

Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG)

(Chemical analysis on natural mineral pigments from Itabirito (MG))

A. R. P. Pereira, M. J. de S. F. da Silva, J. A. dos S. Oliveira

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, MG
anahaziel@yahoo.com.br

Resumo

Este trabalho tem o propósito de estudar composições e aplicações de pigmentos de Minas Gerais. Foi realizado um estudo qualitativo e quantitativo de pigmentos naturais coletados na região de Itabirito. As amostras foram denominadas segundo o Sistema Munsell de Cores e apresentaram composições variadas. Os minerais identificados por difração de raios X e confirmados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram a caulinita, illita, talco e hematita, característicos da região. Análises de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) produziram resultados semi-quantitativos dos elementos presentes. A termogravimetria indicou pequena perda de massa, referente à umidade das amostras. A análise térmica diferencial indicou uma quantidade maior de caulinita no pigmento vermelho em relação aos demais. O teor de ferro presente nas amostras foi determinado por análise volumétrica e por espectrofotometria por absorção molecular na região do ultravioleta-visível. Os pigmentos apresentaram boa estabilidade térmica indicando a sua potencialidade de aplicação em peças cerâmicas.

Palavras-chave: cerâmica, pigmentos, pigmento mineral, pigmento natural.

Abstract

This work has the purpose of studying compositions and applications of natural pigments found in Minas Gerais. A qualitative and quantitative study of some pigments collected in the region of Itabirito was carried out. The samples were named according to Munsell Color System and presented a variety of compositions. The minerals identified by X-ray diffraction and confirmed by scanning electronic microscopy (SEM) were kaolinite, illite, talc and hematite, characteristic from this region. Analyses by energy dispersive spectroscopy (EDS) produced semi-quantitative results of the elements present in the samples. Thermogravimetry indicated small weight loss referring to the humidity of the samples. Differential thermal analysis indicated a large amount of kaolinite in the red pigment when compared with the others. The iron content presents in the samples was determined by volumetric analysis and molecular ultraviolet-visible absorption spectrophotometry. The pigments presented good thermal stability indicating its potentiality of application in ceramic parts.

Keywords: ceramic, pigments, mineral pigment, natural pigment.

INTRODUÇÃO

O termo *pigmento* é usado para designar um material colorido, finamente dividido e que está suspenso em partículas discretas no veículo no qual ele é usado para pintar. O objetivo de se usar um pigmento, além de colorir, é de dar consistência e facilitar a secagem da pintura. Os pigmentos são compostos de uma ampla variedade de substâncias, orgânicas e inorgânicas, naturais e artificiais, podendo ser classificados de acordo com a cor, a composição química ou a origem [1-3].

Os pigmentos chamados de *naturais* são aqueles de origem mineral, vegetal ou animal. Estes são os mais antigos pigmentos conhecidos pelo homem, e incluem os de maior estabilidade e utilidade, como o ocre, que é um pigmento que consiste em sílica e argila, e sua cor varia em função do teor de óxido de ferro, da forma anidra à hidratada. Alguns deles apresentam alta qualidade, como a azurita,

que é um composto de carbonato de cobre, encontrado na parte superficial de depósitos minerais de cobre oxidado [3]. Já os pigmentos conhecidos como *minerais* são aqueles derivados de minerais naturais do solo e podem incluir misturas complexas e agregados, como terras e argilas. Como exemplo de pigmentos minerais pode-se citar os derivados do ouro-pigmento (ou orpiment, um sulfeto de arsênio amarelo) e o lápis-lazuli, que é obtido do mineral lápis-lazuli, uma pedra semi-preciosa. Os pigmentos minerais naturais são muitas vezes caracterizados por sua aspereza e largas distribuições de tamanhos de partículas, e também, pela presença de impurezas. Estas podem conferir certas qualidades desejáveis de textura, devido a diferenças na granulometria, e de tonalidade nas superfícies pintadas, se provenientes de locais diferentes, não alcançáveis com os pigmentos artificiais.

