

A degradação do branco de chumbo

O carbonato de chumbo básico, ou branco de chumbo (*lead white, biacca, blanc de plomb*), foi o pigmento branco mais usado em obras de arte até ser substituído por outros menos tóxicos como o branco de titânio ou de zinco.

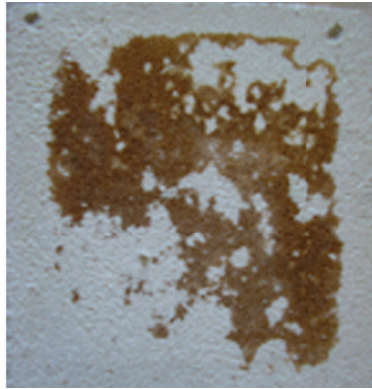
O uso do branco de chumbo em pinturas murais foi desde muito cedo desaconselhado. Principalmente no caso das pinturas murais a fresco em que não se utilizam aglutinantes orgânicos. Verificava-se que sofria uma rápida degradação originando uma substância escura que provocava a drástica mudança de cor e alterava profundamente a leitura da pintura.

Inicialmente, o produto de degradação foi identificado analiticamente como sulfato de chumbo. Esta reacção é, na realidade, muito comum em alguns tipos de formas de arte onde o branco de chumbo foi utilizado, como por exemplo, em miniaturas em pergaminhos.

No entanto, nos anos 70, o dióxido de chumbo foi identificado como uma substância que se forma em pinturas murais. Também conhecido por *plattnerite*, o dióxido de chumbo é o produto resultante da oxidação do branco de chumbo.

Em Portugal, um levantamento, não muito exaustivo, revelou que, na maioria das pinturas parentais, outros pigmentos brancos foram preferencialmente utilizados em detrimento do branco de chumbo. Contudo, em mais de dez pinturas murais foi possível identificar a *plattnerite* como produto de degradação deste pigmento.

Um procedimento de restauro que se baseia na transformação da *plattnerite* no pigmento original através de uma simples reacção de redução foi largamente aplicado, demonstrando ser muito eficaz. Actualmente, é possível verificar a eficácia de obras de restauro efectuadas nos anos 80 e que utilizaram esta metodologia, como por exemplo, na Capela do Cardeal de Portugal, que se encontra no interior da belíssima igreja de San Miniato al Monte (Florença, Itália). Este método



Réplica de pintura mural onde o branco de chumbo foi aplicado com cola animal. Depois de tratamento com ozono verificou-se a formação de *plattnerite*.

foi também aplicado na Capela do Castelo de Strehau (Stiria, Áustria) nos anos 80. No entanto, no início do presente século, verificou-se o reaparecimento da degradação.

Perante esta situação, a mesma equipa que havia caracterizado o composto de degradação e que desenvolvera o método de restauro e o aplicara durante cerca de trinta anos, decidiu aprofundar o conhecimento dos mecanismos que desencadeiam esta reacção objectivando a sua compreensão, de forma a melhorar futuras intervenções de restauro.

O que se sabe, então, sobre esta reacção? À partida, o chumbo tem muito pouca tendência para se oxidar (alto potencial de redução a um pH neutro) e, portanto, as condições que levam a esta degradação são deveras intrigantes.

Outra característica muito especial desta reacção é a formação de manchas muito bem definidas e que não demonstram tendência de aumentar com o tempo. Mesmo no caso da Capela de Strehau, as manchas que se verificaram vinte anos depois do tratamento de restauro coincidem exactamente com as originais.

Para além da inexplicável forma acima referida, a bibliografia refere que o pigmento parece estar mais “protegido” da reacção de oxidação quando em presença de vermelhão, azurite ou aglutinantes orgânicos como, por exemplo, óleo de linho.


Algumas hipóteses foram levantadas sobre as condições que poderiam levar à reacção de oxidação. Em condições neutras de pH, apenas substâncias extremamente oxidantes, cuja presença seria muito improvável, seriam capazes de causar a reacção. No entanto, um pH fortemente alcalino baixaria o potencial de redução do chumbo, facilitando a sua oxidação. Portanto, a combinação de uma substância alcalina com uma oxidante poderia desencadear a reacção em causa. No caso das pinturas murais a fresco, onde o pigmento é aplicado directamente sobre a cal, ou seja, óxido ou dióxido de cálcio antes da reacção de carbonatação, a condição de meio fortemente alcalino é facilmente atingida, daí a degradação imediata. No entanto, no caso das pinturas murais a seco, o pigmento é aplicado sobre o estuque já seco (e, em princípio já carbonatado), ou seja, sobre carbonato de cálcio, substância praticamente neutra.

