de maior energia) e LUMO (orbitais moleculares desocupados de menor energia). A Fig. 6 apresenta, de forma simplificada, transições do tipo HOMO-LUMO^{9,18}. Como o gap de energia HOMO-LUMO varia de composto para composto, variam também as frequências de absorção e, conseqüentemente, as colorações das substâncias. Outro fator que interfere na coloração, para estes casos, é a quantidade de ligações π conjugadas. Como regra, quanto maior o número de ligações conjugadas em um

composto, maior será o comprimento de onda em que ele irá absorver para a promoção eletrônica HOMO-LUMO¹⁸.

Fig. 6: Energias relativas dos orbitais π do eteno e do 1,3-butadieno



Fonte: (SOLOMONS, 2009)

O nome “cromóforo” é utilizado para designar um conjunto de conjugações em cadeias abertas ou fechadas que promovem a cor nos compostos orgânicos, assim como os “auxocromóforos”, que são estruturas ligadas as conjugações e podem modificar a absorção de cor^{9,18}. Em relação aos pigmentos utilizados no meio artístico, destacam-se os cromóforos do tipo azo, perilenos, quinacridonas, antraquinonas, dioxazinas e ftalocianinas⁹. Os cromóforos azo são caracterizados pela presença do agrupamento (-N=N-), enquanto as antraquinonas se destacam pelo hexano portador de duplas com oxigênios. Em outras estruturas é comum também a presença de anéis cíclicos e conjugações.

2.2. Pré-história

Os primeiros pigmentos utilizados para produção de pinturas datam da pré-história, período compreendido entre 3500 a.C e 3000 a.C, aproximadamente. As primeiras manifestações de pinturas em grutas, blocos e paredões apresentavam diferentes pigmentos e formas de fixação nesses suportes. Os pigmentos naturais identificados em grutas de diversas localidades possuem uma composição variada, predominando principalmente os tons de ocre, vermelho, amarelo, preto e branco¹⁹. Devido a ações exógenas, alguns pigmentos mudaram de composição e intensidade, não permanecendo na forma inicial, contudo, com o auxílio de análises químicas (FTIR, DRX, RMN, MEV) é possível identificar algumas composições químicas predominantes^{20,21,22}.

Os principais componentes químicos encontrados na composição dos pigmentos rupestres são: a hematita²⁰ (Fe_2O_3), de tom frequentemente avermelhado, goethita²⁰

(FeO(OH)), de ocorrência em vários tons, caulinita²¹ (Al₂O₃. SiO₂. H₂O), de tonalidade amarela e carvão²³, proveniente de matéria orgânica (inclusive capaz de auxiliar em datações da própria tinta¹⁹). Algumas colorações como roxo e azul são observadas em menor quantidade, e frequentemente são decorrentes de reações químicas ao longo dos anos de exposição^{20,21,24}.

Essas mudanças de coloração foram identificadas como decorrência da variação da própria morfologia de óxidos de ferro sob efeito térmico, formando outras cores. A presença da cor roxa nas amostras evidencia que houve modificação da estrutura do material, provocando até mesmo mudança no tamanho de partículas, de forma que o pigmento roxo tem maior granulometria e a hematita maior cristalinidade^{20,21}.

Em diferentes abrigos da Patagônia foram observadas ocorrência de colorações brancas e esverdeadas, indicando a presença de gipsita (CaSO₄) e calcita (CaCO₃)²². Os mesmos minerais foram encontrados em abrigos da região da Espanha²⁵. A coloração azul em pinturas também foi encontrada no Brasil, porém, a identificação revelou uma pintura preta anterior de carvão com deposição posterior de uma camada mineral rica em silício, causando o efeito azulado²⁴.

As análises dos componentes das pinturas rupestres revelaram, assim, pigmentos encontrados na natureza, de composição semelhante entre si, passíveis de deterioração e mudanças de coloração em função do intemperismo.

2.3. Idade Antiga

Com o avanço da tecnologia e mudanças nas atividades sociais, o objetivo da pintura modificou-se. Em consequência, a composição e performance das tintas utilizadas também aumentou. O Egito, considerado o epicentro dessa transformação, destacou-se com a produção de tintas para escrita. De modo geral, os egípcios utilizavam uma dispersão de partículas de carbono (carvão ou fuligem) na água para misturas de tintas pretas²⁶. Posteriormente, pigmentos vermelhos, róseos e azulados foram encontrados, revelando outras composições.

A análise desses pigmentos mostrou a ocorrência predominante de óxidos, principalmente hematita (Fe₂O₃), cinábrio (HgS) e realgar (As₄S₄) para a coloração vermelha. Esses pigmentos eram obtidos por meio dos seus respectivos minérios²⁷. Outro pigmento identificado, na tonalidade azul, foi o silicato de cobre e cálcio (CaCuSi₄O₁₀), chamada de cuprovaíta ou “azul egípcio”. Esse é considerado um dos primeiros pigmentos sintéticos, devido a sua forma de obtenção por meio da calcinação de sais²⁸. A tonalidade de verde

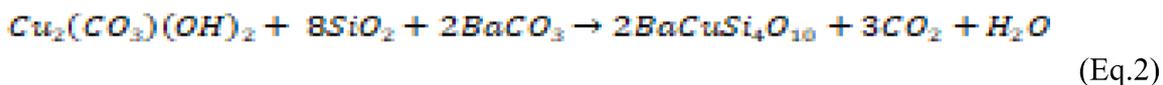
apresenta uma grande concentração de cuprovaíta aliada a outros minerais compostos por cobre, alumínio e cloretos (atacamita, caulinita e paratacamita) e a tonalidade roxa foi identificada como uma mistura de pigmentos azuis e vermelhos^{28,29,30}. A Fig. 7 apresenta um artefato egípcio que contém pedras de lápis-lazúli, outro pigmento utilizado com o azul egípcio para coloração azul²⁶.

Figura 7– Ornamento egípcio de pedras de lápis-lazúli



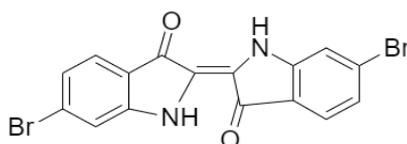
Fonte: (ATKINS, 2018)

A cultura chinesa também foi marcada por uma diversidade na paleta de cores, incluindo a produção do “azul de han”, pigmento muito semelhante ao azul egípcio. O mineral era obtido por meio de calcinação de sais de bário, cobre e silício, produzindo o composto $BaCuSi_4O_{10}$, reação demonstrada na Eq.2²⁸. Outra tonalidade derivada do azul de han é o “roxo de Han”, que continha uma composição muito semelhante, porém, com adicionais de óxidos de cobre²⁸.



Outro pigmento produzido nessa época e de importante valor econômico foi o “púrpura tíria”, retirado de moluscos que habitavam o mar Mediterrâneo. Esse pigmento, inicialmente produzido pelos fenícios e posteriormente pelos romanos, apresentava uma tonalidade roxa que se fixava bem no vestuário da época^{31,32}. A estrutura molecular do púrpura está representada na Fig.8:

Fig.8: Estrutura do corante “púrpura tíria”

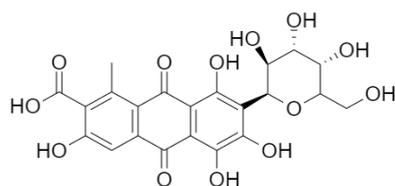


(Fonte: Próprio autor)

A arte grega e romana também apresentava uma gama de pigmentos, alguns produzidos por meio da calcinação, assim como o azul egípcio. O chumbo, formador de vários óxidos, deu origem aos pigmentos de tom amarelo, vermelho e branco, utilizados em pinturas e afrescos greco-romanos. Um dos pigmentos amarelados era o monóxido de chumbo (PbO), de cor semelhante ao enxofre e denominado “massicote” que era obtido a partir do aquecimento do carbonato básico de chumbo $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ de tonalidade branca³³. Para obtenção de tons alaranjados, era utilizado o mesmo monóxido de chumbo e o tetraóxido de chumbo (Pb_3O_4) de tom avermelhado³³. Esse material avermelhado, era denominado “litargírio” e posteriormente descobriu-se que era possível sua obtenção por meio do aquecimento do carbonato básico de chumbo a uma temperatura de 480 °C³³.

Os pigmentos utilizados nas civilizações pré-colombianas provinham de diferentes origens. Para formação de pigmentos de tonalidade azul e verde observadas nos murais, a civilização dos Maias, utilizava plantas da espécie *Indigofera*, assim como alguns minerais como malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_2$), pseudomalaquita ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) e veszelyta³⁴. O material produzido a partir das plantas *Indigofera* possui até hoje uma conservação extraordinária, mesmo com a ação do intemperismo ao longo dos anos³⁵. Ainda nesse contexto, a civilização Asteca desenvolveu tecnologia para a extração de um pigmento vermelho denominado “ácido carmínico”, obtido do inseto *Dactylopius coccus*. Esse composto (Fig.9) foi extremamente valorizado e comercializado para utilização na indústria têxtil e na produção de telas desde o período pré-hispânico até meados do século XIX devido ao seu alto poder de fixação^{36,37}.

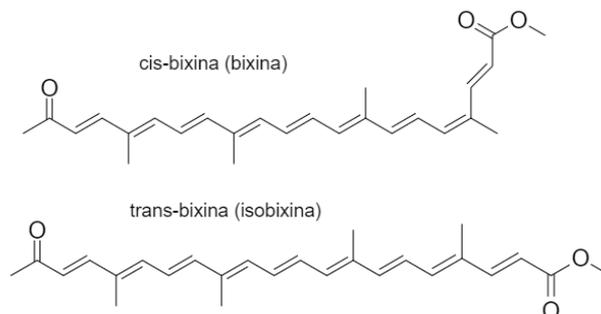
Fig. 9: Estrutura do ácido carmínico



Fonte: (Próprio autor)

No Brasil, os pigmentos naturais eram utilizados pelos indígenas como pintura corporal e coloração de comidas e bebidas, como o “urucum”. Esse pigmento, proveniente de uma planta nativa da região (*Bixa orellana*), apresenta um aspecto avermelhado, e ainda é utilizado como corante alimentício e cosmético devido as suas propriedades atóxicas³⁸. O seu componente que revela a cor avermelhada é a molécula de bixina, que é encontrada naturalmente na forma *cis* e no processo de extração se isomeriza na forma *trans* isobixina³⁹ (Fig.10)

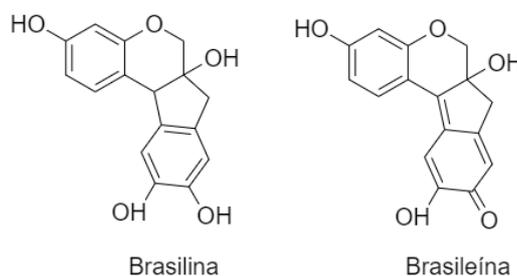
Fig. 10: Moléculas de bixina e isobixina



Fonte: (Próprio autor)

Nos primeiros anos da colonização das terras brasileiras, os franceses deram início a comercialização do pau-brasil (*Paubrasilia echinata*), uma árvore cujo extrato possui uma cor avermelhada, posteriormente utilizada como tinta de escrita e tingimento de tecidos. O extrato da planta possui a molécula “brasilina”, que após sofrer oxidação tem como produto a molécula “brasileína”⁴⁰ (Fig. 11).

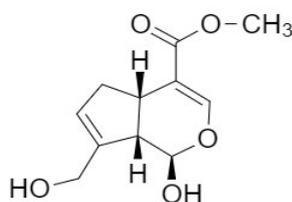
Fig. 11: Moléculas brasileína e brasilina



Fonte: (Próprio autor)

Além desses pigmentos naturais, os indígenas também utilizavam pigmentos extraídos das sementes de jenipapo (*Genipa americana*) para a produção da cor preta encontrada em suas tatuagens. A estrutura responsável pela coloração é a molécula “genipina”, que se torna escura em contato com as proteínas da pele⁴⁰ (Fig.12)

Fig. 12: Molécula Genipina



Fonte: (Próprio autor)

2.4. Período medieval e renascimento

Ao longo dos anos, a sociedade europeia cedeu a um modo de vida feudal e sob forte influência da igreja católica. Como símbolo desse poder religioso, em 1464 a igreja troca as cores roxas utilizadas na nobreza romana pela tonalidade vermelha, representada também em pinturas medievais. Para a produção da cor vermelha, utilizou-se durante um curto período de tempo, o fluido extraído do inseto *Kermes vermilio*, que pouco tempo depois foi substituído pela comercialização de outro pigmento da américa espanhola denominado “chochonilla”⁴¹. O corante chochonilla também era proveniente de um fluido de origem animal do inseto *Dactylopius coccus*, extraído por meio da secagem dos insetos seguido da adição de solvente em meio alcalino⁴². A molécula responsável pela coloração do chochonilla é o ácido carmínico (Fig. 9) e sua coloração vermelha é obtida por meio da complexação do ácido com os metais alumínio, ferro ou estanho⁴². Outro pigmento que apresenta reações dinâmicas é o “sangue de dragão”, retirado de árvores, que em soluções ácidas se apresentam catiônicas (coloração amarelada) e em soluções menos ácidas apresentam sua tonalidade vermelha⁴³.

A utilização das tonalidades azuis na idade média também teve seu simbolismo sacro, sendo representados a partir do século XII no vestuário da Virgem Maria^{44,45}. Os pigmentos azuis produzidos na idade média provinham basicamente de duas origens diferentes: lápis-lazúli (comentado anteriormente, e uma pedra rara) e extrato de plantas da família *Indigofera*, assim como os Maias³⁵. O “azul ultramarino” era o nome dado ao pó retirado da pedra de lápis-lazúli, que corresponde ao complexo inorgânico $(\text{Na,Ca})_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S},\text{SO}_4)$, e extremamente caro devido à escassez da pedra^{45,46}. O extrato retirado das plantas (indicano) passava por um processo de fermentação para obtenção do “indoxil” de cor esverdeada. Para a transformação que dá origem ao tom azulado, era necessário a agitação do recipiente provocando a oxidação do composto levando a formação da molécula de “indigotina”⁴⁷. As fórmulas do precursor e dos produtos desses processos estão representadas na Fig.13:



Fig 13 – Componente de plantas *Indigofera* antes e após processo de obtenção do azul

Fonte: (Próprio autor)

Os outros pigmentos utilizados eram a base de chumbo: carbonato básico de chumbo ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e um óxido de chumbo contendo estanho (Pb_2SnO_4) para pigmentos brancos ou amarelados respectivamente, carbono puro (negro de fumo) para colorações negras, compostos formados por cobre para pigmentos esverdeados como é o caso do “verdigris”, uma mistura de acetatos de cobre^{35,45}.

Durante o período do renascimento, outros pigmentos foram sendo incorporados, como o “amarelo de Nápoles, fabricado por meio do aquecimento de nitrato ou óxido de chumbo com um composto de antimônio, dando origem ao $\text{PbSbO}_4 / \text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$ ⁴⁵. A época do Renascimento foi marcada pela busca da arte da antiguidade clássica, e diversas técnicas foram desenvolvidas durante este período, como a perspectiva, utilização da proporção áurea e esfumo⁴⁸.

Nesse contexto, a figura do artista, cientista e engenheiro Leonardo da Vinci é peça-chave para compreender a influência dos ideais renascentistas na pintura. Apesar de não existirem muitos registros acerca dos pigmentos utilizados nas suas pinturas, é possível identificar por meio de DRX e outras técnicas, certos pigmentos nas pinturas de Leonardo. Alguns desses pigmentos são: branco de chumbo $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ em diferentes granulometrias (fato que muda o aspecto final da obra), azul ultramarino, cinábrio (HgS), além de alguns pigmentos modernos como azul de cobalto, demonstrando que houveram algumas tentativas de restauração das obras.^{49,50} Para suas técnicas de “sfumato”, contrariando o que era esperado, Leonardo não utilizava os pigmentos pretos comuns como “negro de fumo (carbono) ou negro de ossos, mas sim, alguns óxidos de manganês. Esse tipo de óxido reagia mal com os aglutinantes utilizados, mas Da Vinci produzia um pó fino por meio de moagem, de forma que o pigmento tivesse uma melhor aderência e homogeneidade na pintura⁵¹. A Fig 14 apresenta uma das famosas pinturas de Leonardo⁵².

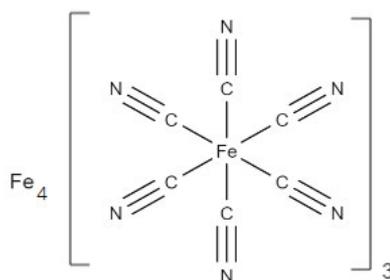
Figura 14 – Pintura de Leonardo da Vinci, Ginevra de’ Benci



(VINCI, 1474)

No ano de 1706, perto do fim do renascimento, um pigmento azul foi produzido acidentalmente na Alemanha pelo fabricante de tintas Diesbach. Durante o acidente, o produtor manipulava um pigmento vermelho com compostos de potássio, quando utilizou um lote de potássio contaminado com ferro^{45,51}. A sua coloração azulada é devido a transição de dois estados de oxidação do ferro (Fe^{3+} e Fe^{+2}), de forma que os elétrons se movimentem e absorvam energia na faixa do vermelho e laranja⁵³. A Fig. 15 apresenta o complexo de ferro que origina o azul da prússia, como ficou conhecido, ferrocianeto férrico ou hexacianoferrato(II) de ferro(III). Como é possível observar no complexo, o ânion cianeto (CN^-) faz parte de sua composição. Em contato com meios ácidos, o complexo pode liberar HCN (cianeto de hidrogênio), um gás altamente tóxico, fato que só foi descoberto em 1782 pelo químico Carl Wilhelm Scheele, que faleceu após a síntese⁵³.