Como os pigmentos compreendem uma ampla variedade de compostos químicos, eles diferem muito nas suas

respectivas propriedades. Entre os materiais colorantes inorgânicos estão os óxidos, os sulfetos, os carbonatos, os cromatos, os sulfatos, os fosfatos e os silicatos de metais. Há ainda alguns materiais que são usados em sua forma elementar, como o carbono (na forma de lampblack), o ouro [3] e o alumínio (pigmentos metálicos). Para um material ser usado como pigmento, este precisa ser estável e quimicamente inerte, de tal maneira, que resista à luz, ao ar e à umidade, ou a ambientes em que estes três agentes estejam combinados. Alguns compostos são tão estáveis a altas temperaturas que eles servem para dar cor a cerâmicas vitrificadas, como óxidos de cobalto, cromo, estanho e ferro [1]. Para uma compatibilidade segura e completa de um pigmento com outros é exigido uma alta estabilidade e inércia dos mesmos, pois serão misturados intimamente e não é desejável que a cor de um pigmento interfira na cor dos outros, quando aplicados em pinturas. Geralmente, os pigmentos de óxidos simples são considerados como os mais estáveis, particularmente à luz, ao ar e à umidade. Neste sentido, são estáveis também os sulfatos, fosfatos e carbonatos. A mais importante das propriedades físicas de um material na determinação de seu uso imediato como um pigmento é a cor. As características da cor do pigmento, o matiz, a pureza e o brilho da luz difusa, dependem da absorção da cor, do tamanho, da forma e da textura das partículas do pigmento. O índice de refração, a densidade (ou gravidade) específica, insolubilidade do pigmento no aglutinante [4] e a absorção de óleo são outras propriedades físicas dos pigmentos que também são estudadas.

Algumas das razões que levam ao estudo dos pigmentos está relacionada com a autenticação, conservação e restauração de obras de arte e monumentos históricos [4-7]. É importante determinar a autenticidade de uma obra [8], o que ainda é original na mesma, para se reparar áreas danificadas e compensar porções desaparecidas da superfície pintada, sem modificar toda a obra. Também tem papel decisivo para a elaboração de técnicas necessárias para o cuidado e a preservação de trabalhos. Outra aplicação dos pigmentos é dar cor às peças cerâmicas. Neste caso, utiliza-se o engobe acrescido ou não de pigmento. Atualmente, a maioria dos artistas emprega pigmentos sintéticos que seguem um padrão fornecido pela ASTM. No entanto, ainda existem alguns, principalmente em cidades do interior de Minas Gerais, que utilizam pigmentos naturais, coletados e preparados de maneira artesanal.

O objetivo deste trabalho concentrou-se em desenvolver um estudo qualitativo e quantitativo de alguns pigmentos naturais coletados na região da cidade de Itabirito (MG), visando esclarecer a variação de cores das amostras, visto que todas pertencem a uma mesma região. Realizou-se, também, um tratamento térmico das amostras para acompanhar possíveis variações de cor, já que estes pigmentos podem ser empregados em peças de cerâmica, ou em outras técnicas onde seja necessário o aquecimento.

METODOLOGIA

A primeira etapa deste trabalho consistiu na coleta

dos pigmentos no entorno da cidade de Itabirito (MG). As amostras foram coletadas no terreno de uma antiga fábrica, próximo ao Viaduto das Almas, na BR-040. No tratamento do material coletado empregou-se um processo artesanal e de uso popular [9], consistindo das seguintes etapas: secagem ao ar livre; maceração com martelo de madeira; peneiramento em uma peneira grossa (malha de 10 fios/cm²) e depois em uma peneira fina (malha de 15 fios/cm²); lavagem com água quente sob agitação e após decantação do pigmento, descarte das impurezas. Este processo foi repetido por três vezes; filtração utilizando coadores de pano de tramas variadas, das mais abertas às mais finas, e novamente secagem do material. Após este tratamento, os pigmentos foram classificados segundo o Sistema Munsell de Cores. Para identificar as fases cristalinas presentes nos pigmentos submeteu-se as amostras à análise por difração de raios X (DRX), método do pó, utilizando um difratômetro Rigaku, com tubo de cobre (Cu K α = 1,542 Å), tensão de 32,5 kV e corrente de 25 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4° a 70° (escala 2 θ) e a velocidade de varredura foi de 4° (2 θ /min).

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obtenção de imagens da morfologia dos minerais já anteriormente identificados por DRX. Empregou-se a técnica de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) para se obter resultados semi-quantitativos do teor dos metais presentes. Foram utilizados os equipamentos JSM-840A Scanning Microscope JEOL e JXA-8900RL WD/ED Combined Microanalyser JEOL, com energia de 10 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente variando de 2,48 x 10⁻⁹ a 2,54 x 10⁻⁹ A.

O teor de ferro foi determinado por volumetria de oxirredução (Permanganimetria) e espectrofotometria por absorção molecular na região do UV-visível (ferro total como Fe₂O₃ com 2,2'-dipiridina) [10]. A quantificação dos demais metais presentes (Al, Si, Mg, Na e K) não foi objeto deste trabalho.

Dois estudos foram realizados para se analisar o comportamento térmico das amostras: o primeiro acompanhado por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) e o segundo simulando as condições de queima de uma peça de cerâmica. Para o primeiro estudo empregou-se uma termobalança Mettler Toledo Star System e o equipamento conjugado (TG/ATD) Netzsch STA409EP, com taxas de aquecimento variando entre 5° e 10 °C/min. Para o segundo estudo utilizou-se apenas uma mufla aquecida a temperaturas de 800, 900 e 1000 °C e tempo de permanência de 90 e 180 min. As análises foram executadas nos laboratórios do Departamento de Química da UFMG, exceto as análises de MEV e EDS que foram realizadas no laboratório de Microanálise, do Departamento de Física da UFMG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as muitas amostras coletadas, três foram escolhidas para a realização deste trabalho. A primeira caracterização realizada após a coleta e preparação foi a classificação, segundo o Sistema Munsell de Cores. As amostras selecionadas formavam um degradê de cores e

receberam as denominações encontradas na Tabela I. A partir desse ponto do trabalho serão identificadas apenas como amostra 1, 2 e 3.

Determinação dos minerais: Difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

Os resultados da difração de raios X revelaram variadas fases cristalinas, como esperado para um material natural. Os minerais identificados foram [11]: caulinita, um silicato hidratado, $\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, principal constituinte da argila; hematita, o mais importante e abundante minério de ferro, Fe_2O_3 ; illita, um mineral argiloso, semelhante à mica ($\text{Na,K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$; talco, $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, muito utilizado nas indústrias de cerâmica, borracha, tintas, papel, dentre outras. Também é usado como carga em pinturas.

Os difratogramas das amostras são apresentados na Fig. 1.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura forneceram imagens da morfologia dos minerais. Dados semi-quantitativos do teor de cada metal presente foram obtidos por EDS. Os valores obtidos para os metais presentes, na forma de óxidos, estão apresentados na Tabela II e as micrografias na Fig. 2.

As fases identificadas estão presentes nas três amostras. Nas amostras 2 e 3 foi detectado titânio na composição (Tabela II). O

Tabela I - Classificação das amostras selecionadas.
[Table I - Classification of the selected samples.]

Amostra	Cor Observada	Classificação Padrão Munsell de Cores
1	Roxa	7,5R 3/1 cinza avermelhado escuro
2	Vermelha	2,5YR 4/6 – vermelho
3	Rosa-claro	5YR 8/1 – branco

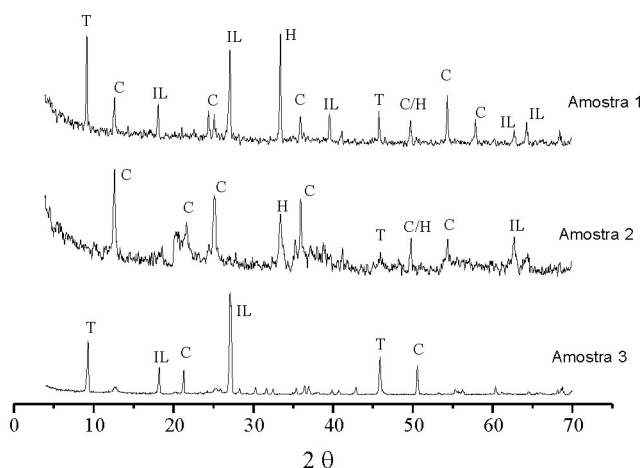


Figura 1: Difratogramas das amostras 1, 2 e 3.
[Figure 1: XRD patterns of samples 1, 2 and 3.]