Fig. 15: Azul da prússia



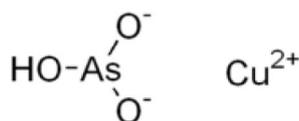
Fonte: (Próprio autor)

2.5. Da revolução industrial as tendências atuais

O cenário político e estrutural da Inglaterra do século XVIII propiciou o surgimento de um país industrial desenvolvido economicamente, fator que se alastrou nos anos seguintes por toda a Europa. A invenção das máquinas a vapor e o investimento na indústria têxtil acarretaram em um aprimoramento no setor de pigmentos. No ano de 1775, um pigmento verde a base de arsênio, (CuHAsO_3) foi desenvolvido e utilizado na pigmentação de papel de parede, vestidos e posteriormente na pintura. Esse pigmento era denominado “verde de Scheele” ou “verde de Schweinfurt”, e possuía uma pigmentação considerada extraordinária para os padrões da época, além de uma excelente resistência ao desbotamento, fator causado pelas ligações de hidrogênio presentes na molécula⁵³. Posteriormente, descobriu-se que esse pigmento foi responsável por diversos problemas de saúdes decorrentes da época por meio da

volatilização de arsinina (AsH_3), trióxido de arsênio (AsO_3) e trimetilarsina $\text{CH}_3(\text{As})$ causada pela ação de fungos capazes de converter o composto original em gases tóxicos^{53,54}. A Fig. 16 apresenta a estrutura do verde de Scheele.

Fig. 16: Arsenito de cobre



Fonte: (Próprio autor)

A coloração amarela também passou por algumas mudanças a partir da descoberta dos minerais de cádmio no século XIX. No ano de 1817 o “amarelo de cádmio” foi introduzido e passou a ser utilizado como uma alternativa ao “amarelo de Nápoles” (antimoniato de chumbo) utilizado no século XVIII, substância considerada tóxica⁴⁸. O pigmento inorgânico original é o sulfeto de cádmio (CdS) e sofreu algumas mudanças na sua síntese e composição ao longo dos anos, incluindo a introdução de amostras de selenato de cádmio (CdSe) e sulfeto de zinco (ZnS)⁵⁵. Atualmente o pigmento ainda é comercializado e utilizado, mas com diferenças na composição. O amarelo de cádmio também foi utilizado para produção de pigmentos alaranjados e vermelhos e ainda é utilizado hoje em dia para a mesma finalidade. A Fig. 17 ilustra o amarelo de um tipo de tinta feita a base de sulfeto de cádmio, da marca Joules & Joules, retirada do próprio site de vendas da empresa⁵⁶.

Fig. 17: Amarelo de cádmio (sulfeto de cádmio)



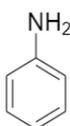
Fonte: (Joules & Joules)

A rápida continuidade da evolução industrial nos séculos XVIII e XIX levou a muitos comerciantes e químicos buscarem novas formas de pigmentação. Nesse contexto, no ano de 1856, o estudante de química alemão William Perkin, tentando sintetizar quinina por meio do alcatrão de carvão (resíduo indesejado do carvão), acabou por adicionar dicromato de potássio na substância, promovendo a oxidação da anilina^{45,57,58}. Perkin havia sintetizado o primeiro

pigmento orgânico, que possuía uma cor roxa, posteriormente denominada de “malva”. O trabalho de Perkin foi patenteado e serviu como ponto de partida para uma nova produção de corantes.

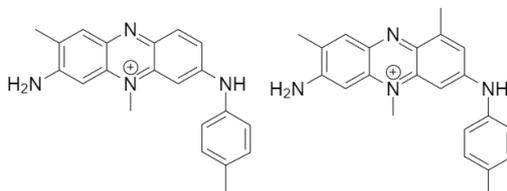
A própria “anilina” pura foi identificada como uma tonalidade azulada anos antes das descobertas de Perkin, pelo químico Friedrinch Runge, ao perceber que o mesmo alcatrão ao ser tratado em meio básico com hidróxido de cálcio e hipoclorito, gerava uma coloração azulada que denominou de “cianol”. Porém, o composto não foi utilizado para pigmentação^{58,59}. Na Fig. 18 está representada a molécula de anilina e na Fig. 19 as moléculas responsáveis pela coloração roxa do pigmento “malve”.

Fig. 18: Anilina



Fonte: (Próprio autor)

Fig. 19: Moléculas presentes no pigmento “malve”

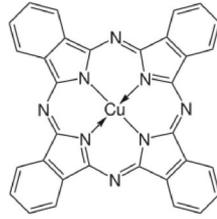


Fonte: (Próprio autor)

Após a descoberta da anilina, outros pigmentos já conhecidos foram sintetizados, como a popular “alizarina”, composto avermelhado que era retirado de raízes de garança (*Rubia tinctorum*)⁵⁹. As tonalidades de branco, até então produzidas com auxílio de branco de chumbo (PbCO₃)₂.Pb(OH)₂ foram substituídas pelo branco de zinco (ZnO), em 1850, pela calcinação de zinco metálico a 300°C e posteriormente pelo dióxido de titânio em 1918⁴⁸.

No século XX, a descoberta do “azul ftalo” levou a uma larga substituição do azul da prússia, devido a sua alta qualidade e estabilidade a altas temperaturas e luz intensa⁴⁸. Esse pigmento também foi produzido acidentalmente em 1928 por meio de ácido ftálico e amônia em um recipiente de cobre⁴⁵, resultando na molécula representada na Fig. 20:

Fig.20: Fitalocianina Cúprica



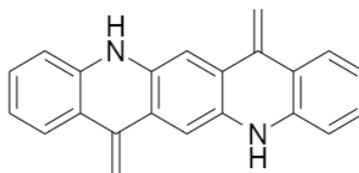
Fonte: (SMITH, 2003)

Por volta dos anos de 1950, com o avanço da indústria petroquímica e a busca pela síntese de pigmentos mais resistentes a ação do tempo e da luz, novos compostos foram introduzidos. Atualmente, a classificação de pigmentos que ainda são utilizados pode ser dividida em pigmentos inorgânicos, pigmentos orgânicos naturais e pigmentos orgânicos sintéticos⁴⁸.

Dentre os pigmentos inorgânicos mais utilizados na atualidade por artistas, podemos encontrar compostos mencionados anteriormente, como: o sulfeto de cádmio (CdS), lápis-lazúli (uma forma sintética do lápis lazúli foi obtido no século XIX e denominado ultramarino), óxido de zinco (de fórmula ZnO, atualmente vem sendo substituído pelo óxido de titânio para colorações brancas), ocre amarelo (óxido de ferro hidratado, aparece em pinturas de caverna), negro de fumo, etc⁴⁸.

Na década de 50, na área dos pigmentos orgânicos, o descobrimento das quinacridonas, moléculas de pigmentos altamente resistentes ao calor e de diversas cores (vermelho azulado, magenta-amarelo, escarlata) abriu caminho para a busca por tintas cada vez mais resistentes⁶⁰. As quinacridonas existem em diversos formatos e podem adquirir vários nomes de acordo com o tipo de produto vendido, mas todos os tipos possuem uma estrutura policíclica e predominantemente a cor avermelhada^{48,60}. A Fig. 21 apresenta um pigmento derivado de uma quinacridona (violeta 19):

Fig. 21: Quinacridona violeta 19



Fonte: (Próprio autor)

Na pigmentação amarela, os compostos orgânicos sintéticos mais utilizados são os denominados “azo”. Os pigmentos dessa classificação são caracterizados pela presença de um agrupamento -N=N- como grupo cromóforo⁵⁹. Esse tipo de estrutura tende a ser resistente a degradação por luz e ação microbiana, fator que os leva a serem muito utilizados hoje em dia, ainda que estudos relatem a toxicidade de derivados da degradação desse compostos⁶¹. Algumas tintas do tipo “azo” utilizadas são: Amarelo Hansa, Amarelo Arolida RN e Amarelo AZO Níquel⁴⁸. Outras classes de compostos orgânicos são a D.P.P. ou “dioxopyrrolopyrroles”, antraquinonas e perilenos. Os compostos D.P.P. apresentam alta eficiência e resistência a luz e são majoritariamente utilizados na indústria automobilística^{48,59}.

O avanço da indústria de pigmentos e corantes trouxe várias contribuições quanto a durabilidade e resistência das colorações. Porém, nesse contexto, cabe ressaltar que produção e utilização de forma intensa, pode levar a problemas ambientais, como no caso dos corantes têxteis⁵⁹. As principais problemáticas a respeito de corantes são relacionadas com efeitos toxicológicos em humanos e no ecossistema aquático (devido ao descarte sem tratamento), bem como quanto a redução da penetração da luz solar em corpos hídricos⁶². Em relação às tintas e pigmentos artísticos, o uso de componentes que possam levar a contaminação em humanos vem sendo reduzido ao longo do desenvolvimento de novos modelos.

3. DILUENTES E AGLUTINANTES: GOMAS, ÓLEOS, RESINAS, EMULSÕES E SOLVENTES

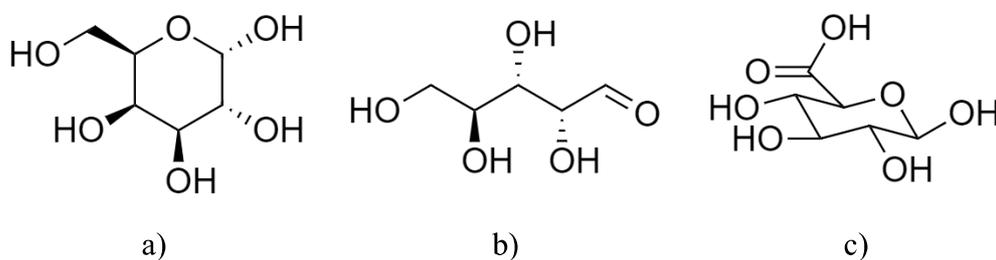
3.1. Os primeiros aglutinantes: gomas e a técnica de aquarela

A goma arábica, utilizada desde a Idade Antiga pelas civilizações dos egípcios e chineses como veículo para pinturas, é um material formado por sacarídeos encontrados em árvores de acácias⁶³. Uma das espécies capazes de produzir esse material é a *Acacia senegal*, cuja constituição polissacarídica apresenta alto peso molecular e boa solubilidade em água, como as gomas em geral⁶⁴. Por estas características, a goma arábica foi desde cedo empregada para produção de aquarelas (soluções com 30 a 40% de goma) e tintas guache^{48,63}. Outras gomas utilizadas na antiguidade e na atualidade são a goma tragacanto, obtida de árvores da espécie *Astragalus*, gomas de árvores frutíferas como cerejeira, ameixeiras, pessegueiras, gomas de alfarrobeira (*Ceratonia siliqua*) entre outras⁶⁴.

O grande diferencial das gomas no geral, principalmente a goma arábica, é a sua solubilidade em água, contribuindo para as técnicas de aquarela e guache, tintas feitas a base

de água. As tintas de aquarela são feitas por meio da trituração de pigmentos em um meio solúvel na água, no caso a goma arábica⁴⁸. Essa particularidade desse tipo de goma é decorrente da sua composição, formada por sais de cálcio e magnésio, galactose, arabinose e ácido glicurônico (Fig. 22), substâncias que conferem fortes interações com a água (ligações de hidrogênio)⁶⁵. Após a aplicação de aquarela no suporte adequado, a água evapora e a goma se torna o ligante entre o pigmento e o suporte.

Fig. 22: Algumas moléculas presentes na composição da goma arábica: a) galactose, b) arabinose e c) ácido glicurônico, da esquerda para a direita.



Fonte: (Próprio Autor)

Além da goma arábica, outra goma utilizada como emulsões ou para fabricação de cartazes a prova d'água é a caseína, proteína de origem animal produzida por meio da acidificação do leite coalhado ou a partir da fervura de pele e ossos de animais. As técnicas de utilização de caseína se assemelham com as técnicas de têmpera à base de ovos.

3.2. Têmpera: emulsões de ovo

A técnica de têmpera foi muito utilizada nos séculos XV e XVI e consiste na utilização de emulsões naturais ou artificiais tais como ovos ou colas e gomas para a formação de diluentes para pigmentos^{48,66}. Na utilização da têmpera natural usa-se uma emulsão por meio de ovos, formando um material coloidal devida a suspensão de um líquido em outro⁴⁸. Assim como os óleos, os componentes dos ovos são formados em grande parte por lipídios como ácidos graxos, podendo sofrer as mesmas reações químicas que os óleos como oxidação lipídica, reticulação e cisão da cadeia, adquirindo assim a proteção desejada nas pinturas⁶⁶. A Fig. 23 representa uma das pinturas do artista renascentista Botticelli, que utilizou a técnica de têmpera⁶⁷.

Fig 23: O Nascimento de Vênus de Sandro Botticelli, pintura com técnica de têmpera do ano de 1482



BOTTICELLI(1484)

A presença de proteínas na técnica de têmpera de ovo também pode contribuir na formação de complexos com os componentes da tinta, que posteriormente podem ser identificados em análises. Duce et al⁶⁸ identificaram a presença de complexos de cinábrio (HgS) com caseína e albumina, esta última uma proteína encontrada na clara do ovo. Em outros estudos, já foi demonstrado que a interação da têmpera com o cinábrio pode acelerar os processos de oxidação dos lipídios, apesar do aglutinante ter surtido um efeito de proteção nas próprias telas⁶⁹.

3.3. Óleos e resinas: Procedimentos de secagem e composição

A utilização de óleos como veículos para pigmentos é datada desde o período medieval (século XIII), ao contrário do que normalmente se pensa, já que sua descoberta foi atribuída aos irmãos Eyck⁴⁸. No meio artístico, os óleos podem ser subdivididos em: óleos secantes (essenciais) e óleos semi-secantes (vegetais), sendo utilizados como protetores, veículos de pigmentos, adesivo entre pigmento e suporte e como realçador de efeitos visuais⁴⁸. Os óleos mais utilizados na Europa Ocidental para obtenção dessas finalidades foram: óleo de linhaça (extraído de sementes de *Linum usitatissimum*), noz e de semente de papoula (*Papaver sonniferum*)⁶⁴. Atualmente, o uso de óleo de linhaça e papoula continua sendo frequente pela maioria dos artistas, assim como óleos de girassol, terebintina, lavanda, cravo, entre outros⁴⁸.

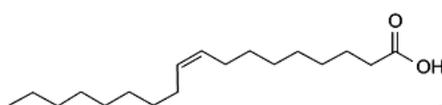
Dentre a diversidade dos óleos disponíveis para utilização, a terebintina ainda é muito utilizada pelos artistas, principalmente como diluente das tintas à óleo. Sua extração é feita a partir da destilação das resinas de árvores coníferas como o Pinheiro amarelo (*Pinus pinaster*) e Pinheiro marítimo (*Pinus Sylvestris*)⁴⁸. Apesar do seu alto índice de utilização, a terebintina

é tóxica para o organismo humano e outros animais: sua inalação pode causar irritação de olhos, dor de cabeça, edema pulmonar, etc⁷⁰.

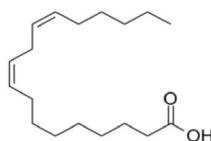
A composição dos óleos é muito semelhante às gorduras, sendo que a única diferença é o estado de agregação: óleos são líquidos e as gorduras formam estruturas sólidas⁶⁴. Essa diferença é relacionada com a quantidade de insaturações nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos presentes, ou seja, quanto mais insaturações houver nas cadeias, maior interação entre carbonos, menor polaridade, menor ponto de fusão e, portanto, maior será a tendência do composto ser líquido⁶⁴.

Os componentes dos óleos são, portanto, ésteres de ácidos carboxílicos e ácidos graxos contendo ligações duplas em sua cadeia⁷¹. Essas ligações sofrem processos de oxidação que são responsáveis pela qualidade dos filmes de óleo formados sobre as pinturas, assim como as próprias ligações dos ésteres. Sobre estas últimas, caso sejam hidrolisadas antes da secagem dos filmes podem levar a uma acidificação do meio e a reações químicas com os pigmentos presentes na pintura⁷¹. A Fig. 24 apresenta as estruturas dos principais ácidos encontrados em óleos de secagem.

Fig. 24: Ácidos encontrados em óleos de secagem: a) Ácido oleico, b) Ácido linoleico, c) ácido linolênico.



a)



b)



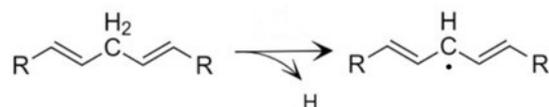
c)

Fonte: (Próprio autor)

Sobre esses processos de oxidação que dão origem a estrutura final dos óleos, diversos caminhos de polimerização oxidativa podem ser elucidados. De acordo com Mills⁶⁴, o

mecanismo pode ser descrito em algumas possíveis etapas. A primeira etapa (Fig. 25) ocorre com a saída do hidrogênio de um carbono terciário com ligações duplas próximas, fator que contribui para uma baixa energia de quebra de ligação (cerca de 322 kJ.mol⁻¹) em comparação com hidrogênios em carbonos primários (427kJ.mol⁻¹).

Fig. 25 – Saída do hidrogênio do carbono terciário



Fonte: (Próprio autor)

Após a saída do hidrogênio ocorre a estabilização do radical por meio da deslocalização eletrônica (ressonância), formando híbridos de ressonância representados na Fig. 26:

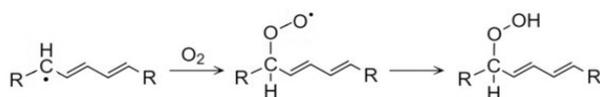
Fig. 26 – Formação de híbridos de ressonância



Fonte: (Próprio Autor)

Como os radicais formados são muito reativos, diversos caminhos de reação podem ser seguidos e o mais favorável é a reação com o oxigênio presente no ar (produzindo peróxidos), seguida da captura de um hidrogênio pertencente a uma molécula de ácido graxo insaturado e a formação de um hidroperóxido (Fig. 27).

Fig. 27 – Oxidação e formação de hidroperóxidos



Fonte: (Próprio Autor)

Após a formação de hidroperóxidos, ocorre a degradação desses compostos por meio de duas vias: pela via homolítica, com a formação de compostos de variadas funções (cetonas,

álcoois, éteres, etc), e pela via de oxidação induzida da cadeia, gerando clivagem da cadeia carbônica e formação de ácidos graxos^{63,64,72}. Essas reações também podem ser catalisadas por alguns metais capazes e formar peróxidos no meio e iniciar os processos oxidativos: essa propriedade foi verificada quando alguns pintores notaram que os óleos secavam mais rapidamente na presença de alguns pigmentos formados de cobalto, manganês e chumbo^{64,72}. Por fim, a recombinação de todos os radicais gerados promove o aumento da cadeia carbônica e do peso molecular formando estruturas tridimensionais e modificando o aspecto líquido do óleo para um aspecto endurecido⁶³.

Além desse processo de polimerização auto-oxidativa, alguns óleos de secagem passam por um processo de “pré-polimerização”, no qual o óleo é aquecido sem contato com o ar formando um aspecto mais encorpado. Essas reações são denominadas “reações de Diels-Alder” e levam a transformação de um dieno conjugado e um composto insaturado formando um composto cíclico⁶⁴.