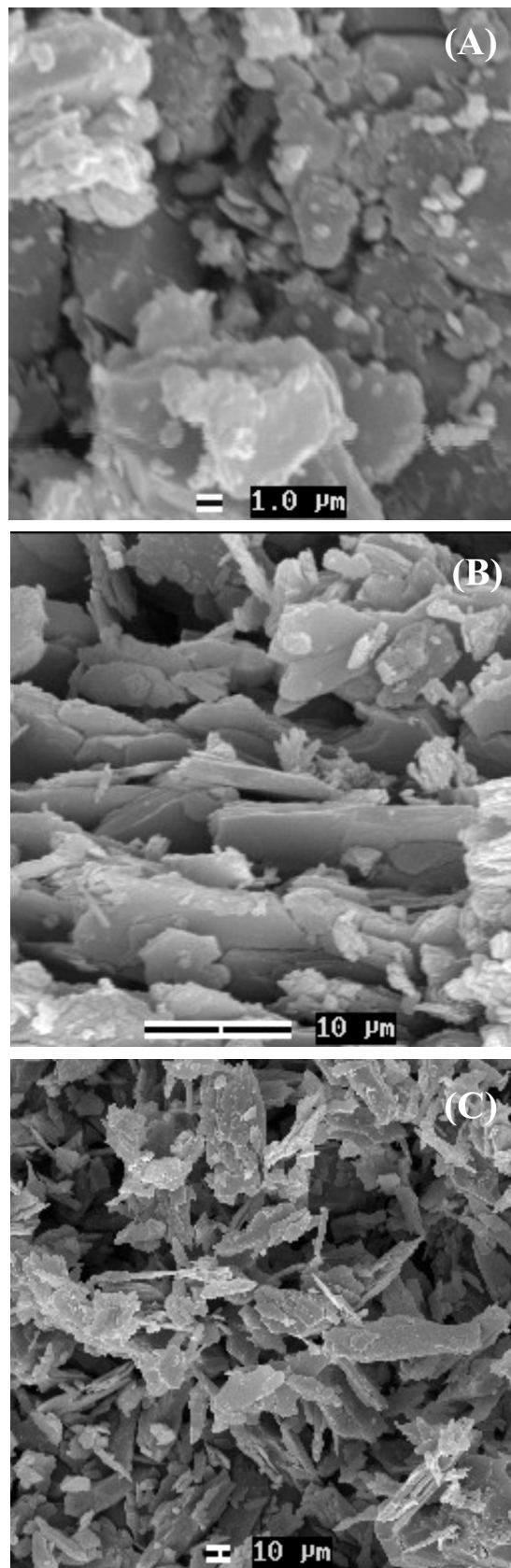


Figura 2: Micrografias das amostras: (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.
[Figure 2: SEM of samples: (a) sample 1, (b) sample 2 and (c) sample 3.]

Tabela II - Resultado semi-quantitativo fornecido por EDS.
[Table II - EDS semi-quantitative analyses.]

Amostra	Principais metais identificados óxidos [em % (m/m)]
Amostra 1	SiO ₂ - 18,54
	Al ₂ O ₃ - 14,65
	FeO - 63,71
	MgO - 1,14
	K ₂ O - 1,96
Amostra 2	SiO ₂ - 40,33
	Al ₂ O ₃ - 35,71
	FeO - 22,09
	TiO ₂ - 1,47
	K ₂ O - 0,41
Amostra 3	SiO ₂ - 62,72
	Al ₂ O ₃ - 25,47
	FeO - 3,09
	MgO - 0,69
	TiO ₂ - 0,36
	Na ₂ O - 0,49
	K ₂ O - 7,17

titânio (Ti⁴⁺) possui o mesmo número de coordenação (NC = 6) e raio iônico muito próximo do raio iônico do Fe³⁺ e do Mg²⁺ nos silicatos [11]. Sendo assim, este pode estar substituindo o Mg²⁺ no talco, nas amostras 2 e 3. A amostra 3 contém sódio, não encontrado nas duas outras amostras. Mas o sódio faz parte da composição da illita [11], sendo que nas amostras 1 e 2 há apenas potássio em sua composição.

Determinação de ferro total

Como o ferro é o metal mais importante, pois é o responsável pela cor da maioria dos solos brasileiros, optou-se por fazer sua quantificação. As amostras apresentaram teores de ferro bastante variados. Sendo assim, a quantificação deste metal requereu métodos diferentes, baseados nos teores fornecidos pela EDS. Para as amostras 1 e 2, com maiores teores de ferro empregou-se a permanganimetria. Para a amostra 3, a espectrofotometria por absorção molecular [10], mostrou-se mais adequada, já que o teor nesta era muito menor. Todos os resultados encontram-se na Tabela III.

Observa-se pelos baixos valores dos desvios-padrão

calculados e pelos valores muito próximos dos resultados semi-quantitativo e quantitativo que os métodos empregados foram adequados para a quantificação de ferro neste tipo de material.

Comportamento térmico das amostras

O primeiro estudo do comportamento térmico das amostras foi acompanhado por Análise Térmica (TG e ATD). O aquecimento das amostras foi realizado na faixa de temperatura de 25 °C a 950 °C. Neste intervalo não se observou alteração na cor final em relação às amostras iniciais. A termogravimetria registrou pequena perda de massa para os pigmentos 1 (cerca de 1,53%) e 3 (menor que 3,0 %), correspondente à perda de umidade, como visto nas Figs. 3 e 7, na faixa de 100 a 200 °C. Já a perda de água coordenada ocorre em temperaturas acima de 250 °C. Para o pigmento 2 houve uma perda de massa bem maior, cerca de 13%, na faixa de 450 °C a 550 °C (Fig. 5).

A curva ATD da amostra 1 não indicou nenhuma alteração significativa, como registrado na Fig. 4. Para a amostra 2, a curva apresentou um forte pico endotérmico em 524,5 °C, evidenciando dois eventos: desidratação e transformação de fase da caulinita, como observado na Fig. 6. Essa transformação de fase é um comportamento típico deste

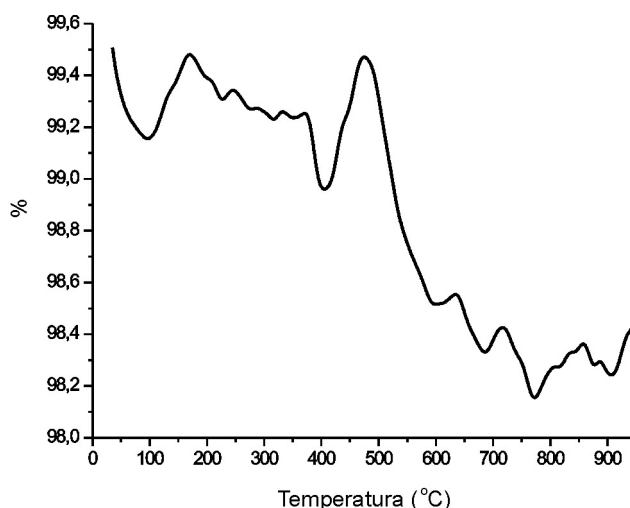


Figura 3: Curva TG da amostra 1 (25 °C – 950 °C).
[Figure 3: TG of sample 1 (25 °C – 950 °C).]

Tabela III - Resultados obtidos na quantificação do ferro.
[Table III - Results of iron quantification.]

Amostra	Teor de Ferro - EDS (%)	Teor de ferro encontrado por Permanganimetria ($c \pm S_x$) %	Teor de ferro encontrado por EAM ¹ ($c \pm S_x$) %
1	49,52	(49,29 ± 0,04)	-----
2	17,17	(16,30 ± 0,02)	-----
3	2,39	-----	(1,93 ± 0,02)

¹ EAM = Espectrofotometria por Absorção Molecular na região do UV-Visível

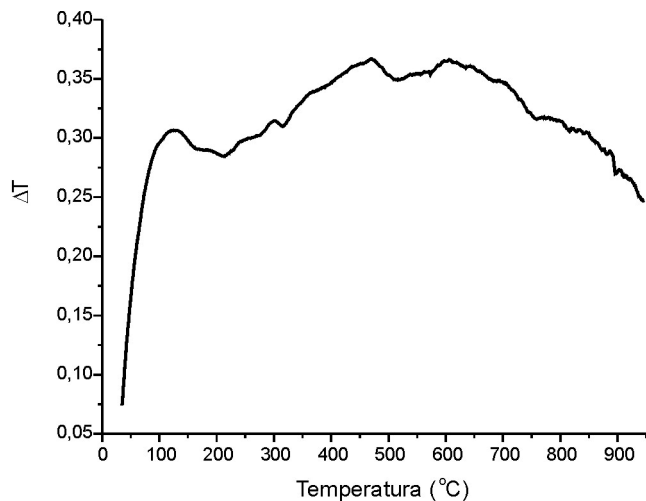


Figura 4: Curva ATD da amostra 1 (25 °C – 950 °C).
[Figure 4: DTA of sample 1 (25 °C – 950 °C).]