3.4. *Solventes: Principais utilizações*

A função do solvente na composição de uma pintura é essencialmente diluir e solubilizar os seus componentes (óleos, pigmentos, resinas), tornando-os mais líquidos e facilmente manuseáveis. Por isso são muito utilizados na restauração e conservação de obras de arte⁷³. O solvente mais utilizado e conhecido é a própria água, empregada em tintas de aquarela e acrílica, importando a sua composição e o nível de sais solúveis no preparo de tintas. Em alguns casos, como o das emulsões de têmpera, a água empregada deve ser destilada⁴⁸. Em relação aos solventes não aquosos, estes podem ser divididos em: hidrocarbonetos (aromáticos, halogenados e alifáticos), álcoois, éteres, ésteres, cetonas, aminas e amidas⁷³.

A utilização de diferentes solventes é em razão da natureza e solubilidade de cada composto: a regra do “semelhante dissolve semelhante” se aplica na produção de tintas e veículos adequados para o trabalho artístico. Nesse contexto, solventes apolares diluem bem componentes oleosos e solventes polares diluem bem componentes de características polares. Dentre os tipos de solventes mencionados, o “*white spirit*” ou “agarrás”, muito utilizado para remoção de tinta seca e diluição de óleos é conhecido por ser um substituto da terebintina. Sua obtenção se dá por meio da destilação fracionada na faixa entre o petróleo leve e o querosene

(aproximadamente entre 155°C e 195°C)⁶⁴. Além do *white spirit*, a vaselina e parafina também são derivados do petróleo e utilizadas como solventes⁴⁸.

Solventes pertencentes a outras funções orgânicas também são utilizados extensivamente no meio artístico, principalmente para restauração de obras. Uma pintura é resultado de aplicações variadas de tintas de composições diferentes somadas a estrutura de triglicerídeos no veículo oleoso, portanto, a restauração de obras requer um conjunto de vários fatores para a escolha do solvente ideal⁷⁴. Baij et al⁷⁴ destacam que a aplicação de um solvente em pinturas de cavalete envolve “conhecimento de dissolução de vernizes, inchamento da tinta, difusão do solvente, evaporação, lixiviação e reações químicas com a tinta”. Como se constata, a arte não dispensa a ciência.

4. SUPORTES: FABRICAÇÃO DE PAPEL

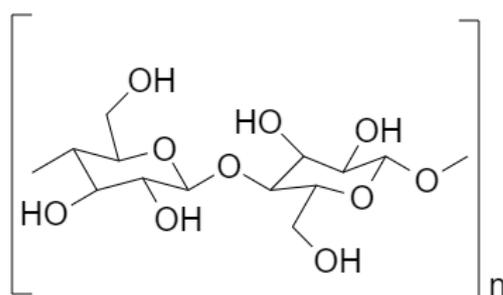
Dentre as diversas superfícies utilizadas pelos artistas para desenho e pintura a mais comum e de fácil acesso é o papel. O processo de fabricação depende essencialmente da finalidade e natureza da matéria-prima de cada componente, porém, as fibras que o constituem são tradicionalmente compostos aniônicos, enquanto que seus aditivos são compostos catiônicos (para melhor interação e retenção)⁷⁵. Essas fibras e aditivos também são importantes para a resistência do papel: fibras longas, aditivos, pH alcalino, adição de amido e outros polímeros são alguns dos elementos utilizados para esse fim⁷⁶. Assim, de acordo com o produto final desejado, i. e., tipo do papel, esses fatores são modificados e incorporados na fabricação.

A matéria-prima para fabricação de papéis é a celulose, um polissacarídeo estrutural encontrado na parede celular das plantas e em abundância no algodão, linho e cânhamo⁷⁷. Atualmente, a fibra mais utilizada são os “linters de algodão”, encontradas na semente da planta, além de fibras artificiais (nylon e rayon) e misturas entre algodão e outras fibras⁴⁸. A celulose possui importantes propriedades que a configuram como ideal para a fabricação de papéis, a exemplo da insolubilidade em água e formação de fibras de diferentes tamanhos, fornecendo diferentes aspectos^{48,77}. A Fig. 28 apresenta a fórmula estrutural do monômero constituinte da celulose:

Durante o processo de fabricação alguns compostos resinosos são acrescentados para tornar o papel mais resistente à água, de forma que o composto interage com água e com a fibra simultaneamente. Esses compostos devem ser hidrofílicos e catiônicos, permitindo assim a sua adsorção no papel (a parte hidrofílica se liga na celulose pelo hidrogênio e a parte

hidrofóbica se localiza na superfície)^{48,78}. Nesse mecanismo, quando o papel entra em contato com a água, a reidratação da celulose é controlada pela camada de resina que se aderiu a folha, permitindo um inchaço controlado⁷⁸. É importante ressaltar que a celulose interage com a água devido a presença de hidroxilas, mas não é solúvel em meio aquoso em razão das interações serem predominantemente intramoleculares.

Fig. 28 – Monômero de celulose

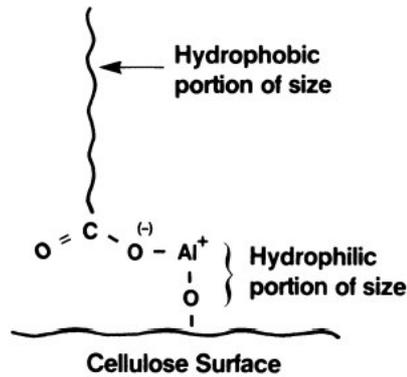


Fonte: (Próprio autor)

As particularidades do papel produzido também estão relacionadas ao seu próprio pH e sua interação com tintas e solventes. Durante o processo de fabricação, alguns componentes alcalinos, ácidos e neutros podem ser utilizados para modificar suas propriedades. Um dos compostos ácidos utilizados para colagem das fibras de celulose é o derivado de árvores coníferas (pinheiros) denominado “colofonia” formada majoritariamente por ácidos isomerizados⁷⁹. Esse processo de colagem previne o espalhamento das tintas sobre o papel, torna-o resistente a penetração de umidade aumenta a retenção de outros materiais aderidos ao papel.

O mecanismo de deposição da colofonia sobre as fibras de celulose é realizado em faixa e pH de 4,2 e 5,5 e é auxiliada por um agente coagulante, frequentemente alumínio: sulfato de alumínio e potássio (AlKSO₄)⁷⁹. Segundo o modelo de reação mais aceito, o agente coagulante auxilia o agente colante a entrar em contato com a fibra por meio de uma reação entre o alumínio e a colofonia, formando um éster de alumínio, de acordo com o esquema representado na Fig. 29:

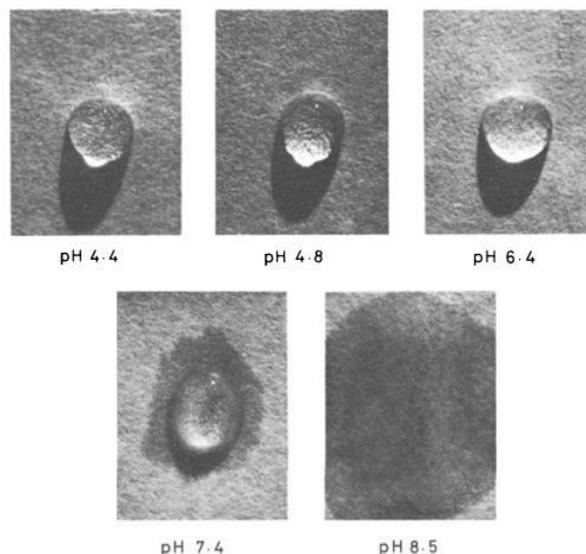
Fig. 29: Interação do agente coagulante com a fibra de celulose e a colofônia



Fonte: (GESS, 1996)

Essa fixação deve ser realizada em meio ácido para a formação de cargas positivas no éster precipitado, se aderindo assim mais facilmente nas fibras naturalmente de característica aniônica. Um ponto interessante a respeito desse mecanismo de deposição é o fato do alumínio possuir a função de coagulante e fixador no pH de 4,2 a 5,5 e perder a capacidade de fixação em pH acima (5,5 – 6,5)⁷⁹. A Fig. 30 ilustra a representação da alta absorção de uma folha cujo pH sofreu variação durante a fabricação:

Fig. 30 – Absorção de água em papel produzido sob diferentes condições de pH

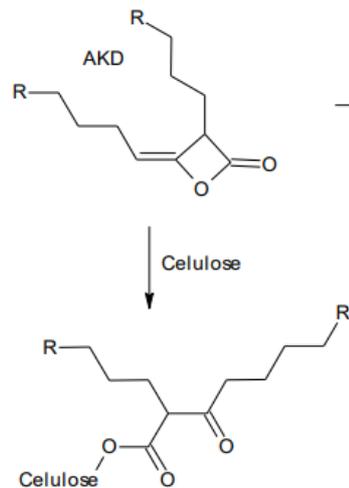


Fonte: (ROBERTS, 1996)

Apesar do mau desempenho com colofônias em pH alcalino, a busca por métodos de fabricação de papel em meio alcalino ganhou destaque devido a algumas vantagens, como a

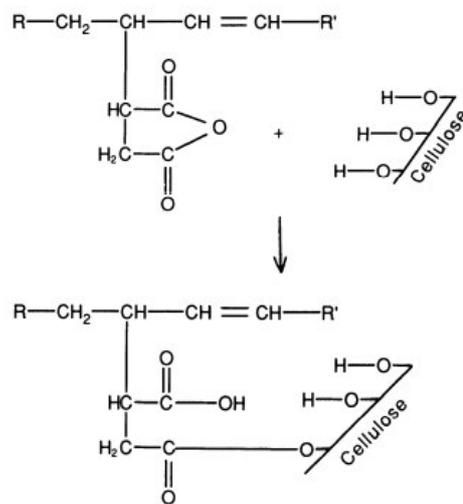
possibilidade do uso de carbonato de cálcio durante a fabricação, além de uma duração prolongada, corrosão de máquinas reduzida e maior resistência do papel⁸⁰. Para que pudesse ser utilizado esse método, novos agentes colantes foram desenvolvidos e estudados: o dímero de alquil ceteno (AKD), derivado de ácido graxo e os anidridos alquenil succínicos (ASA)⁸⁰. Ambos os polímeros foram ligações covalentes diretamente com a celulose, sem necessitar de intermediários coagulantes como as resinas ácidas. A reação é representada nas Figs. 31 e 32:

Fig. 31: Reação entre celulose e AKD



(DUARTE, 2008)

Fig. 32: Reação entre celulose e ASA



(ROBERTS, 1996)

Apesar de apresentarem vantagens em relação aos agentes colantes de resina, os polímeros AKD e ASA possuem uma tendência de hidrolisar, produzindo compostos que não se configuram como agentes colantes⁸¹. Além dos agentes colantes, um componente também muito utilizado na composição de papéis é o carbonato de cálcio (CaCO_3), que cumpre funções de economia de energia e custo, melhoria em propriedades ópticas, adsorção de tintas e durabilidade, fornecendo um papel mais encorpado e adequado para o uso no desenho⁸². Outro componente adicionado a papéis que requerem grande resistência à água (papéis de aquarela) é a goma⁴⁸.

5. LÁPIS

O lápis é o instrumento de escrita e desenho mais utilizado no mundo inteiro desde sua criação. Apesar de existirem diversos modelos de suportes de escrita em diversas culturas, o lápis como o conhecemos hoje surgiu apenas no século XVII, com a ideia de colocar as minas de grafite entre filetes de madeira para suporte, (antes disso, o grafite era usado sem nenhum envoltório de suporte)⁸³. Já no século XVIII, o francês Jacques Conte idealizou um novo método de fabricação acrescentando argila como aglutinante para o grafite em pó⁸³.

De acordo com Encke⁸³, os principais componentes dos lápis são o grafite, cera, madeira, argila e pigmentos no caso dos lápis de cor. Como mencionado anteriormente, a argila atua como um aglutinante ao entrar em contato com o pó de grafite, interferindo diretamente na dureza do lápis e, conseqüentemente, na sua escrita. É comum que os lápis de grafite apresentem graduações que classifiquem sua dureza, comumente variando de 9H a 8B, sendo os lápis H de maior número com maior percentual de argila e os lápis B de maior grau contendo maior percentual de grafite⁸⁴. Para incorporação de argila, o grafite é triturado até se tornar um material particulado muito fino e acrescentado a uma mistura de argila e água. Após esse procedimento, o material é comprimido, cortado em feixes do comprimento do lápis e aquecido a cerca de 1000 °C, para que no final do processo seja acrescentada cera derretida, ajustando assim a maciez do lápis⁴⁸. A Fig. 33 mostra o aspecto da mistura de grafite e argila na fábrica de lápis Faber-Castell⁸⁵:

Fig. 33: Mistura de água, grafite e argila na fábrica Faber Castell:



Fonte: (FABER-CASTELL, 2018)

O processo de fabricação de lápis coloridos se assemelha ao processo de fabricação dos lápis de grafite, com exceção de não serem aquecidos ao forno, devido a destruição dos pigmentos incorporados⁴⁸. Para a fabricação dos lápis coloridos os pigmentos mais utilizados são, preferencialmente, feitos de compostos atóxicos e livres de metais pesados solúveis como pigmentos de cromo, cádmio, sendo assim, se utilizam pigmentos orgânicos sintéticos⁴⁸. Além dos pigmentos, a cera é um material de grande importância incorporado na produção, devido a necessidade de uma maior fluidez no processo de pintura⁸⁶. Os lápis que possuem grandes quantidades do material espalham sua cor com mais facilidade, apesar do potencial surgimento de manchas opacas quando várias camadas são superpostas. Outro componente importante nos lápis aquareláveis são os veículos que solubilizam os pigmentos como a goma arábica⁴⁸.

6. CONCLUSÃO

Inegável a necessidade humana de comunicar-se e de se exprimir artisticamente. A estética está presente nas buscas e inquietações dos homens, em todas as suas atividades e desde as priscas eras. As cores e o belo, além do funcional e do prático, influenciam e constituem aspirações que nos acompanham desde sempre. Acreditava-se, nos idos da pré-história, que a representação de uma caça por meio de uma pintura favorecia a sua realização. Muitos idolatravam, como ainda idolatram, imagens e artefatos artísticos. A arte, portanto, seja como representação da realidade, seja como expressão mitológica, etc, tem a sua razão de ser e o seu imenso papel social. Esse contexto pode fazer parte da rotina escolar e conjugar-se com outras ciências, a exemplo da Química.

Neste artigo, também por um viés cronológico e histórico, buscou-se ressaltar os principais fatos ocorridos quanto aos descobrimentos e desenvolvimentos dos materiais artísticos, bem como constituição química, reações e usos. Ao longo do texto, buscou-se estreitar relação entre a Química e a Arte, identificando a presença em peso desta ciência para o desenvolvimento do campo dos materiais artísticos. Identificação de pigmentos em obras antigas por meio de técnicas de laboratório, melhoria nos procedimentos de fabricação e investigação de toxicidade de produtos são alguns dos pontos de conexão observados. A partir desses pontos, foi possível a realização de um material que sirva de base para a formação de novas relações entre as duas áreas e permita possíveis projetos no meio educacional e acadêmico.

7. REFERÊNCIAS

- 1- EDWARDS, B. **Desenhando com o lado direito do cérebro**. Tradução de Ricardo Silveira.. 4 ed. [s.n.]: Ediouro, 2007, 299 p.
- 2- BRASIL. Ministério da Educação. Base Nacional Comum Curricular. Brasília, 2018
- 3- GOMES, F. COSTA, K. M. C. Interdisciplinaridade entre a química e a arte por meio dos corantes naturais. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, set. 2020, p. 72162 – 72173.
- 4- MOURA, C. B. de. Química & Arte: Explorando Caminhos Criativos em um Projeto com Estudantes de Ensino Médio. **Redequim**, v. 4, n. 2, 2018, p. 118 – 132.
- 5- CHINELLI, M. V. OLIVEIRA, A. P. C. de. TEIXEIRA, V. M. Química e Arte: “experienciando ou experimentando” em uma racionalidade aberta para o aprendizado da ciência. **Chem. Educ.** v.32, n.4,out. 2021, p. 23 – 33.
- 6- RIBEIRO, J. L. P. “Sobre as cores” de Isaac Newton – uma tradução comentada. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, e4604 p. 2 – 18, 2017.
- 7- SANTOS, P. V. M. Parte I – História da teoria quântica – desenvolvimentos e fundamentos. In: FREIRE JR, O., PESSOA JR, O. BROMBERG, J. L (orgs.) Teoria Quântica: estudos históricos e implicações culturais. Campina Grande: EDUEPB. São Paulo: Livraria da Física, 2011. 456p
- 8- ATKINS, P. JONES, L. LAVERMAN, L. Princípios da Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução de Félix José Nonnenmacher. 7 ed. Porto Alegre: Bookman, 2018, 1062 p.
- 9- MARTINS, G. B. C. SUCUPIRA, R. R. SUAREZ, P. A. Z. A Química e as cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015
- 10- HELENE, O. HELENE A. F. Alguns aspectos de óptica do olho humano. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 33, n. 3, 2011.
- 11- WOLF, G. The Visual Cycle of the Cone Photoreceptors of the Retina. **Nutrition Reviews**, v. 62, n.7, p. 283-291, 2004
- 12- MARQUES, N. L. R. BULHÕES, L. O. S. Uma abordagem histórica sobre a interação da radiação com a matéria. **Revista Educar Mais**, v. 3, n. 2, p. 219-229, 2019.
- 13- MESSEDER, J. C. SANTOS, R. L. L. CASTRO, D. L. Variações de ensaios de chamuscas como propostas experimentais para o ensino de química. **Educação Química em ponto de vista**, v. 2, n.1, p. 144 – 160, 2018
- 14- COSTA, W. E. Aspectos básicos sobre compostos de coordenação e funções de onda angulares. 1 ed. São Luís: Ed UFMA, 2004, 203p.
- 15- ORNA, M. V. Chemistry and artist’s colors: part II – Structural features of coloured compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 4, p. 264 – 267, 1980.
- 16- BACCARO, A. L. B. GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Quim. Nova**, v. 41, n. 3, p. 326 – 339, 2018.

- 17- PAPACÍDERO, A. T. **Propriedades ópticas em filmes de opala sintéticos**. Orientador: RIBEIRO, S. J. L. 2007. 69 p. Dissertação (Mestrado) – Química. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 18- SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica 1. Tradução de Maria Lúcia Godinho Oliveira. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 675p.
- 19- GASPAR, M. A Arte Rupestre no Brasil. 2 ed. Rio de Janeiro: Jorge ZAHAR, 2006.
- 20- HUNT, et al . The characterisation of pigments used in X-ray rock art at Dalakngalarr 1, central-western Arnhem Land. **Microchemical Journal**, v. 126, 2016, p. 524-529
- 21- KURNIAWAN, R. et al. Chemistry of prehistoric rock art pigments from the Indonesian island of Sulawesi, **Microchemical Journal**, v. 146, 2019, p. 227-233
- 22- ROUSAKI, On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art: Pigments, alteration products and substrata, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, 2018, p. 338-351,
- 23- ROSINA, P. Benquerencia (La Serena - Spain) rock art: An integrated spectroscopy analysis with FTIR and Raman, **Heliyon**, v. 5, n. 10, 2019.
- 24- LAGE, M. A Conservação de Sítios de Arte Rupestre. IN: LIMA, T. A. (org.). Patrimônio arqueológico: O desafio da preservação. Brasília: Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico, 2007, p. 95 a 107.
- 25- RESANO, M. et al. Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Characterization of Pigments in Prehistoric Rock Art. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 23, 2007, p. 8947-8955.
- 26- GHIGO, T., RABIN, I. BUZI, P. Black Egyptian inks in Late Antiquity: new insights on their manufacture and use. *Archaeol Anthropol Sci* v. 12, n. 70, 2020.
- 27- SCHIAVON, et al. A Multi-Analytical Study of Egyptian Funerary Artifacts from Three Portuguese Museum Collections. **Heritage**, v. 4, n.4, 2021, p. 2973-2995
- 28- BERKE, H.. The invention of blue and purple pigments in ancient times. *Chem. Soc. Rev*, v. 36, n.15, 2007, p. 15-30.
- 29- SCOTT, D. A. A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics, *Studies in Conservation*, v. 61, n. 4, 2016, p.185-202.
- 30- CHRISTIANSEN, et al. Insights into the composition of ancient Egyptian red and black inks on papyri achieved by synchrotron-based microanalyses. *Pnas*, v. 117, n. 45, 2020, p. 27825–27835
- 31- SUKENIKI et al. Early evidence of royal purple dyed textile from Timna Valley. *PLoS ONE*, v. 16, n.1, 2021.
- 32- ZIDERMAN, I. I. Purple dye made from shellfish in antiquity. **Coloration Technology**, n. 16, p. 6-52, 1986

- 33- CABRAL, J. M. P. História Breve dos Pigmentos. 4. Das Artes Grega e Romana, **Química**, v.82, p. 57-64, 2001
- 34- MORENO, R. G. STRIVAY, D. GILBERT, B. Maya blue–green pigments found in Calakmul, Mexico: a study by Raman and UV-visible spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* v. 39, 2008, p. 1050–1056
- 35- CABRAL, J. M. P. História Breve dos Pigmentos. 4. Das Artes da Idade Média (2.^a parte), **Química**, v. 104, p. 39-50, 2007
- 36- CASANOVA-GONZÁLEZ, E. Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 43, n. 11, 2012, p. 1551-1559
- 37- ANDERSON, B. C Evidence of Cochineal’s Use in Painting. **Journal of Interdisciplinary History**, v. 45, n.3, p. 337-366, 2015
- 38- VILAR, D. et al. Usos tradicionais, constituintes químicos e atividades biológicas de Bixa orellana L.: uma revisão. **The Scientific World Journal**, v. 14, 2014.
- 39- ZECHMEISTER, L. ESCUE, R. A stereochemical study of methylbixin, **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 3, 1944
- 40- PINTO, A. C. O Brasil dos viajantes e exploradores e a química dos produtos naturais brasileira. *Quimica Nova*, v. 18, n.6, 1995, p. 608-615
- 41- COOKSEY, C. J. The red insect dyes: carminic, kermesic and laccaic acids and their derivatives, **Biotechnic & Histochemistry**, 2018
- 42- DAPSON, R. W. The history, chemistry and modes of action of carmine and related dye, **Biotechnic & Histochemistry**, v. 82, n.4-5, p. 173-187, 2007.
- 43- CABRAL, J. M. P., História Breve dos Pigmentos. 4. Das Artes da Idade Média (1.^a parte), **Química**, v. 103 p. 33-44, 2006
- 44- CÔRREA, V. Azul na história da arte. **Revista Seminário de História da Arte**, v. 1, n.7, 2018
- 45- BARNETT, J.R. MILLER, S. PEARCE, E. Color in art: a vrief history of pigments. **Optics e Lase Technology**, v. 38, p. 445 – 453, 2006.
- 46- CATALÃO, I. M. et al. Lapis lazuli usage for blue decoration of polychrome painted glazed pottery: a recurrent technology during the Middle Ages in Apulia (Southern Italy). **Journal of Archaeological Science**, v. 34, n.4, p. 503-511, 2007
- 47- CAMPBELL, T. V. Índigo: Resgate do azul vegetal para novas aplicações no design. Orientador: Fernando Betim Paes Leme. 2013. 110 f. Dissertação de Mestrado (Mestre em Design) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013.
- 48- SMITH, R. Manual prático do artista: equipamentos, materiais, procedimentos e técnicas. Tradução de Luiz Carvalho e José Fracisco Vidigal. 2^o ed. São Paulo: Ambientes & Costumes Editora, 2003, 384p

- 49- GONZALEZ, V. et al. Microchemical analysis of Leonardo da Vinci's lead white paints reveals knowledge and control over pigment scattering properties. **Scientific Reports**, v. 10, n. 21715, 2020.
- 50- CALIRI C, et al. In situ macro X-Ray fluorescence scanning on a Leonardo da Vinci Portrait, x-ray spectrometry, v. 50, p. 332-340, 2021.
- 51- WALTER, P. Chemical Analysis and Painted Colours: the Mystery of Leonardo's Sfumato, *European Review*, v. 21, n. 2, p. 175-189, 2013.
- 52- VINCI, Leonardo da. **Ginevra de' Benci**. 1474. Óleo sobre tela. 38 x 37cm.
- 53- ABEL, A. The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments. In: Woodhead Publishing Series in Textiles, 2ed: Janet Best, 2012, p. 557-587
- 54- WANG, P., et al. A review on completing arsenic biogeochemical cycle: Microbial volatilization of arsines in environment. **Journal of Environmental Science**, v. 26, p. 371-381, 2014
- 55- GHIRARDELLO, M. et al. Time-Resolved Photoluminescence Microscopy Combined with X-ray Analyses and Raman Spectroscopy Sheds Light on the Imperfect Synthesis of Historical Cadmium Pigments. **Anal. Chem**, v. 90, p. 10771-10779, 2018
- 56- Joules & Joules. Amarelo de Cádmio. Disponível em: <<https://www.joulesejoules.com/06t-amarelo-de-cadmio>>. Acesso em 20 jul. 2022.
- 57- COVA, T.F.G.G., PAIS, A.A.C.C. SEIXAS, J.S. Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: procedure and details. **Scientific Reports**, v.7, n. 6806, 2017
- 58- JOHNSTON, W. T. The discovery of aniline and the origin of the term "aniline dye". **Biotechnic & Histochemistry**, v. 83, n.2, p. 83-87, 2008
- 59- CARNEIRO, P. A., ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. In: ZANONI, M.V.B., YAMANAKA, H. (org.). Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016, p. 13-36.
- 60- LOMAX, S. Q. Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use. **Studies in conservation**, v. 50, n.1, p. 19-29, 2005.
- 61- BAFANA, A. DEVI, S. S. CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and future. **Environmental Reviews**, v. 19, p. 350-370, 2011.
- 62- ROCHA et al. Toxicidade em humanos. In: ZANONI, M.V.B, YAMANAKA, H. (org). Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016, p. 107-121.
- 63- MELLO, V. M. SUAREZ, P. A. Z. A formulação de tintas expressivas através da história. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 1. p. 2 – 12, 2012.
- 64- MILLS, J. S. The organic chemistry of museum objects. 1 ed (s.n): Butterworth & Co, 1987.

- 65- MOHAMMED, E. M. I. **Comparative Study on some Physical and Chemical Properties of Gum Arabic (Acacia senegal L. and Acacia seyal L.)**. Orientador: : Dr. Mohammed Osman Babiker. 2000. 38 p. Dissertação (Mestrado) – Química. Departamento de Química aplicada e Tecnologia Química. Faculdade de Engenharia e Tecnologia, Universidade de Gezira, 2000.
- 66- CASOLI, A. BERZIOLI, M. CREMONESI, P. The Chemistry of Egg Binding Medium and Its Interactions with Organic Solvents and Water. In: *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference. n.3, 2013, Washington DC: Smithsonian Institution, p. 39-44*
- 67- BOTTICELLI, Sandro. **O Nascimento da Vênus**. 1484. Têmpera sobre tela. 172 x 278 cm.
- 68- DUCE, C. et al. Physico-chemical characterization of protein-pigment interactions in tempera paint reconstructions: casein/cinnabar and albumin/cinnabar. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 402, n. 6, p. 2183 – 2193, 2012
- 69- ELERT, K. MENDONZA, M. P. CARDELL, C. Direct evidence for metallic mercury causing photo-induced darkening of red cinnabar tempera paints. **Commun Chem**, v.4, n. 174, 2021
- 70- PANDE, T. K. et al. Turpentine poisoning: a case report. **Forensic Science International**, v. 65, n. 1, p. 47–49, mar. 1994.
- 71- TUMOSA C. S. MECKLENBURG, M. F... Oil Paints: The Chemistry of Drying Oils and the Potential for Solvent Disruption In: *New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference. n.3, 2013, Washington DC: Smithsonian Institution, p. 51-58.*
- 72- TUMAN, S. J. et al. Differential scanning calorimetry study of linseed oil cured with metal catalysts. **Progress in Organic Coating**, v. 28, P. 251 – 258, 1996.
- 73- CRUZ, A. J. O risco da arte:A toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete. IN: **A Conservação e o Restauro do Património – Riscos, Prevenção, Segurança, Ética, Lei**, Lisboa, ARP, p. 27-41, 2002
- 74- BAIJ, L. et al. A review of solvent action on oil paint. **Heritage Science**, v. 8, n. 1, 6 maio 2020.
- 75- LINDSTÖM, T. Electrokinetics of the papermaking industry. In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 25 – 42.
- 76- MARTON, J. Dry-strength additives. . In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 83 – 96.
- 77- LAVANYA, D. Sources of cellulose and their applications: a review. **International journal of drug formulation and research**, v. 2, n. 6, 2011.
- 78- DUNLOP-JONES, N.. Wet-strength chemistry In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 98 – 117.

- 79- GESS, J. M. The sizing of paper with rosin and alum at acid pHs In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 120 – 138.
- 80- ROBERTS, J.C. Neutral and alkaline sizing. In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 140 – 160.
- 81- DUARTE, N. F. F. Síntese e caracterização de amostras de ASA. Orientador: João Paulo Nunes Cabral Telo. 2008. 102f. Dissertação de Mestrado (Mestre em Química) – Universidade Técnica de Lisboa, 2008.
- 82- JIMOH, O.A, et al. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. **Carbonates Evaporites** v. 33, p. 331–346, 2018.
- 83- ENCKE, F. L. The chemistry and manufacturing of the lead pencil. **Journal of Chemical Education**, v. 47, n. 8, p. 575, ago. 1970.
- 84- SOUSA, M. C.; BUCHANAN, J. W. Observational Models of Graphite Pencil Materials. **Computer Graphics Forum**, v. 19, n. 1, p. 27–49, mar. 2000.
- 85- FABER-CASTELL. Como fazemos lápis. Youtube, 3 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=OzgJXZTk09I>>
- 86- POULIN, B. A. The complete colored pencil book. 1ed (s.n): North Light, 1992

ANEXO



A Química na arte: composição, reações e o desenvolvimento de materiais artísticos

Bruna Duailibe Ferreira Pinheiro¹, Cícero Wellington Brito Bezerra¹

¹ *Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, Av. dos Portugueses, 1966 - Vila Bacanga, São Luís - MA, 65080-805*

Resumo

Normalmente o ensino de ciências parte do concreto para o abstrato, do fenômeno para a causa, ressaltando os contextos em que os conteúdos farão sentido para os alunos. Como são poucos os textos que exploram a presença da Química na constituição dos materiais cotidianos, notadamente escolares e artísticos, este presente artigo busca preencher esta lacuna, percorrendo, por um viés químico, acerca dos materiais mais utilizados no meio artístico, como: lápis, óleos, resinas, pigmentos e papéis. Aspectos como composição, fabricação, interações e reações químicas destes materiais são descritos, utilizando-se argumentos que abrangem conceitos e conteúdos de interesse do Ensino Médio, a exemplo de: teorias atômicas, fórmulas moleculares, equações químicas, polaridade, ligações químicas. A relação entre a arte e a química é estreitada, e se apresenta como uma inusitada possibilidade de interdisciplinaridade no meio educacional.

Palavras - chave: Arte. Química. Materiais artísticos. Composição. Ensino de Química.

1. Introdução

Desde a descoberta e produção dos primeiros pigmentos a partir da natureza, o homem iniciou a atividade do desenho e da pintura. A partir dessa atividade, diversas representações foram feitas ao longo da história, simbolizando o cotidiano, alimentação, objetos, mitos e religião. O desenho, a pintura e o ideal de representação de imagens são ofícios que se apresentam de diversas formas e em diferentes idades nas sociedades atuais.

Durante o período escolar, a prática do desenho é incentivada principalmente nos anos iniciais, perdurando até aproximadamente o início da adolescência. Por volta de dez ou doze anos, a maioria das crianças se dedica a tentar reproduzir desenhos realistas, gerando frustrações e algumas desistências¹. Apesar disso, é comum que alguns estudantes

percebam e desenvolvam certa aptidão para atividades artísticas, levando esse conhecimento e prática por grande parte do ensino médio, se destacando positivamente em disciplinas que utilizem essas habilidades.

No meio educacional, as disciplinas de ciências da natureza apresentam a possibilidade de se comunicar com diferentes áreas, traçando paralelos entre assuntos presentes no cotidiano de alunos. Além disso, a própria BNCC elucida a importância de estudantes do ensino médio serem protagonistas no próprio processo de educação, reconhecendo a si mesmos como parte construtora de seus currículos². Nessa perspectiva, a proposta de escolas que aproximem a vivência de cada aluno aos conteúdos trabalhados em sala pode ser feita desenvolvendo metodologias capazes de envolver aprendizados de

conteúdos que se apliquem a diversas realidades e contextos dos alunos.

Nos últimos anos alguns exemplos de projetos relacionando conteúdos de química e arte foram publicados e apresentam atividades como extração de corantes naturais para criação de telas de arte africana³, criação de desenhos representando conceitos químicos⁴ e produção de quadros com reações de precipitação⁵. Esses tipos de projetos contribuem para a construção de conexões entre áreas diferentes que, à primeira vista, não possuem nada de semelhante. Nesse contexto, o tratamento realizado das ciências da natureza é esperado pela própria BNCC, relacionando-se principalmente com habilidades previstas como a EM13CNT307, que trata, resumidamente, da capacidade de analisar estruturas e propriedades de cada material avaliando seu uso e impactos².

Dessa forma, buscou-se reunir em um único material as principais contribuições da ciência (e mais especificamente a química) para a fabricação e desenvolvimento de materiais artísticos. Essas contribuições se relacionam principalmente com a composição, reações de obtenção, fenômenos ópticos que envolvam modelos atômicos e ligações intermoleculares. As referências realizadas para a produção desse artigo foram obtidas a partir da consulta as bases de dados Google Acadêmico e Periódicos da Capes, além de livros típicos da graduação.

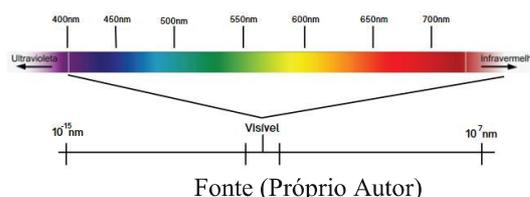
2. Tintas e pigmentos

2.1. O fenômeno da cor

A presença das cores no nosso dia-a-dia é evidenciada em todo ambiente que contenha alguma fonte de luz, afinal, a sua percepção só é possível por intermédio de luminosidade. Essa relação cor-luz foi estudada a fundo por Isaac Newton, no seu manuscrito “Sobre as cores”, onde descreve os diferentes experimentos realizados com prismas. Nesses experimentos, Newton elucida alguns aspectos importantes acerca da natureza da luz em relação as cores, tais como: a complementariedade das cores, dispersão cromática, dispersão luminosa em vários meios e até mesmo a relação desses fenômenos com o olho humano⁶.

As observações acerca da natureza da luz culminaram com a proposta da dualidade partícula-onda, generalizada para quaisquer partículas em movimento pelo físico francês Louis de Broglie, no ano de 1923⁷. Porém, em relação aos fenômenos que envolvem a participação da luz na formação da cor, o seu caráter ondulatório justifica melhor os fatos observados. Ao considerarmos suas propriedades ondulatórias, descrevemos a luz pelas características gerais das ondas, i. e., portadoras de frequência (ν) e comprimento de onda (λ)⁸. Todas as ondas identificadas possuem essas características, que são observadas em ordem no espectro eletromagnético da Fig. 1.