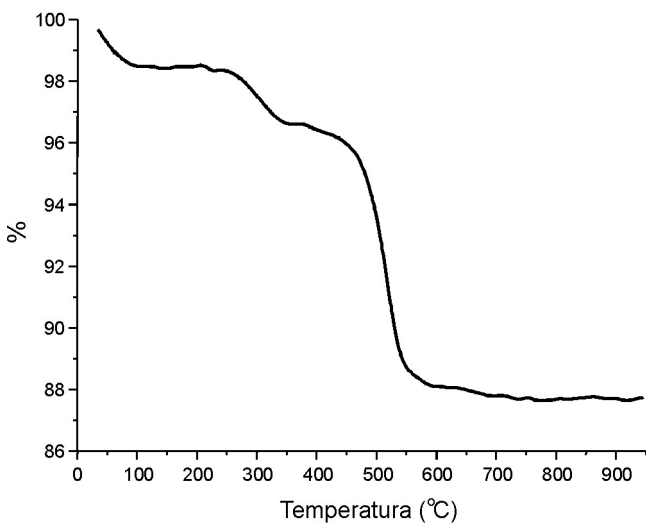


Figura 5: Curva TG da amostra 2 (25 °C – 950 °C).
[Figure 5: TG of sample 2 (25 °C – 950 °C).]

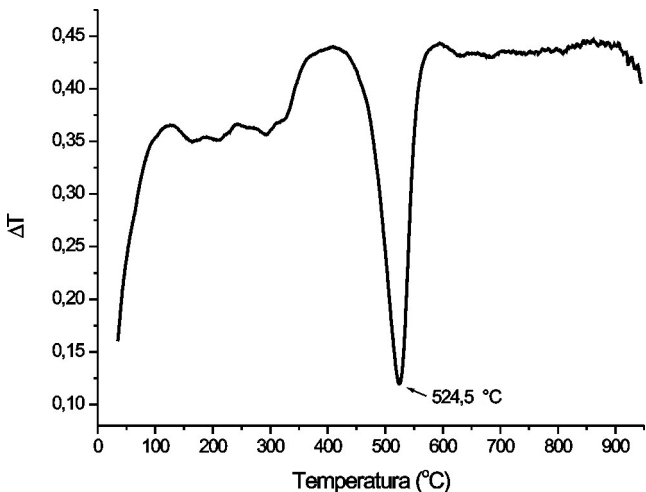
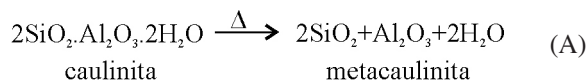


Figura 6: Curva ATD da amostra 2 (25 °C – 950 °C).
[Figure 6: DTA of sample 2 (25 °C – 950 °C).]

mineral [12], pois nesta temperatura, a caulinita perde água, formando a metacaulinita (Equação A), o que explica a maior perda de massa neste pigmento em relação aos demais.



A curva ATD para a amostra 3 indicou um pico exotérmico em 532,9 °C, característico da perda de OH⁻ entre as camadas octaédricas da ilita [13], como observado na Fig. 8. Esse fato evidencia uma predominância do mineral ilita na composição da amostra 3.

O segundo tratamento térmico foi realizado nas condições de queima de uma peça de cerâmica, após a aplicação de um pigmento. Todas as amostras tiveram suas cores praticamente inalteradas ao serem retiradas da mufla, apenas um pouco mais escuras, retornando à cor inicial

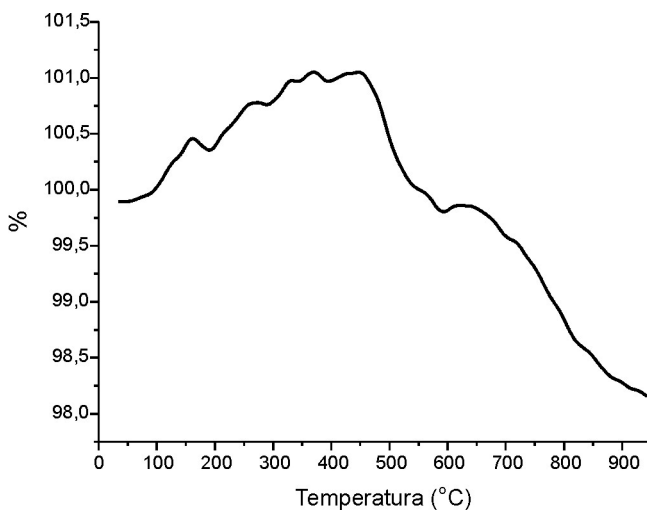


Figura 7: Curva TG da amostra 3 (25 °C – 950 °C).
[Figure 7: TG of sample 3 (25 °C – 950 °C).]