Fig. 1: Espectro Eletromagnético



Fonte (Próprio Autor)

De acordo com esse espectro, apesar de existirem comprimentos de onda de 10^7 nm a 10^{15} nm, a parte que compreende as ondas responsáveis pelas cores (luz visível) é bem estreita, aproximadamente entre os limites de 400 a 700 nm. Portanto, todas as cores observadas no universo são resultado das ondas que podem ser captadas pelo olho humano. De forma geral, Newton descreve que essa percepção se dá por meio dos fenômenos ondulatórios de absorção e reflexão, ou seja, quando um objeto aparenta tonalidade azul sob uma luz branca, isso implica dizer que ocorreu uma absorção das ondas correspondentes aos tons opostos (laranja) e uma reflexão da onda correspondente a tonalidade azul^{8,9}. A essas cores opostas dá-se o nome de cores complementares, as quais podem ser visualizadas na Fig. 2:

Fig. 2: Círculo Cromático



FONTE: (Próprio Autor)

A capacidade dos olhos captarem determinadas cores refletidas pelos objetos é devida as células presentes na retina: os cones (localizados na parte central da retina) e os bastonetes¹⁰. Em ambas as células ocorre a presença da molécula 11-cis-retinal, ligada a proteína opsina, que se isomeriza no formato trans-retinal pela ação de um fóton, mudando sua estrutura conformacional e produzindo um sinal visual¹¹. Essa mudança de conformação ocorre gerando uma estrutura mais rígida que leva a formação de uma série de oxidações e reduções de forma que o isômero retorne ao seu estado original^{9,11}. A Fig. 3 apresenta a conversão de um isômero a outro:

Fig. 3: Conversão do 11-cis-retinal ao trans-retinal



Fonte: (Próprio autor)

Esse mecanismo de recebimento e de interpretação das ondas eletromagnéticas ocorre através de uma cinética extremamente rápida, simultâneo à formação das imagens. Nesse contexto, as ligações químicas, assim como movimentação de elétrons estão intimamente ligados com esse processo.

Por volta dos anos 1900, o físico Max Planck desenvolveu uma equação buscando explicar a radiação de

um corpo negro, até então incoerente com a física clássica. A ideia de Planck demonstrava a existência de osciladores de energia que emitiam uma energia bem definida e descontínua (pacote de energia) do qual ele denominou de *quantum*¹². Posteriormente, em seu modelo atômico, Bohr introduziu a ideia de Planck de quantização da energia, relacionando-a com a transição de elétrons em camadas eletrônicas: ao serem excitados, absorvendo um *quantum* de energia, os elétrons saltam para uma camada mais externa, e ao retornarem emitem o mesmo *quantum* de energia^{8,12}. A equação de Planck está apresentada na Eq. 1, em que: E é a energia envolvida (no caso, emissão), h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação, a qual corresponde aos valores possíveis contemplados no espectro eletromagnético da Fig. 1. Quando esses valores de frequência se encontram dentro da faixa do visível, o *quantum* emitido pode promover o efeito visual da cor⁸.

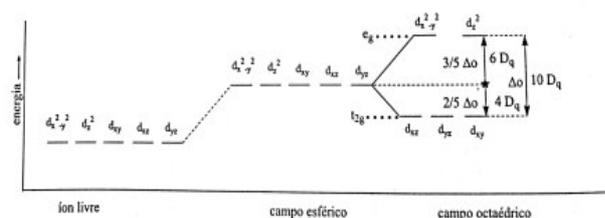
$$E = h\nu \quad (\text{Eq. 1})$$

A comprovação desse efeito pode ser facilmente realizada por um simples teste de chama, no qual uma variedade de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos são colocados em uma chama e a cor resultante é oriunda das transições eletrônicas naquele meio¹³.

O mesmo princípio de absorção/emissão de luz pode ser aplicado para justificar a diversidade de cores dos compostos envolvendo metais de transição. Em 1893, Alfred Werner estabeleceu que cada metal possui dois tipos de valência: a primária (número de oxidação) e a secundária (número de coordenação), de forma que possa fazer mais ligações do que o seu número de oxidação¹⁴. Posteriormente, a natureza dessas ligações foi pensada por Linus Pauling, através do modelo da teoria de ligações de valência (TLV), e por Mulliken, Hund, Slater e Lennard-Jones, através do modelo da teoria dos orbitais moleculares (TOM). Hans Bethe e Van Vleck desenvolveram a teoria do campo cristalino (TCC), que considera o efeito nos orbitais d causado pela presença dos ligantes, considerados unicamente como cargas pontuais¹⁴.

A TCC é capaz de explicar as cores observadas nos complexos de coordenação, na medida em que considera que os orbitais d do centro metálico perdem a degenerescência em função do campo causado pela presença dos ligantes. Assim, para um número de coordenação 6, campo octaédrico, os ligantes se aproximam do centro metálico pelos eixos x , y e z , aumentando a energia dos orbitais que apontam sobre estes eixos, notadamente os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (Fig. 4). diferença de energia dos orbitais: os orbitais nos eixos são mais energéticos que do plano (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz})¹⁴.

Fig. 4: Diagrama do desdobramento dos orbitais d em campo octaédrico



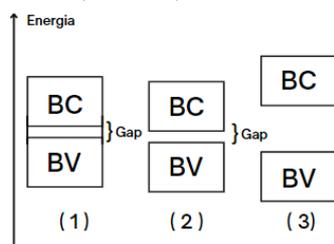
Fonte: (COSTA, 2004)

A diferença de energia entre os novos conjuntos de orbitais d (e_g e t_{2g}) é conhecida por parâmetro de desdobramento do campo, e é o que que permite a transição eletrônica para o surgimento da cor dos compostos. Essa variação de energia, por ser baixa, cai na faixa do visível do espectro eletromagnético. Isso significa que, quando a luz branca (solar, por exemplo ou a de uma lâmpada) incide sobre o complexo, ele absorve luz desta região, em frequência ou comprimento de onda específico, para a excitação eletrônica $e_g \leftarrow t_{2g}$. A cor resultante do complexo corresponderá à complementar desta frequência absorvida: se um elétron absorve luz com comprimento de onda de cor azul, então emitirá uma tonalidade alaranjada (cor oposta)^{14,15}. É importante mencionar que o parâmetro de desdobramento do campo depende da natureza do metal (quantidade de elétrons d , tamanho) e natureza e quantidade dos ligantes, que irão definir a simetria do campo. Daí a diversidade de cores observada¹⁴.

Em alguns compostos inorgânicos, porém, as colorações observadas não são resultantes das transições de elétrons dentro dos orbitais de um mesmo elemento, e sim por outros efeitos ópticos, como é o caso de alguns pigmentos utilizados para a pintura que serão mencionados posteriormente. A percepção da cor pode ser causada pela passagem de um elétron de um orbital mais externo de um elemento para o orbital de um outro elemento químico, como é o caso do azul da Prússia. Orna¹⁵ descreveu a coloração azulada deste complexo, pigmento utilizado a partir do século XVIII, como resultado de uma banda de intervalência: o composto $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ possui o ferro em dois estados de oxidação (Fe^{+3} e Fe^{+2}), de forma que ocorra uma oxidação e redução parcial desses dois centros levando a absorção de comprimentos de onda correspondentes a cor laranja.

Outras transições que podem provocar a presença de cor é a que ocorre em semicondutores: a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Nesse tipo de transição característica de sólidos metálicos, um elétron absorve energia e salta da banda de valência (orbitais preenchidos de elétrons) para uma banda de condução (orbital vazio)^{8,16}. Em condutores normais, essa variação de energia é muito pequena, de forma que a absorção de luz pode ocorrer em qualquer comprimento de onda, diferente dos semicondutores, que possuem transições específicas, como representa a Fig. 5. Um exemplo de compostos pigmentados que possuem esse tipo de transição é o cinábrio (HgS) de coloração vermelha e o atual amarelo de cádmio (CdS)¹⁵.

Figura 5: Diferença de gaps (energias de transição) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) em 1 (condutores metálicos), 2 (semicondutores) e 3 (isolantes).



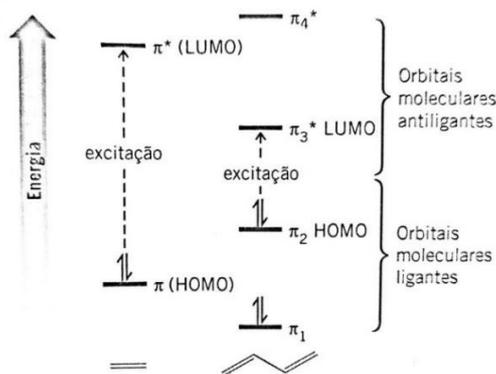
Fonte: (Próprio Autor)

Ocorre ainda a presença de cores iridescentes em alguns compostos inorgânicos como a opala, considerada um hidrato de sílica ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de aspecto coloidal. O aspecto de iridescência desse composto nada tem a ver com transições eletrônicas, e sim, com a difração de Bragg, fenômeno no qual a luz difrata em diferentes direções, compondo diversas cores e alguns feixes não podem se propagar no interior do material¹⁷.

O fenômeno da cor também pode ser observado em compostos orgânicos. Neste caso, a cor se dá em função da presença de ligações π conjugadas, ou seja, ligações duplas intercaladas por ligações simples¹⁸.

Moléculas que apresentam sistemas conjugados na sua estrutura possuem a capacidade de absorver na região do visível, provocando transição eletrônica entre os orbitais de fronteira HOMO (orbitais moleculares ocupados de maior energia) e LUMO (orbitais moleculares desocupados de menor energia). A Fig. 6 apresenta, de forma simplificada, transições do tipo HOMO-LUMO^{9,18}. Como o gap de energia HOMO-LUMO varia de composto para composto, variam também as frequências de absorção e, conseqüentemente, as colorações das substâncias. Outro fator que interfere na coloração, para estes casos, é a quantidade de ligações π conjugadas. Como regra, quanto maior o número de ligações conjugadas em um composto, maior será o comprimento de onda em que ele irá absorver para a promoção eletrônica HOMO-LUMO¹⁸.

Fig. 6: Energias relativas dos orbitais π do eteno e do 1,3-butadieno



Fonte: (SOLOMONS, 2009)

O nome “cromóforo” é utilizado para designar um conjunto de conjugações em cadeias abertas ou fechadas que promovem a cor nos compostos orgânicos, assim como os “auxocromóforos”, que são estruturas ligadas as conjugações e podem modificar a absorção de cor^{9,18}. Em relação aos pigmentos utilizados no meio artístico, destacam-se os cromóforos do tipo azo, perilenos, quinacridonas, antraquinonas, dioxazinas e ftalocianinas⁹. Os cromóforos azo são caracterizados pela presença do agrupamento ($-\text{N}=\text{N}-$), enquanto as antraquinonas se destacam pelo hexano portador de duplas com oxigênios. Em outras estruturas é comum também a presença de anéis cíclicos e conjugações.

2.2. Pré-história

Os primeiros pigmentos utilizados para produção de pinturas datam da pré-história, período compreendido entre 3500 a.C e 3000 a.C, aproximadamente. As primeiras manifestações de pinturas em grutas, blocos e paredes apresentavam diferentes pigmentos e formas de fixação nesses suportes. Os pigmentos naturais identificados em grutas de diversas localidades possuem uma composição variada, predominando principalmente os tons de ocre, vermelho, amarelo, preto e branco¹⁹. Devido a ações exógenas, alguns pigmentos mudaram de composição e intensidade, não permanecendo na forma inicial, contudo, com o auxílio de análises químicas (FTIR, DRX, RMN, MEV) é possível identificar algumas composições químicas predominantes^{20,21,22}.

Os principais componentes químicos encontrados na composição dos pigmentos rupestres são: a hematita²⁰ (Fe_2O_3), de tom frequentemente avermelhado, goethita²⁰ ($\text{FeO}(\text{OH})$), de ocorrência em vários tons, caulinita²¹ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de tonalidade amarela e carvão²³, proveniente de matéria orgânica (inclusive capaz de auxiliar em datações da própria tinta¹⁹). Algumas colorações como roxo e azul são observadas em menor quantidade, e frequentemente são decorrentes de reações químicas ao longo dos anos de exposição^{20,21,24}.

Essas mudanças de coloração foram identificadas como decorrência da variação da própria morfologia de óxidos de ferro sob efeito térmico, formando outras cores. A presença da cor roxa nas amostras evidencia que houve modificação da estrutura do material, provocando até mesmo mudança no tamanho de partículas, de forma que o pigmento roxo tem maior granulometria e a hematita maior cristalinidade^{20,21}.

Em diferentes abrigos da Patagônia foram observadas ocorrência de colorações brancas e esverdeadas, indicando a presença de gipsita (CaSO_4) e calcita (CaCO_3)²². Os mesmos minerais foram encontrados em abrigos da região da Espanha²⁵. A coloração azul em pinturas também foi encontrada no Brasil, porém, a identificação revelou uma pintura preta anterior de carvão com deposição posterior de uma camada mineral rica em silício, causando o efeito azulado²⁴.

As análises dos componentes das pinturas rupestres revelaram, assim, pigmentos encontrados na natureza, de composição semelhante entre si, passíveis de deterioração e mudanças de coloração em função do intemperismo.

2.3. Idade Antiga

Com o avanço da tecnologia e mudanças nas atividades sociais, o objetivo da pintura modificou-se. Em consequência, a composição e performance das tintas utilizadas também aumentou. O Egito, considerado o epicentro dessa transformação, destacou-se com a produção de tintas para escrita. De modo geral, os egípcios utilizavam uma dispersão de partículas de carbono (carvão ou fuligem) na água para misturas de tintas pretas²⁶. Posteriormente, pigmentos vermelhos, róseos e azulados foram encontrados, revelando outras composições.

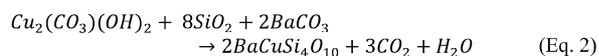
A análise desses pigmentos mostrou a ocorrência predominante de óxidos, principalmente hematita (Fe_2O_3), cinábrio (HgS) e realgar (As_4S_4) para a coloração vermelha. Esses pigmentos eram obtidos por meio dos seus respectivos minérios²⁷. Outro pigmento identificado, na tonalidade azul, foi o silicato de cobre e cálcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), chamada de cuprovaíta ou “azul egípcio”. Esse é considerado um dos primeiros pigmentos sintéticos, devido a sua forma de obtenção por meio da calcinação de sais²⁸. A tonalidade de verde apresenta uma grande concentração de cuprovaíta aliada a outros minerais compostos por cobre, alumínio e cloretos (atacamita, caulinita e paratacamita) e a tonalidade roxa foi identificada como uma mistura de pigmentos azuis e vermelhos^{28,29,30}. A Fig. 7 apresenta um artefato egípcio que contém pedras de lápis-lazúli, outro pigmento utilizado com o azul egípcio para coloração azul²⁶.

Figura 7– Ornamento egípcio de pedras de lápis-lazúli



Fonte: (ATKINS, 2018)

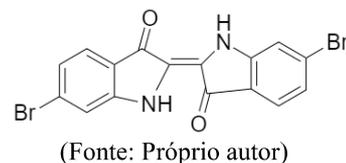
A cultura chinesa também foi marcada por uma diversidade na paleta de cores, incluindo a produção do “azul de han”, pigmento muito semelhante ao azul egípcio. O mineral era obtido por meio de calcinação de sais de bário, cobre e silício, produzindo o composto $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$, reação demonstrada na Eq.2²⁸. Outra tonalidade derivada do azul de han é o “roxo de Han”, que continha uma composição muito semelhante, porém, com adicionais de óxidos de cobre²⁸.



Outro pigmento produzido nessa época e de importante valor econômico foi o “púrpura tíria”, retirado de moluscos que habitavam o mar Mediterrâneo. Esse pigmento, inicialmente produzido pelos fenícios e posteriormente pelos romanos, apresentava uma tonalidade

roxa que se fixava bem no vestuário da época^{31,32}. A estrutura molecular do púrpura está representada na Fig.8:

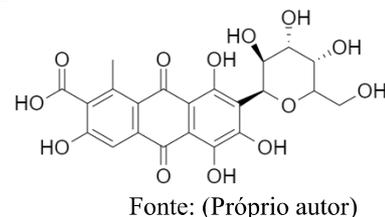
Fig.8: Estrutura do corante “púrpura tíria”



A arte grega e romana também apresentava uma gama de pigmentos, alguns produzidos por meio da calcinação, assim como o azul egípcio. O chumbo, formador de vários óxidos, deu origem aos pigmentos de tom amarelo, vermelho e branco, utilizados em pinturas e afrescos greco-romanos. Um dos pigmentos amarelados era o monóxido de chumbo (PbO), de cor semelhante ao enxofre e denominado “massicote” que era obtido a partir do aquecimento do carbonato básico de chumbo (PbCO_3). $\text{Pb}(\text{OH})_2$ de tonalidade branca³³. Para obtenção de tons alaranjados, era utilizado o mesmo monóxido de chumbo e o tetraóxido de chumbo (Pb_3O_4) de tom avermelhado³³. Esse material avermelhado, era denominado “litargírio” e posteriormente descobriu-se que era possível sua obtenção por meio do aquecimento do carbonato básico de chumbo a uma temperatura de 480°C ³³.

Os pigmentos utilizados nas civilizações pré-colombianas provinham de diferentes origens. Para formação de pigmentos de tonalidade azul e verde observadas nos murais, a civilização dos Maias, utilizava plantas da espécie *Indigofera*, assim como alguns minerais como malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), pseudomalaquita ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) e veszelyta³⁴. O material produzido a partir das plantas *Indigofera* possui até hoje uma conservação extraordinária, mesmo com a ação do intemperismo ao longo dos anos³⁵. Ainda nesse contexto, a civilização Asteca desenvolveu tecnologia para a extração de um pigmento vermelho denominado “ácido carmínico”, obtido do inseto *Dactylopius coccus*. Esse composto (Fig.9) foi extremamente valorizado e comercializado para utilização na indústria têxtil e na produção de telas desde o período pré-hispânico até meados do século XIX devido ao seu alto poder de fixação^{36,37}.

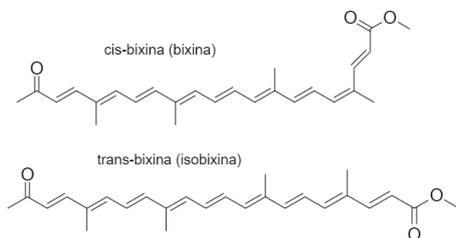
Fig. 9: Estrutura do ácido carmínico



No Brasil, os pigmentos naturais eram utilizados pelos indígenas como pintura corporal e coloração de comidas e bebidas, como o “urucum”. Esse pigmento, proveniente de uma planta nativa da região (*Bixa orellana*), apresenta um aspecto avermelhado, e ainda é utilizado como

corante alimentício e cosmético devido as suas propriedades atóxicas³⁸. O seu componente que revela a cor avermelhada é a molécula de bixina, que é encontrada naturalmente na forma *cis* e no processo de extração se isomeriza na forma *trans* isobixina³⁹ (Fig.10)

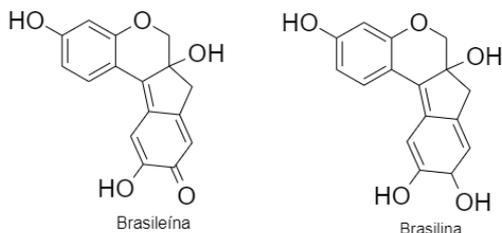
Fig. 10: Moléculas de bixina e isobixina



Fonte: (Próprio autor)

Nos primeiros anos da colonização das terras brasileiras, os franceses deram início a comercialização do pau-brasil (*Paubrasilia echinata*), uma árvore cujo extrato possui uma cor avermelhada, posteriormente utilizada como tinta de escrita e tingimento de tecidos. O extrato da planta possui a molécula “brasilina”, que após sofrer oxidação tem como produto a molécula “brasileína”⁴⁰ (Fig. 11).

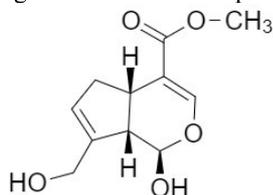
Fig. 11: Moléculas brasileína e brasilina



Fonte: (Próprio autor)

Além desses pigmentos naturais, os indígenas também utilizavam pigmentos extraídos das sementes de jenipapo (*Genipa americana*) para a produção da cor preta encontrada em suas tatuagens. A estrutura responsável pela coloração é a molécula “genipina”, que se torna escura em contato com as proteínas da pele⁴⁰ (Fig.12)

Fig. 12: Molécula Genipina



Fonte: (Próprio autor)

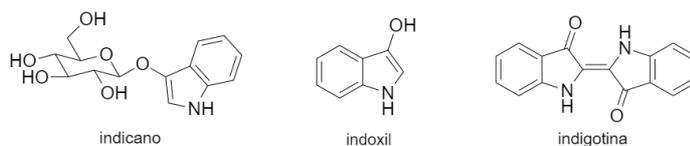
2.4. Período medieval e renascimento

Ao longo dos anos, a sociedade europeia cedeu a um modo de vida feudal e sob forte influência da igreja católica. Como símbolo desse poder religioso, em 1464 a igreja troca as cores roxas utilizadas na nobreza romana pela tonalidade vermelha, representada também em pinturas medievais. Para

a produção da cor vermelha, utilizou-se durante um curto período de tempo, o fluido extraído do inseto *Kermes vermilio*, que pouco tempo depois foi substituído pela comercialização de outro pigmento da América espanhola denominado “chochonilla”⁴¹. O corante chochonilla também era proveniente de um fluido de origem animal do inseto *Dactylopius coccus*, extraído por meio da secagem dos insetos seguido da adição de solvente em meio alcalino⁴². A molécula responsável pela coloração do chochonilla é o ácido carmínico (Fig. 9) e sua coloração vermelha é obtida por meio da complexação do ácido com os metais alumínio, ferro ou estanho⁴². Outro pigmento que apresenta reações dinâmicas é o “sangue de dragão”, retirado de árvores, que em soluções ácidas se apresentam catiônicas (coloração amarelada) e em soluções menos ácidas apresentam sua tonalidade vermelha⁴³.

A utilização das tonalidades azuis na idade média também teve seu simbolismo sacro, sendo representados a partir do século XII no vestuário da Virgem Maria^{44,45}. Os pigmentos azuis produzidos na idade média provinham basicamente de duas origens diferentes: lápis-lazúli (comentado anteriormente, e uma pedra rara) e extrato de plantas da família *Indigofera*, assim como os Maias³⁵. O “azul ultramarino” era o nome dado ao pó retirado da pedra de lápis-lazúli, que corresponde ao complexo inorgânico $(Na,Ca)_8Al_6Si_6O_{24}(S,SO_4)$, e extremamente caro devido à escassez da pedra^{45,46}. O extrato retirado das plantas (indicano) passava por um processo de fermentação para obtenção do “indoxil” de cor esverdeada. Para a transformação que dá origem ao tom azulado, era necessário a agitação do recipiente provocando a oxidação do composto levando a formação da molécula de “indigotina”⁴⁷. As fórmulas do precursor e dos produtos desses processos estão representadas na Fig.13:

Fig 13 – Componente de plantas *Indigofera* antes e após processo de obtenção do azul



Fonte: (Próprio autor)

Os outros pigmentos utilizados eram a base de chumbo: carbonato básico de chumbo $(PbCO_3)_2.Pb(OH)_2$ e um óxido de chumbo contendo estanho (Pb_2SnO_4) para pigmentos brancos ou amarelados respectivamente, carbono puro (negro de fumo) para colorações negras, compostos formados por cobre para pigmentos esverdeados como é o caso do “verdigris”, uma mistura de acetatos de cobre^{35,45}.

Durante o período do renascimento, outros pigmentos foram sendo incorporados, como o “amarelo de Nápoles”, fabricado por meio do aquecimento de nitrato ou óxido de chumbo com um composto de antimônio, dando origem ao $PbSbO_4/Pb(SbO_3)_2$ ⁴⁵. A época do Renascimento foi marcada pela busca da arte da antiguidade clássica, e diversas técnicas foram desenvolvidas durante este período,

como a perspectiva, utilização da proporção áurea e esfumo⁴⁸.

Nesse contexto, a figura do artista, cientista e engenheiro Leonardo da Vinci é peça-chave para compreender a influência dos ideais renascentistas na pintura. Apesar de não existirem muitos registros acerca dos pigmentos utilizados nas suas pinturas, é possível identificar por meio de DRX e outras técnicas, certos pigmentos nas pinturas de Leonardo. Alguns desses pigmentos são: branco de chumbo (PbCO_3), Pb(OH)_2 em diferentes granulometrias (fato que muda o aspecto final da obra), azul ultramarino, cinábrio (HgS), além de alguns pigmentos modernos como azul de cobalto, demonstrando que houveram algumas tentativas de restauração das obras.^{49,50} Para suas técnicas de “sfumato”, contrariando o que era esperado, Leonardo não utilizava os pigmentos pretos comuns como “negro de fumo (carbono) ou negro de ossos, mas sim, alguns óxidos de manganês. Esse tipo de óxido reagia mal com os aglutinantes utilizados, mas Da Vinci produzia um pó fino por meio de moagem, de forma que o pigmento tivesse uma melhor aderência e homogeneidade na pintura⁵¹. A Fig 14 apresenta uma das famosas pinturas de Leonardo⁵².

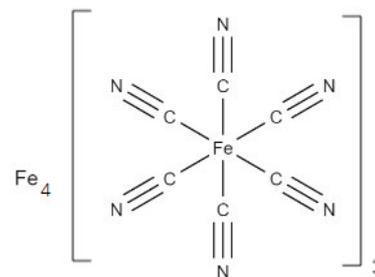
Figura 14 – Pintura de Leonardo da Vinci, Ginevra de’ Benci



(VINCI, 1474)

No ano de 1706, perto do fim do renascimento, um pigmento azul foi produzido acidentalmente na Alemanha pelo fabricante de tintas Diesbach. Durante o acidente, o produtor manipulava um pigmento vermelho com compostos de potássio, quando utilizou um lote de potássio contaminado com ferro^{45,51}. A sua coloração azulada é devido a transição de dois estados de oxidação do ferro (Fe^{3+} e Fe^{+2}), de forma que os elétrons se movimentem e absorvam energia na faixa do vermelho e laranja⁵³. A Fig. 15 apresenta o complexo de ferro que origina o azul da prússia, como ficou conhecido, ferrocianeto fêrrico ou hexacianoferrato(II) de ferro(III). Como é possível observar no complexo, o ânion cianeto (CN^-) faz parte de sua composição. Em contato com meios ácidos, o complexo pode liberar HCN (cianeto de hidrogênio), um gás altamente tóxico, fato que só foi descoberto em 1782 pelo químico Carl Wilhelm Scheele, que faleceu após a síntese⁵³.

Fig. 15: Azul da prússia

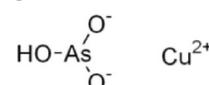


Fonte: (Próprio autor)

2.5. Da revolução industrial as tendências atuais

O cenário político e estrutural da Inglaterra do século XVIII propiciou o surgimento de um país industrial desenvolvido economicamente, fator que se alastrou nos anos seguintes por toda a Europa. A invenção das máquinas a vapor e o investimento na indústria têxtil acarretaram em um aprimoramento no setor de pigmentos. No ano de 1775, um pigmento verde a base de arsênio, (CuHAsO_3) foi desenvolvido e utilizado na pigmentação de papel de parede, vestidos e posteriormente na pintura. Esse pigmento era denominado “verde de Scheele” ou “verde de Schweinfurt”, e possuía uma pigmentação considerada extraordinária para os padrões da época, além de uma excelente resistência ao desbotamento, fator causado pelas ligações de hidrogênio presentes na molécula⁵³. Posteriormente, descobriu-se que esse pigmento foi responsável por diversos problemas de saúde decorrentes da época por meio da volatilização de arsinina (AsH_3), trióxido de arsênio (AsO_3) e trimetilarsina $\text{CH}_3(\text{As})$ causada pela ação de fungos capazes de converter o composto original em gases tóxicos^{53,54}. A Fig. 16 apresenta a estrutura do verde de Scheele.

Fig. 16: Arsenito de cobre



Fonte: (Próprio autor)

A coloração amarela também passou por algumas mudanças a partir da descoberta dos minerais de cádmio no século XIX. No ano de 1817 o “amarelo de cádmio” foi introduzido e passou a ser utilizado como uma alternativa ao “amarelo de Nápoles” (antimoniato de chumbo) utilizado no século XVIII, substância considerada tóxica⁴⁸. O pigmento inorgânico original é o sulfeto de cádmio (CdS) e sofreu algumas mudanças na sua síntese e composição ao longo dos anos, incluindo a introdução de amostras de selenato de cádmio (CdSe) e sulfeto de zinco (ZnS)⁵⁵. Atualmente o pigmento ainda é comercializado e utilizado, mas com diferenças na composição. O amarelo de cádmio também foi utilizado para produção de pigmentos alaranjados e vermelhos e ainda é utilizado hoje em dia para a mesma finalidade. A Fig. 17 ilustra o amarelo de um tipo de tinta feita a base de sulfeto de cádmio, da marca Joules & Joules, retirada do próprio site de vendas da empresa⁵⁶.

Fig. 17: Amarelo de cádmio (sulfeto de cádmio)

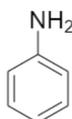


Fonte: (Joules & Joules)

A rápida continuidade da evolução industrial nos séculos XVIII e XIX levou a muitos comerciantes e químicos buscarem novas formas de pigmentação. Nesse contexto, no ano de 1856, o estudante de química alemão William Perkin, tentando sintetizar quinina por meio do alcatrão de carvão (resíduo indesejado do carvão), acabou por adicionar dicromato de potássio na substância, promovendo a oxidação da anilina^{45,57,58}. Perkin havia sintetizado o primeiro pigmento orgânico, que possuía uma cor roxa, posteriormente denominada de “malva”. O trabalho de Perkin foi patenteado e serviu como ponto de partida para uma nova produção de corantes.

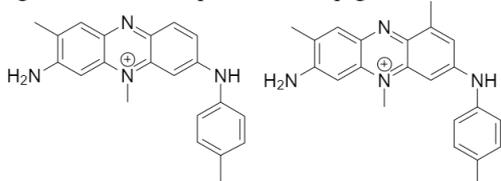
A própria “anilina” pura foi identificada como uma tonalidade azulada anos antes das descobertas de Perkin, pelo químico Friedrinch Runge, ao perceber que o mesmo alcatrão ao ser tratado em meio básico com hidróxido de cálcio e hipoclorito, gerava uma coloração azulada que denominou de “cianol”. Porém, o composto não foi utilizado para pigmentação^{58,59}. Na Fig. 18 está representada a molécula de anilina e na Fig. 19 as moléculas responsáveis pela coloração roxa do pigmento “malve”.

Fig. 18: Anilina



Fonte: (Próprio autor)

Fig. 19: Moléculas presentes no pigmento “malve”



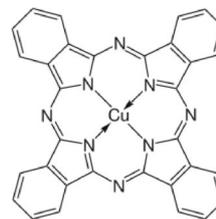
Fonte: (Próprio autor)

Após a descoberta da anilina, outros pigmentos já conhecidos foram sintetizados, como a popular “alizarina”, composto avermelhado que era retirado de raízes de garança (*Rubia tinctorum*)⁵⁹. As tonalidades de branco, até então produzidas com auxílio de branco de chumbo ($PbCO_3$)₂. $Pb(OH)_2$ foram substituídas pelo branco de zinco (ZnO), em 1850, pela calcinação de zinco metálico a 300°C e posteriormente pelo dióxido de titânio em 1918⁴⁸.

No século XX, a descoberta do “azul ftalo” levou a uma larga substituição do azul da prússia, devido a sua alta qualidade e estabilidade a altas temperaturas e luz intensa⁴⁸. Esse pigmento também foi produzido acidentalmente em

1928 por meio de ácido ftálico e amônia em um recipiente de cobre⁴⁵, resultando na molécula representada na Fig. 20:

Fig.20: Fitalocianina Cúprica



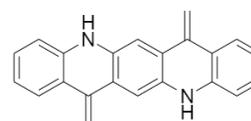
Fonte: (SMITH, 2003)

Por volta dos anos de 1950, com o avanço da indústria petroquímica e a busca pela síntese de pigmentos mais resistentes a ação do tempo e da luz, novos compostos foram introduzidos. Atualmente, a classificação de pigmentos que ainda são utilizados pode ser dividida em pigmentos inorgânicos, pigmentos orgânicos naturais e pigmentos orgânicos sintéticos⁴⁸.

Dentre os pigmentos inorgânicos mais utilizados na atualidade por artistas, podemos encontrar compostos mencionados anteriormente, como: o sulfeto de cádmio (CdS), lápis-lazúli (uma forma sintética do lápis lazúli foi obtido no século XIX e denominado ultramarino), óxido de zinco (de fórmula ZnO, atualmente vem sendo substituído pelo óxido de titânio para colorações brancas), ocre amarelo (óxido de ferro hidratado, aparece em pinturas de caverna), negro de fumo, etc⁴⁸.

Na década de 50, na área dos pigmentos orgânicos, o descobrimento das quinacridonas, moléculas de pigmentos altamente resistentes ao calor e de diversas cores (vermelho azulado, magenta-amarelo, escarlate) abriu caminho para a busca por tintas cada vez mais resistentes⁶⁰. As quinacridonas existem em diversos formatos e podem adquirir vários nomes de acordo com o tipo de produto vendido, mas todos os tipos possuem uma estrutura policíclica e predominantemente a cor avermelhada^{48,60}. A Fig. 21 apresenta um pigmento derivado de uma quinacridona (violeta 19):

Fig. 21: Quinacridona violeta 19



Fonte: (Próprio autor)

Na pigmentação amarela, os compostos orgânicos sintéticos mais utilizados são os denominados “azo”. Os pigmentos dessa classificação são caracterizados pela presença de um agrupamento -N=N- como grupo cromóforo⁵⁹. Esse tipo de estrutura tende a ser resistente a degradação por luz e ação microbiana, fator que os leva a serem muito utilizados hoje em dia, ainda que estudos relatem a toxicidade de derivados da degradação desse compostos⁶¹. Algumas tintas do tipo “azo” utilizadas são: Amarelo Hansa, Amarelo Arolida RN e Amarelo AZO Níquel⁴⁸. Outras classes de compostos orgânicos são a D.P.P.

ou “dioxopyrrolopyrroles”, antraquinonas e perilenos. Os compostos D.P.P. apresentam alta eficiência e resistência a luz e são majoritariamente utilizados na indústria automobilística^{48,59}.

O avanço da indústria de pigmentos e corantes trouxe várias contribuições quanto a durabilidade e resistência das colorações. Porém, nesse contexto, cabe ressaltar que produção e utilização de forma intensa, pode levar a problemas ambientais, como no caso dos corantes têxteis⁵⁹. As principais problemáticas a respeito de corantes são relacionadas com efeitos toxicológicos em humanos e no ecossistema aquático (devido ao descarte sem tratamento), bem como quanto a redução da penetração da luz solar em corpos hídricos⁶². Em relação às tintas e pigmentos artísticos, o uso de componentes que possam levar a contaminação em humanos vem sendo reduzido ao longo do desenvolvimento de novos modelos.

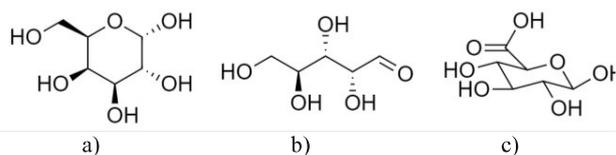
3. Diluentes e aglutinantes: gomas, óleos, resinas, emulsões e solventes

3.1. Os primeiros aglutinantes: gomas e a técnica de aquarela

A goma arábica, utilizada desde a Idade Antiga pelas civilizações dos egípcios e chineses como veículo para pinturas, é um material formado por sacarídeos encontrados em árvores de acácias⁶³. Uma das espécies capazes de produzir esse material é a *Acacia senegal*, cuja constituição polissacarídica apresenta alto peso molecular e boa solubilidade em água, como as gomas em geral⁶⁴. Por estas características, a goma arábica foi desde cedo empregada para produção de aquarelas (soluções com 30 a 40% de goma) e tintas guache^{48,63}. Outras gomas utilizadas na antiguidade e na atualidade são a goma tragacanto, obtida de árvores da espécie *Astragalus*, gomas de árvores frutíferas como cerejeira, ameixeiras, pessegueiras, gomas de alfarrobeira (*Ceratonia siliqua*) entre outras⁶⁴.

O grande diferencial das gomas no geral, principalmente a goma arábica, é a sua solubilidade em água, contribuindo para as técnicas de aquarela e guache, tintas feitas a base de água. As tintas de aquarela são feitas por meio da trituração de pigmentos em um meio solúvel na água, no caso a goma arábica⁴⁸. Essa particularidade desse tipo de goma é decorrente da sua composição, formada por sais de cálcio e magnésio, galactose, arabinose e ácido glicurônico (Fig. 22), substâncias que conferem fortes interações com a água (ligações de hidrogênio)⁶⁵. Após a aplicação de aquarela no suporte adequado, a água evapora e a goma se torna o ligante entre o pigmento e o suporte.

Fig. 22: Algumas moléculas presentes na composição da goma arábica: a) galactose, b) arabinose e c) ácido glicurônico, da esquerda para a direita.