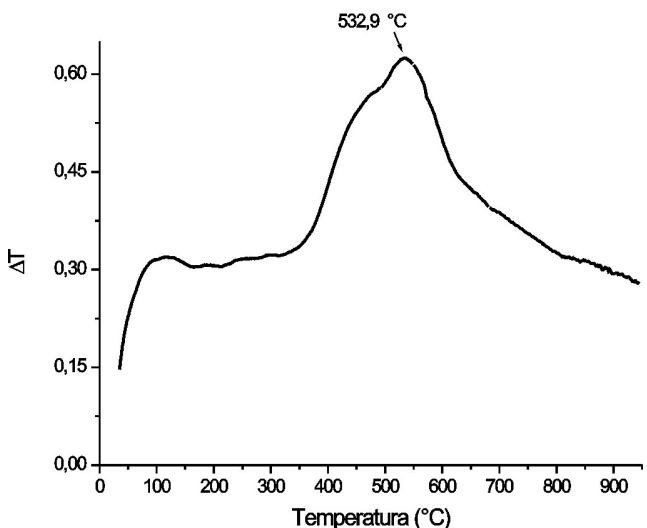


Figura 8: Curva ATD da amostra 3 (25 °C – 950 °C).
[Figure 8: DTA of sample 3 (25 °C – 950 °C).]

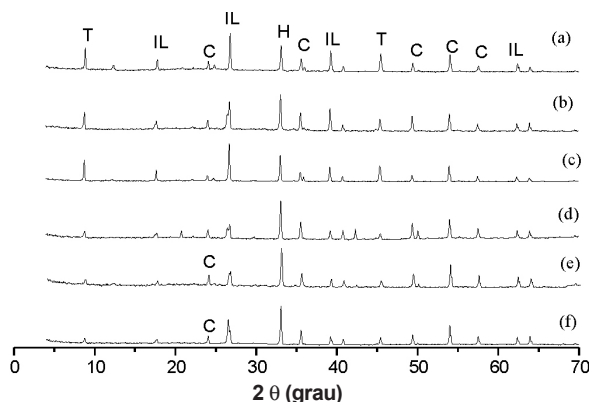


Figura 9: Difratogramas após tratamento térmico da amostra 1: (a) 800 °C, 90 min.; (b) 800 °C, 180 min.; (c) 900 °C, 90 min.; (d) 900 °C, 180 min.; (e) 1000 °C, 90 min.; (f) 1000 °C, 180 min.

[Figure 9: XRD patterns of sample 1 after thermal treatment: (a) 800 °C, 90 min.; (b) 800 °C, 180 min.; (c) 900 °C, 90 min.; (d) 900 °C, 180 min.; (e) 1000 °C, 90 min.; (f) 1000 °C, 180 min.]

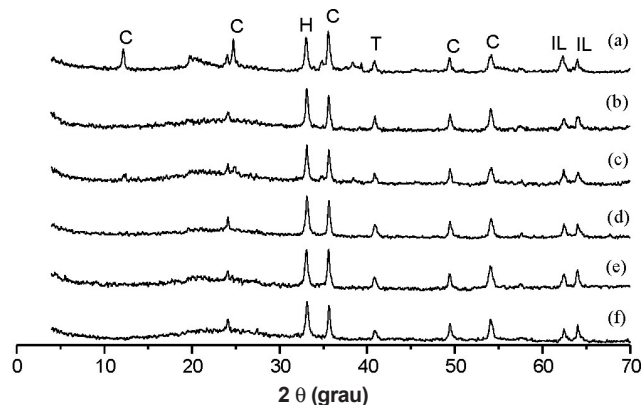


Figura 10: Difratogramas após tratamento térmico da amostra 2: (a) 800 °C, 90 min.; (b) 800 °C, 180 min.; (c) 900 °C, 90 min.; (d) 900 °C, 180 min.; (e) 1000 °C, 90 min.; (f) 1000 °C, 180 min.

[Figure 10: XRD patterns of sample 2 after thermal treatment: (a) 800 °C, 90 min.; (b) 800 °C, 180 min.; (c) 900 °C, 90 min.; (d) 900 °C, 180 min.; (e) 1000 °C, 90 min.; (f) 1000 °C, 180 min.]