Fonte: (Próprio Autor)

Além da goma arábica, outra goma utilizada como emulsões ou para fabricação de cartazes a prova d'água é a caseína, proteína de origem animal produzida por meio da acidificação do leite coalhado ou a partir da fervura de pele e ossos de animais. As técnicas de utilização de caseína se assemelham com as técnicas de têmpera à base de ovos.

3.2. Têmpera: emulsões de ovo

A técnica de têmpera foi muito utilizada nos séculos XV e XVI e consiste na utilização de emulsões naturais ou artificiais tais como ovos ou colas e gomas para a formação de diluentes para pigmentos^{48,66}. Na utilização da têmpera natural usa-se uma emulsão por meio de ovos, formando um material coloidal devida a suspensão de um líquido em outro⁴⁸. Assim como os óleos, os componentes dos ovos são formados em grande parte por lipídios como ácidos graxos, podendo sofrer as mesmas reações químicas que os óleos como oxidação lipídica, reticulação e cisão da cadeia, adquirindo assim a proteção desejada nas pinturas⁶⁶. A Fig. 23 representa uma das pinturas do artista renascentista Botticelli, que utilizou a técnica de têmpera⁶⁷.

Fig 23: O Nascimento de Vênus de Sandro Botticelli, pintura com técnica de têmpera do ano de 1482



BOTTICELLI(1484)

A presença de proteínas na técnica de têmpera de ovo também pode contribuir na formação de complexos com os componentes da tinta, que posteriormente podem ser identificados em análises. Duce et al⁶⁸ identificaram a presença de complexos de cinábrio (HgS) com caseína e albumina, esta última uma proteína encontrada na clara do ovo. Em outros estudos, já foi demonstrado que a interação da têmpera com o cinábrio pode acelerar os processos de oxidação dos lipídios, apesar do aglutinante ter surtido um efeito de proteção nas próprias telas⁶⁹.

3.3. Óleos e resinas: Procedimentos de secagem e composição

A utilização de óleos como veículos para pigmentos é datada desde o período medieval (século XIII), ao contrário do que normalmente se pensa, já que sua descoberta foi atribuída aos irmãos Eyck⁴⁸. No meio artístico, os óleos podem ser subdivididos em: óleos secantes (essenciais) e óleos semi-secantes (vegetais), sendo utilizados como protetores, veículos de pigmentos, adesivo entre pigmento e suporte e como realçador de efeitos visuais⁴⁸. Os óleos mais utilizados na Europa Ocidental para obtenção dessas finalidades foram: óleo de linhaça (extraído de sementes de

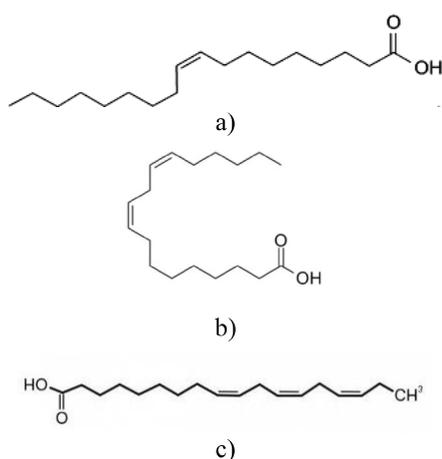
Linum usitatissimum), noz e de semente de papoula (*Papaver somniferum*)⁶⁴. Atualmente, o uso de óleo de linhaça e papoula continua sendo frequente pela maioria dos artistas, assim como óleos de girassol, terebintina, lavanda, cravo, entre outros⁴⁸.

Dentre a diversidade dos óleos disponíveis para utilização, a terebintina ainda é muito utilizada pelos artistas, principalmente como diluente das tintas à óleo. Sua extração é feita a partir da destilação das resinas de árvores coníferas como o Pinheiro amarelo (*Pinus pinaster*) e Pinheiro marítimo (*Pinus Sylvestris*)⁴⁸. Apesar do seu alto índice de utilização, a terebintina é tóxica para o organismo humano e outros animais: sua inalação pode causar irritação de olhos, dor de cabeça, edema pulmonar, etc⁷⁰.

A composição dos óleos é muito semelhante às gorduras, sendo que a única diferença é o estado de agregação: óleos são líquidos e as gorduras formam estruturas sólidas⁶⁴. Essa diferença é relacionada com a quantidade de insaturações nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos presentes, ou seja, quanto mais insaturações houver nas cadeias, maior interação entre carbonos, menor polaridade, menor ponto de fusão e, portanto, maior será a tendência do composto ser líquido⁶⁴.

Os componentes dos óleos são, portanto, ésteres de ácidos carboxílicos e ácidos graxos contendo ligações duplas em sua cadeia⁷¹. Essas ligações sofrem processos de oxidação que são responsáveis pela qualidade dos filmes de óleo formados sobre as pinturas, assim como as próprias ligações dos ésteres. Sobre estas últimas, caso sejam hidrolisadas antes da secagem dos filmes podem levar a uma acidificação do meio e a reações químicas com os pigmentos presentes na pintura⁷¹. A Fig. 24 apresenta as estruturas dos principais ácidos encontrados em óleos de secagem.

Fig. 24: Ácidos encontrados em óleos de secagem: a) Ácido oleico, b) Ácido linoleico, c) ácido linolênico.

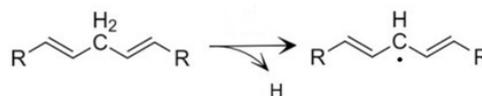


Fonte: (Próprio autor)

Sobre esses processos de oxidação que dão origem a estrutura final dos óleos, diversos caminhos de polimerização oxidativa podem ser elucidados. De acordo com Mills⁶⁴, o mecanismo pode ser descrito em algumas

possíveis etapas. A primeira etapa (Fig. 25) ocorre com a saída do hidrogênio de um carbono terciário com ligações duplas próximas, fator que contribui para uma baixa energia de quebra de ligação (cerca de 322 kJ.mol⁻¹) em comparação com hidrogênios em carbonos primários (427kJ.mol⁻¹).

Fig. 25 – Saída do hidrogênio do carbono terciário



Fonte: (Próprio autor)

Após a saída do hidrogênio ocorre a estabilização do radical por meio da deslocalização eletrônica (ressonância), formando híbridos de ressonância representados na Fig. 26:

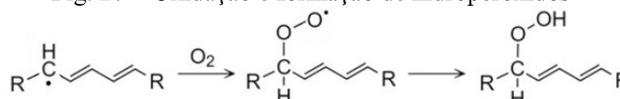
Como os radicais formados são muito reativos, diversos caminhos de reação podem ser seguidos e o mais favorável é a reação com o oxigênio presente no ar (produzindo peróxidos), seguida da captura de um hidrogênio pertencente a uma molécula de ácido graxo insaturado e a formação de um hidroperóxido (Fig. 27).

Fig. 26 – Formação de híbridos de ressonância



Fonte: (Próprio Autor)

Fig. 27 – Oxidação e formação de hidroperóxidos



Fonte: (Próprio Autor)

Após a formação de hidroperóxidos, ocorre a degradação desses compostos por meio de duas vias: pela via homolítica, com a formação de compostos de variadas funções (cetonas, álcoois, éteres, etc), e pela via de oxidação induzida da cadeia, gerando clivagem da cadeia carbônica e formação de ácidos graxos^{63,64,72}. Essas reações também podem ser catalisadas por alguns metais capazes e formar peróxidos no meio e iniciar os processos oxidativos: essa propriedade foi verificada quando alguns pintores notaram que os óleos secavam mais rapidamente na presença de alguns pigmentos formados de cobalto, manganês e chumbo^{64,72}. Por fim, a recombinação de todos os radicais gerados promove o aumento da cadeia carbônica e do peso molecular formando estruturas tridimensionais e modificando o aspecto líquido do óleo para um aspecto endurecido⁶³.

Além desse processo de polimerização auto-oxidativa, alguns óleos de secagem passam por um processo de “pré-polimerização”, no qual o óleo é aquecido sem contato com o ar formando um aspecto mais encorpado. Essas reações são denominadas “reações de Diels-Alder” e

levam a transformação de um dieno conjugado e um composto insaturado formando um composto cíclico⁶⁴.

3.4. Solventes: Principais utilizações

A função do solvente na composição de uma pintura é essencialmente diluir e solubilizar os seus componentes (óleos, pigmentos, resinas), tornando-os mais líquidos e facilmente manuseáveis. Por isso são muito utilizados na restauração e conservação de obras de arte⁷³. O solvente mais utilizado e conhecido é a própria água, empregada em tintas de aquarela e acrílica, importando a sua composição e o nível de sais solúveis no preparo de tintas. Em alguns casos, como o das emulsões de têmpera, a água empregada deve ser destilada⁴⁸. Em relação aos solventes não aquosos, estes podem ser divididos em: hidrocarbonetos (aromáticos, halogenados e alifáticos), álcoois, éteres, ésteres, cetonas, aminas e amidas⁷³.

A utilização de diferentes solventes é em razão da natureza e solubilidade de cada composto: a regra do “semelhante dissolve semelhante” se aplica na produção de tintas e veículos adequados para o trabalho artístico. Nesse contexto, solventes apolares diluem bem componentes oleosos e solventes polares diluem bem componentes de características polares. Dentre os tipos de solventes mencionados, o “white spirit” ou “agarrás”, muito utilizado para remoção de tinta seca e diluição de óleos é conhecido por ser um substituto da terebintina. Sua obtenção se dá por meio da destilação fracionada na faixa entre o petróleo leve e o querosene (aproximadamente entre 155°C e 195°C)⁶⁴. Além do white spirit, a vaselina e parafina também são derivados do petróleo e utilizadas como solventes⁴⁸.

Solventes pertencentes a outras funções orgânicas também são utilizados extensivamente no meio artístico, principalmente para restauração de obras. Uma pintura é resultado de aplicações variadas de tintas de composições diferentes somadas a estrutura de triglicerídeos no veículo oleoso, portanto, a restauração de obras requer um conjunto de vários fatores para a escolha do solvente ideal⁷⁴. Baij et al⁷⁴ destacam que a aplicação de um solvente em pinturas de cavalete envolve “conhecimento de dissolução de vernizes, inchamento da tinta, difusão do solvente, evaporação, lixiviação e reações químicas com a tinta”. Como se constata, a arte não dispensa a ciência.

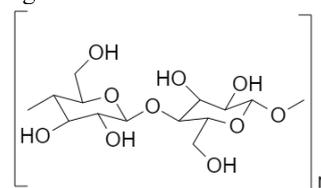
4. Suportes: Fabricação de papel

Dentre as diversas superfícies utilizadas pelos artistas para desenho e pintura a mais comum e de fácil acesso é o papel. O processo de fabricação depende essencialmente da finalidade e natureza da matéria-prima de cada componente, porém, as fibras que o constituem são tradicionalmente compostos aniônicos, enquanto que seus aditivos são compostos catiônicos (para melhor interação e retenção)⁷⁵. Essas fibras e aditivos também são importantes para a resistência do papel: fibras longas, aditivos, pH alcalino, adição de amido e outros polímeros são alguns dos elementos utilizados para esse fim⁷⁶. Assim, de acordo com o produto final desejado, i. e., tipo do papel, esses fatores são modificados e incorporados na fabricação.

A matéria-prima para fabricação de papéis é a celulose, um polissacarídeo estrutural encontrado na parede celular das plantas e em abundância no algodão, linho e cânhamo⁷⁷. Atualmente, a fibra mais utilizada são os “linters de algodão”, encontradas na semente da planta, além de fibras artificiais (nylon e rayon) e misturas entre algodão e outras fibras⁴⁸. A celulose possui importantes propriedades que a configuram como ideal para a fabricação de papéis, a exemplo da insolubilidade em água e formação de fibras de diferentes tamanhos, fornecendo diferentes aspectos^{48,77}. A Fig. 28 apresenta a fórmula estrutural do monômero constituinte da celulose:

Durante o processo de fabricação alguns compostos resinosos são acrescentados para tornar o papel mais resistente à água, de forma que o composto interage com água e com a fibra simultaneamente. Esses compostos devem ser hidrofílicos e catiônicos, permitindo assim a sua adsorção no papel (a parte hidrofílica se liga na celulose pelo hidrogênio e a parte hidrofóbica se localiza na superfície)^{48,78}. Nesse mecanismo, quando o papel entra em contato com a água, a reidratação da celulose é controlada pela camada de resina que se aderiu a folha, permitindo um inchaço controlado⁷⁸. É importante ressaltar que a celulose interage com a água devido a presença de hidroxilas, mas não é solúvel em meio aquoso em razão das interações serem predominantemente intramoleculares.

Fig. 28 – Monômero de celulose

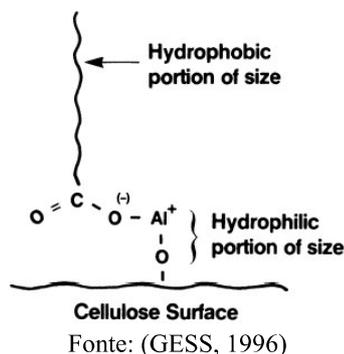


Fonte: (Próprio autor)

As particularidades do papel produzido também estão relacionadas ao seu próprio pH e sua interação com tintas e solventes. Durante o processo de fabricação, alguns componentes alcalinos, ácidos e neutros podem ser utilizados para modificar suas propriedades. Um dos compostos ácidos utilizados para colagem das fibras de celulose é o derivado de árvores coníferas (pinheiros) denominado “colofonia” formada majoritariamente por ácidos isomerizados⁷⁹. Esse processo de colagem previne o espalhamento das tintas sobre o papel, torna-o resistente a penetração de umidade aumenta a retenção de outros materiais aderidos ao papel.

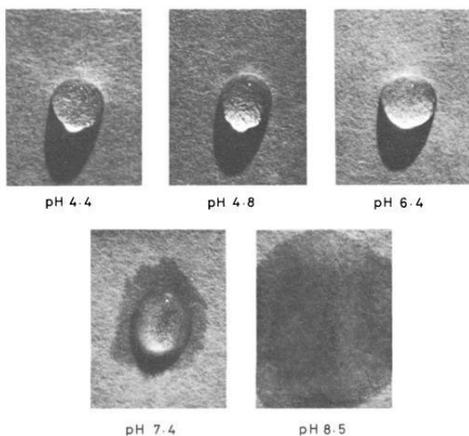
O mecanismo de deposição da colofonia sobre as fibras de celulose é realizado em faixa e pH de 4,2 e 5,5 e é auxiliada por um agente coagulante, frequentemente alumínio: sulfato de alumínio e potássio (AlKSO₄)⁷⁹. Segundo o modelo de reação mais aceito, o agente coagulante auxilia o agente colante a entrar em contato com a fibra por meio de uma reação entre o alumínio e a colofonia, formando um éster de alumínio, de acordo com o esquema representado na Fig. 29.

Fig. 29: Interação do agente coagulante com a fibra de celulose e a colofônia



Essa fixação deve ser realizada em meio ácido para a formação de cargas positivas no éster precipitado, se aderindo assim mais facilmente nas fibras naturalmente de característica aniônica. Um ponto interessante a respeito desse mecanismo de deposição é o fato do alumínio possuir a função de coagulante e fixador no pH de 4,2 a 5,5 e perder a capacidade de fixação em pH acima (5,5 – 6,5)⁷⁹. A Fig. 30 ilustra a representação da alta absorção de uma folha cujo pH sofreu variação durante a fabricação:

Fig. 30 – Absorção de água em papel produzido sob diferentes condições de pH



Fonte: (ROBERTS, 1996)

Apesar do mau desempenho com colofônias em pH alcalino, a busca por métodos de fabricação de papel em meio alcalino ganhou destaque devido a algumas vantagens, como a possibilidade do uso de carbonato de cálcio durante a fabricação, além de uma duração prolongada, corrosão de máquinas reduzida e maior resistência do papel⁸⁰. Para que pudesse ser utilizado esse método, novos agentes colantes foram desenvolvidos e estudados: o dímero de alquil ceteno (AKD), derivado de ácido graxo e os anidridos alquenil succínicos (ASA)⁸⁰. Ambos os polímeros foram ligações covalentes diretamente com a celulose, sem necessitar de intermediários coagulantes como as resinas ácidas. A reação é representada nas Figs. 31 e 32:

Fig. 31: Reação entre celulose e AKD

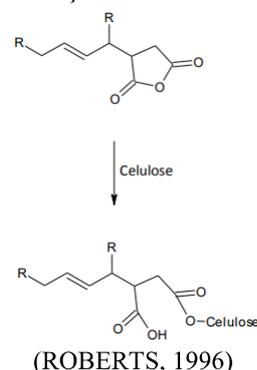
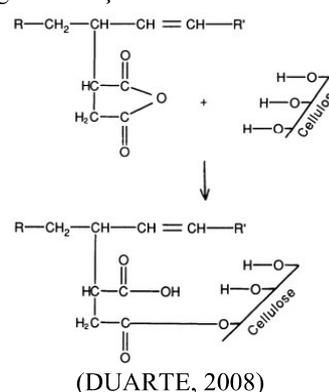


Fig. 32: Reação entre celulose e ASA



Apesar de apresentarem vantagens em relação aos agentes colantes de resina, os polímeros AKD e ASA possuem uma tendência de hidrolisar, produzindo compostos que não se configuram como agentes colantes⁸¹. Além dos agentes colantes, um componente também muito utilizado na composição de papéis é o carbonato de cálcio (CaCO₃), que cumpre funções de economia de energia e custo, melhoria em propriedades ópticas, adsorção de tintas e durabilidade, fornecendo um papel mais encorpado e adequado para o uso no desenho⁸². Outro componente adicionado a papéis que requerem grande resistência à água (papéis de aquarela) é a goma⁴⁸.

5. Lápis

O lápis é o instrumento de escrita e desenho mais utilizado no mundo inteiro desde sua criação. Apesar de existirem diversos modelos de suportes de escrita em diversas culturas, o lápis como o conhecemos hoje surgiu apenas no século XVII, com a ideia de colocar as minas de grafite entre filetes de madeira para suporte, (antes disso, o grafite era usado sem nenhum envoltório de suporte)⁸³. Já no século XVIII, o francês Jacques Conte idealizou um novo método de fabricação acrescentando argila como aglutinante para o grafite em pó⁸³.