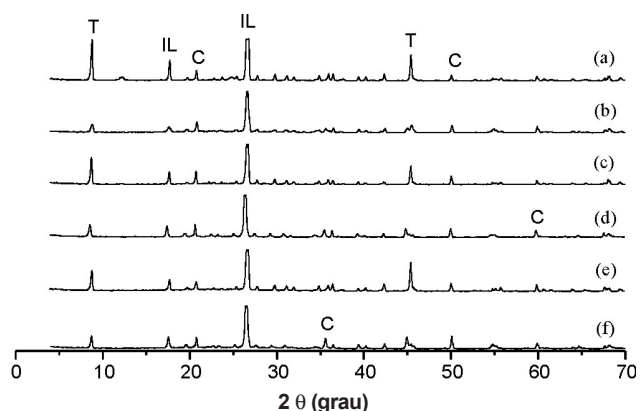


Figura 11: Difratogramas de raios X após tratamento térmico da amostra 3: (a) 800 °C/90 min.; (b) 800 °C/180 min.; (c) 900 °C/90 min.; (d) 900 °C/180 min.; (e) 1000 °C/90 min.; (f) 1000 °C/180 min.

[Figure 11: XRD patterns of the sample 3 after thermal treatments: (a) 800 °C/90 min.; (b) 800 °C/180 min.; (c) 900 °C/90 min.; (d) 900 °C/180 min.; (e) 1000 °C/90 min.; (f) 1000 °C/180 min.]

após resfriamento. Este tratamento foi acompanhado por DRX, onde se observou algumas alterações nas intensidades de alguns picos. Essas alterações evidenciam a perda de umidade nas amostras, o que já foi verificado no primeiro tratamento térmico (TG/ATD). Não foi observada formação de fase vítrea em nenhuma das amostras (Figs. 9, 10 e 11).

CONCLUSÕES

Os pigmentos minerais naturais coletados em Itabirito, Minas Gerais, apresentaram composições variadas, o que influencia diretamente na cor dos pigmentos. A cor torna-se mais escura quando o ferro, principal agente pigmentante, encontra-se em um teor mais elevado, como verificado na amostra roxa (7,5R 3/1 – cinza avermelhado escuro). Os métodos escolhidos para a quantificação do ferro mostraram-se adequados, com boa reprodutibilidade, baixos desvios-padrão e de fácil realização. Para as amostras com teor de ferro mais elevado, a quantificação por EDS apresentou boa concordância com os resultados do método quantitativo tradicional (Volumetria). Os pigmentos mostraram boa estabilidade da cor, quando submetidos a altas temperaturas, o que confirma a sua potencialidade de aplicação em processos que requeiram aquecimento, sem implicar em variações no resultado final.

REFERÊNCIAS

- [1] R. J. Gettens, G. L. Stout, *Painting Materials – A Short Encyclopaedia*, Dover Publications, Inc., New York (1966) p. 91-181.
- [2] R. L. Feller, *Artists' Pigments – A Handbook of their History and Characteristics*, National Gallery of Art., vol.1, (1986) p.11-14.
- [3] D. V. Thompson, *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, Dover Publications, Inc., New York (1956) 74-188.
- [4] M. L. Gómez González, *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Ministerio de Cultura - Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Madrid, Espanha (1994) 89.
- [5] H. G. Wiedemann, G. Bayer, *The Bust of Nefertiti*, *Analytical Chemistry* **54**, 4 (1982) 619A.
- [6] C. M. D. Moresi, *Estudo dos Materiais Pictóricos da Principal Obra do Mestre Ataíde*, Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte (1988).
- [7] L. A. C. Souza, *Evolução da Tecnologia de Policromia nas Esculturas em Minas Gerais no séc. XVIII: O interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um Monumento Exemplar*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (1996).
- [8] W. C. McCrone, *The shroud of Turin - blood or artists pigment*, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 77.
- [9] J. H. Ferreira, *Materiais Populares na Educação Artística*, Imprensa Oficial, Belo Horizonte (1983) 55.
- [10] A. J. Easton, *Chemical Analysis of Silicate Rocks*

- Methods in Geochemistry and Geophysics, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1972) 105-118.

[11] J. D. Dana, Manual de Mineralogia, LTC (1977) 440-557.

[12] B. S. Carneiro, R. S. Angélica, T. Scheller, E. A. S. de Castro, R. F. Neves, Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim

duro da região do Rio Capim, Pará, Cerâmica **49**, 312 (2003) 237.

[13] W. Smykatz-Kloss, Differential Thermal Analysis - Applications and Results in Mineralogy, Springer-Verlag, Nova York (1974) 24-87.

(*Rec.* 10/04/2006, *Rev.* 02/10/2006, *Ac.* 01/12/2006)