De acordo com Encke⁸³, os principais componentes dos lápis são o grafite, cera, madeira, argila e pigmentos no caso dos lápis de cor. Como mencionado anteriormente, a argila atua como um aglutinante ao entrar em contato com o pó de grafite, interferindo diretamente na dureza do lápis e, consequentemente, na sua escrita. É comum que os lápis de

grafite apresentem graduações que classifiquem sua dureza, comumente variando de 9H a 8B, sendo os lápis H de maior número com maior percentual de argila e os lápis B de maior grau contendo maior percentual de grafite⁸⁴. Para incorporação de argila, o grafite é triturado até se tornar um material particulado muito fino e acrescentado a uma mistura de argila e água. Após esse procedimento, o material é comprimido, cortado em feixes do comprimento do lápis e aquecido a cerca de 1000 °C, para que no final do processo seja acrescentada cera derretida, ajustando assim a maciez do lápis⁴⁸. A Fig. 33 mostra o aspecto da mistura de grafite e argila na fábrica de lápis Faber-Castell⁸⁵:

Fig. 33: Mistura de água, grafite e argila na fábrica Faber Castell:



Fonte: (FABER-CASTELL, 2018)

O processo de fabricação de lápis coloridos se assemelha ao processo de fabricação dos lápis de grafite, com exceção de não serem aquecidos ao forno, devido a destruição dos pigmentos incorporados⁴⁸. Para a fabricação dos lápis coloridos os pigmentos mais utilizados são, preferencialmente, feitos de compostos atóxicos e livres de metais pesados solúveis como pigmentos de cromo, cádmio, sendo assim, se utilizam pigmentos orgânicos sintéticos⁴⁸. Além dos pigmentos, a cera é um material de grande importância incorporado na produção, devido a necessidade de uma maior fluidez no processo de pintura⁸⁶. Os lápis que possuem grandes quantidades do material espalham sua cor com mais facilidade, apesar do potencial surgimento de manchas opacas quando várias camadas são superpostas. Outro componente importante nos lápis aquareláveis são os veículos que solubilizam os pigmentos como a goma arábica⁴⁸.

6. Conclusão

Inegável a necessidade humana de comunicar-se e de se exprimir artisticamente. A estética está presente nas buscas e inquietações dos homens, em todas as suas atividades e desde as priscas eras. As cores e o belo, além do funcional e do prático, influenciam e constituem aspirações que nos acompanham desde sempre. Acreditava-se, nos idos da pré-história, que a representação de uma caça por meio de uma pintura favorecia a sua realização. Muitos idolatram, como ainda idolatram, imagens e artefatos artísticos. A arte, portanto, seja como representação da realidade, seja como expressão mitológica, etc, tem a sua razão de ser e o seu imenso papel social. Esse contexto pode fazer parte da rotina escolar e conjugar-se com outras ciências, a exemplo da Química.

Neste artigo, também por um viés cronológico e histórico, buscou-se ressaltar os principais fatos ocorridos

quanto aos descobrimentos e desenvolvimentos dos materiais artísticos, bem como constituição química, reações e usos. Ao longo do texto, buscou-se estreitar relação entre a Química e a Arte, identificando a presença em peso desta ciência para o desenvolvimento do campo dos materiais artísticos. Identificação de pigmentos em obras antigas por meio de técnicas de laboratório, melhoria nos procedimentos de fabricação e investigação de toxicidade de produtos são alguns dos pontos de conexão observados. A partir desses pontos, foi possível a realização de um material que sirva de base para a formação de novas relações entre as duas áreas e permita possíveis projetos no meio educacional e acadêmico.

REFERÊNCIAS

- 1- EDWARDS, B. **Desenhando com o lado direito do cérebro**. Tradução de Ricardo Silveira.. 4 ed. [s.n.]: Ediouro, 2007, 299 p.
- 2- BRASIL. Ministério da Educação. Base Nacional Comum Curricular. Brasília, 2018
- 3- GOMES, F. COSTA, K. M. C. Interdisciplinaridade entre a química e a arte por meio dos corantes naturais. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, set. 2020, p. 72162 – 72173.
- 4- MOURA, C. B. de. Química & Arte: Explorando Caminhos Criativos em um Projeto com Estudantes de Ensino Médio. **Redequim**, v. 4, n. 2, 2018, p. 118 – 132.
- 5- CHINELLI, M. V. OLIVEIRA, A. P. C. de. TEIXEIRA, V. M. Química e Arte: “experienciando ou experimentando” em uma racionalidade aberta para o aprendizado da ciência. **Chem. Educ.** v.32, n.4,out. 2021, p. 23 – 33.
- 6- RIBEIRO, J. L. P. “Sobre as cores” de Isaac Newton – uma tradução comentada. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, e4604 p. 2 – 18, 2017.
- 7- SANTOS, P. V. M. Parte I – História da teoria quântica – desenvolvimentos e fundamentos. In: FREIRE JR, O., PESSOA JR, O. BROMBERG, J. L (orgs.) Teoria Quântica: estudos históricos e implicações culturais. Campina Grande: EDUEPB. São Paulo: Livraria da Física, 2011. 456p
- 8- ATKINS, P. JONES, L. LAVERMAN, L. Princípios da Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução de Félix José Nonnenmacher. 7 ed. Porto Alegre: Bookman, 2018, 1062 p.
- 9- MARTINS, G. B. C. SUCUPIRA, R. R. SUAREZ, P. A. Z. A Química e as cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015

- 10- HELENE, O. HELENE A. F. Alguns aspectos de óptica do olho humano. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 33, n. 3, 2011.
- 11- WOLF, G. The Visual Cycle of the Cone Photoreceptors of the Retina. **Nutrition Reviews**, v. 62, n.7, p. 283-291, 2004
- 12- MARQUES, N. L. R. BULHÕES, L. O. S. Uma abordagem histórica sobre a interação da radiação com a matéria. **Revista Educar Mais**, v. 3, n. 2, p. 219-229, 2019.
- 13- MESSEDER, J. C. SANTOS, R. L. L. CASTRO, D. L. Variações de ensaios de chamas como propostas experimentais para o ensino de química. **Educação Química em ponto de vista**, v. 2, n.1, p. 144 – 160, 2018
- 14- COSTA, W. E. Aspectos básicos sobre compostos de coordenação e funções de onda angulares.1 ed. São Luís: Ed UFMA, 2004, 203p.
- 15- ORNA, M. V. Chemistry and artist's colors: part II – Structural features of coloured compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 4, p. 264 – 267, 1980.
- 16- BACCARO, A. L. B. GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Quim. Nova**, v. 41, n. 3, p. 326 – 339, 2018.
- 17- PAPACÍDERO, A. T. **Propriedades ópticas em filmes de opala sintéticos**. Orientador: RIBEIRO, S. J. L. 2007. 69 p. Dissertação (Mestrado) – Química. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 18- SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica 1. Tradução de Maria Lúcia Godinho Oliveira. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 675p.
- 19- GASPAR, M. A Arte Rupestre no Brasil. 2 ed. Rio de Janeiro: Jorge ZAHAR, 2006.
- 20- HUNT, et al . The characterisation of pigments used in X-ray rock art at Dalakngalarr 1, central-western Arnhem Land. **Microchemical Journal**, v. 126, 2016, p. 524-529
- 21- KURNIAWAN, R. et al. Chemistry of prehistoric rock art pigments from the Indonesian island of Sulawesi, **Microchemical Journal**, v. 146, 2019, p. 227-233
- 22- ROUSAKI, On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art: Pigments, alteration products and substrata, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, 2018, p. 338-351,
- 23- ROSINA, P. Benquerencia (La Serena - Spain) rock art: An integrated spectroscopy analysis with FTIR and Raman, **Heliyon**, v. 5, n. 10, 2019.
- 24- LAGE, M. A Conservação de Sítios de Arte Rupestre. IN: LIMA, T. A. (org.). Patrimônio arqueológico: O desafio da preservação. Brasília: Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico, 2007, p. 95 a 107. OU LAGE, Maria Conceição S. M. A conservação de sítios de arte rupestre. Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional, v. 33, p. 95-107, 2007
- 25- RESANO, M. et al. Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Characterization of Pigments in Prehistoric Rock Art. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 23, 2007, p. 8947-8955.
- 26- GHIGO, T., RABIN, I. BUZI, P. Black Egyptian inks in Late Antiquity: new insights on their manufacture and use. *Archaeol Anthropol Sci* v. 12, n. 70, 2020.
- 27- SCHIAVON, et al. A Multi-Analytical Study of Egyptian Funerary Artifacts from Three Portuguese Museum Collections. **Heritage**, v. 4, n.4, 2021, p. 2973-2995
- 28- BERKE, H.. The invention of blue and purple pigments in ancient times. *Chem. Soc. Rev*, v. 36, n.15, 2007, p. 15-30.
- 29- SCOTT, D. A. A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics, *Studies in Conservation*, v. 61, n. 4, 2016, p.185-202.
- 30- CHRISTIANSEN, et al. Insights into the composition of ancient Egyptian red and black inks on papyri achieved by synchrotron-based microanalyses. *Pnas*, v. 117, n. 45, 2020, p. 27825–27835
- 31- SUKENIKI et al. Early evidence of royal purple dyed textile from Timna Valley. *PLoS ONE*, v. 16, n.1, 2021.
- 32- ZIDERMAN, I. I. Purple dye made from shellfish in antiquity. **Coloration Technology**, n. 16, p. 6-52, 1986
- 33- CABRAL, J. M. P. História Breve dos Pigmentos. 4. Das Artes Grega e Romana, **Química**, v.82, p. 57-64, 2001
- 34- MORENO, R. G. STRIVAY, D. GILBERT, B. Maya blue–green pigments found in Calakmul, Mexico: a study by Raman and UV-visible spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* v. 39, 2008, p. 1050–1056
- 35- CABRAL, J. M. P. História Breve dos Pigmentos. 4. Das Artes da Idade Média (2.ª parte), **Química**, v. 104, p. 39-50, 2007

- 36- CASANOVA-GONZÁLEZ, E. Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 43, n. 11, 2012, p. 1551-1559
- 37- ANDERSON, B. C Evidence of Cochineal's Use in Painting. *Journal of Interdisciplinary History*, v. 45, n.3, p. 337-366, 2015
- 38- VILAR, D. et al. Usos tradicionais, constituintes químicos e atividades biológicas de Bixa orellana L.: uma revisão. **The Scientific World Journal**, v. 14, 2014.
- 39- ZECHMEISTER, L. ESCUE, R. A stereochemical study of methylbixin, **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 3, 1944
- 40- PINTO, A. C. O Brasil dos viajantes e exploradores e a química dos produtos naturais brasileira. *Química Nova*, v. 18, n.6, 1995, p. 608-615
- 41- COOKSEY, C. J. The red insect dyes: carminic, kermesic and laccaic acids and their derivatives, **Biotechnic & Histochemistry**, 2018
- 42- DAPSON, R. W. The history, chemistry and modes of action of carmine and related dye, **Biotechnic & Histochemistry**, v. 82, n.4-5, p. 173-187, 2007.
- 43- CABRAL, J. M. P., História Breve dos Pigmentos. 4. Das Artes da Idade Média (1.^a parte), **Química**, v. 103 p. 33-44, 2006
- 44- CÔRREA, V. Azul na história da arte. **Revista Seminário de História da Arte**, v. 1, n.7, 2018
- 45- BARNETT, J.R. MILLER, S. PEARCE, E. Color in art: a vrief history of pigments. **Optics e Lase Technology**, v. 38, p. 445 – 453, 2006.
- 46- CATALÃO, I. M. et al. Lapis lazuli usage for blue decoration of polychrome painted glazed pottery: a recurrent technology during the Middle Ages in Apulia (Southern Italy). *Journal of Archaeological Science*, v. 34, n.4, p. 503-511, 2007
- 47- CAMPBELL, T. V. Índigo: Resgate do azul vegetal para novas aplicações no design. Orientador: Fernando Betim Paes Leme. 2013. 110 f. Dissertação de Mestrado (Mestre em Design) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013.
- 48- SMITH, R. Manual prático do artista: equipamentos, materiais, procedimentos e técnicas. Tradução de Luiz Carvalho e José Fracisco Vidigal. 2^o ed. São Paulo: Ambientes & Costumes Editora, 2003, 384p
- 49- GONZALEZ, V. et al. Microchemical analysis of Leonardo da Vinci's lead white paints reveals knowledge and control over pigment scattering properties. **Scientific Reports**, v. 10, n. 21715, 2020.
- 50- CALIRI C, et al. In situ macro X-Ray fluorescence scanning on a Leonardo da Vinci Portrait, x-ray spectrometry, v. 50, p. 332-340, 2021.
- 51- WALTER, P. Chemical Analysis and Painted Colours: the Mystery of Leonardo's Sfumato, *European Review*, v. 21, n. 2, p. 175-189, 2013.
- 52- VINCI, Leonardo da. **Ginevra de' Benci**. 1474. Óleo sobre tela. 38 x 37cm.
- 53- ABEL, A. The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments. In: Woodhead Publishing Series in Textiles, 2ed: Janet Best, 2012, p. 557-587
- 54- WANG, P., et al. A review on completing arsenic biogeochemical cycle: Microbial volatilization of arsines in environment. *Journal of Environmental Science*, v. 26, p. 371-381, 2014
- 55- GHIRARDELLO, M. et al. Time-Resolved Photoluminescence Microscopy Combined with X-ray Analyses and Raman Spectroscopy Sheds Light on the Imperfect Synthesis of Historical Cadmium Pigments. **Anal. Chem**, v. 90, p. 10771-10779, 2018
- 56- Joules & Joules. Amarelo de Cádminio. Disponível em: <<https://www.joulesejoules.com/06t-amarelo-de-cadmio>>. Acesso em 20 jul. 2022.
- 57- COVA, T.F.G.G., PAIS, A.A.C.C. SEIXAS, J.S. Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: procedure and details. **Scientific Reports**, v.7, n. 6806, 2017
- 58- JOHNSTON, W. T. The discovery of aniline and the origin of the term "aniline dye". **Biotechnic & Histochemistry**, v. 83, n.2, p. 83-87, 2008
- 59- CARNEIRO, P. A., ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. In: ZANONI, M.V.B., YAMANAKA, H. (org.). Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016, p. 13-36.
- 60- LOMAX, S. Q. Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use. **Studies in conservation**, v. 50, n.1, p. 19-29, 2005.
- 61- BAFANA, A. DEVI, S. S. CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and future. **Environmental Reviews**, v. 19, p. 350-370, 2011.
- 62- ROCHA et al. Toxicidade em humanos. In: ZANONI, M.V.B, YAMANAKA, H. (org). Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de

- detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016, p. 107-121.
- 63- MELLO, V. M. SUAREZ, P. A. Z. A formulação de tintas expressivas através da história. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 1. p. 2 – 12, 2012.
- 64- MILLS, J. S. The organic chemistry of museum objects. 1 ed (s.n): Butterworth & Co, 1987.
- 65- MOHAMMED, E. M. I. **Comparative Study on some Physical and Chemical Properties of Gum Arabic (Acacia senegal L. and Acacia seyal L.)**. Orientador: : Dr. Mohammed Osman Babiker. 2000. 38 p. Dissertação (Mestrado) – Química. Departamento de Química aplicada e Tecnologia Química. Faculdade de Engenharia e Tecnologia, Universidade de Gezira, 2000.
- 66- CASOLI, A. BERZIOLI, M. CREMONESI, P. The Chemistry of Egg Binding Medium and Its Interactions with Organic Solvents and Water. In: New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference. n.3, 2013, Washington DC: Smithsonian Institution, p. 39-44
- 67- BOTTICELLI, Sandro. **O Nascimento da Vênus**. 1484. Têmpera sobre tela. 172 x 278 cm.
- 68- DUCE, C. et al. Physico-chemical characterization of protein-pigment interactions in tempera paint reconstructions: casein/cinnabar and albumin/cinnabar. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 402, n. 6, p. 2183 – 2193, 2012
- 69- ELERT, K. MENDONZA, M. P. CARDELL, C. Direct evidence for metallic mercury causing photo-induced darkening of red cinnabar tempera paints. **Commun Chem**, v.4, n. 174, 2021
- 70- PANDE, T. K. et al. Turpentine poisoning: a case report. **Forensic Science International**, v. 65, n. 1, p. 47–49, mar. 1994.
- 71- TUMOSA C. S. MECKLENBURG, M. F... Oil Paints: The Chemistry of Drying Oils and the Potential for Solvent Disruption In: New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference. n.3, 2013, Washington DC: Smithsonian Institution, p. 51-58.
- 72- TUMAN, S. J. et al. Differential scanning calorimetry study of linseed oil cured with metal catalysts. **Progress in Organic Coating**, v. 28, P. 251 – 258, 1996.
- 73- CRUZ, A. J. O risco da arte:A toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavelete. IN: **A Conservação e o Restauro do Património – Riscos, Prevenção, Segurança, Ética, Lei**, Lisboa, ARP, p. 27-41, 2002
- 74- BAIJ, L. et al. A review of solvent action on oil paint. **Heritage Science**, v. 8, n. 1, 6 maio 2020.
- 75- LINDSTÖM, T. Electrokinetics of the papermaking industry. In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 25 – 42.
- 76- MARTON, J. Dry-strength additives. . In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 83 – 96.
- 77- LAVANYA, D. Sources of cellulose and their applications: a review. **International journal of drug formulation and research**, v. 2, n. 6, 2011.
- 78- DUNLOP-JONES, N.. Wet-strength chemistry In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 98 – 117.
- 79- GESS, J. M. The sizing of paper with rosin and alum at acid pHs In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 120 – 138.
- 80- ROBERTS, J.C. Neutral and alkaline sizing. In: : ROBERTS, J. C. (ed.). Paper chemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1996, p. 140 – 160.
- 81- DUARTE, N. F. F. Síntese e caracterização de amostras de ASA. Orientador: João Paulo Nunes Cabral Telo. 2008. 102f. Dissertação de Mestrado (Mestre em Química) – Universidade Técnica de Lisboa, 2008.
- 82- JIMOH, O.A, et al. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. **Carbonates Evaporites** v. 33, p. 331–346, 2018.
- 83- ENCKE, F. L. The chemistry and manufacturing of the lead pencil. **Journal of Chemical Education**, v. 47, n. 8, p. 575, ago. 1970.
- 84- SOUSA, M. C.; BUCHANAN, J. W. Observational Models of Graphite Pencil Materials. **Computer Graphics Forum**, v. 19, n. 1, p. 27–49, mar. 2000.
- 85- FABER-CASTELL. Como fazemos lápis. Youtube, 3 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=OzgJXZTk09I>>
- 86- POULIN, B. A. The complete colored pencil book. 1ed (s.n): North Light, 1992.