Tendo em mente todas estas considerações, decidiu estudar-se em laboratório a reacção em causa e tentar estabelecer relações com outros parâmetros (presença de outros pigmentos, diferentes aglutinantes e suportes) antes de se proceder a uma explicação do mecanismo de reacção. Para tal, foram preparadas réplicas de pintura mural, posteriormente submetidas a vários tratamentos de envelhecimento. Estas amostras foram expostas, numa câmara de envelhecimento, a ciclos de humidade e temperatura que, no entanto, não causaram qualquer alteração do

ponto de vista molecular. Foi, então, necessário encontrar uma forma de provocar a reacção de oxidação. Diversas publicações descrevem tentativas de transformar o branco de chumbo em *plattnerite* que não alcançaram resultados positivos. Apesar de se desconhecem as verdadeiras razões que levam à oxidação, para poder induzi-la em laboratório e em tempos breves, decidiu-se construir uma câmara de ozono. Depois de algumas alterações ao seu design, a versão final otimizada consiste num gerador de ozono alimentado a oxigénio que produz ozono suficientemente puro para não desencadear reacções secundárias. Esse ozono é posteriormente canalizado para um recipiente de plástico fechado (mas

Relativamente à influência de outros pigmentos, verificou-se, como sugerido na bibliografia, que em presença de vermelhão, o branco de chumbo sofreu apenas uma ligeiríssima degradação. Os pigmentos estudados, em ordem decrescente de capacidade de protecção foram: vermelhão, malaquite e azurite (desempenho semelhante), ocre vermelho, terra verde, esmalte e azul da Prússia. É muito difícil propor uma justificação para os diferentes comportamentos dos pigmentos estudados visto que têm, na sua maioria, características químicas e físicas muito diferentes. A dimensão das partículas pode ser um factor determinante pois partículas mais pequenas têm um *poder cobrente* (*covering*

extremamente oxidante da câmara de ozono. Provavelmente, o grau de carbonatação do estuque no momento em que o artista aplica o pigmento será crucial no processo de degradação.

Como acima referido, este foi apenas um estudo preliminar sobre as variáveis que podem influenciar a oxidação do branco de chumbo, sendo que o resultado de maior sucesso foi na realidade a construção da câmara climática específica que permitiu acelerar uma reacção que normalmente demora anos a verificar-se. 

BIBLIOGRAFIA

Gettens, R. J.; Kühn, H.; Chase, W. T., "Lead White", *Artist's Pigments*, Ashok Roy (ed.) (1986), 2, 67-82.



Strechau, exemplo de pintura mural degradada (1984); após restauro (1988) e reaparição da degradação (2005).

não hermeticamente). A presença da *plattnerite* foi, então, verificada com o auxílio da técnica de espectroscopia Raman e difracção de raio-X. Como conclusões finais deste estudo preliminar foi possível, antes de mais, confirmar as hipóteses anteriormente referidas em várias publicações. O óleo de linho protege muito bem o pigmento em causa. A explicação mais coerente prende-se com o facto de este aglutinante orgânico formar um filme muito fino, flexível e resistente que evita o contacto com os possíveis agentes poluentes presentes na atmosfera. O pigmento sofreu uma degradação mais extensa quando aplicado a fresco, como era previsto, mas também em presença de cola animal. Esta substância degrada-se facilmente, perdendo as suas características de coesão. A caseína e o ovo revelaram ser eficazes contra a degradação em causa.

power) maior e portanto uma maior eficiência na protecção. Como referido anteriormente, o pH do meio é muito importante, decidindo estudar-se, por conseguinte, a influência que os pigmentos mencionados poderiam ter neste parâmetro. Efectivamente, com excepção do azul de Prússia, verificou-se que existe uma variação inversamente linear entre a alcalinidade induzida e a capacidade de proteger o branco de chumbo. No entanto, não se pretende que esta seja a única explicação para o diferente comportamento dos pigmentos. Ulteriormente, verificou-se a importância da alcalinidade do suporte. O branco de chumbo foi aplicado sobre pedra de Lecce, um tipo de pedra constituída quase exclusivamente por carbonato de cálcio. Como seria de esperar, o pigmento não sofreu qualquer alteração mesmo após prolongada exposição à atmosfera

Cennini, C., 1982, *Il libro dell'arte*; Chapters LIX and LXXII; Brunello, F. (ed.), Neri Pozza Editore.
Matteini, M. and Moles, A., "The reconversion of oxidized white lead in mural paintings: a control after a five year period", The International Council of Museums - ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting Ottawa, vol III (1981), 1-8.
Koller, M.; Leitner, H. and Paschinger, H., "Reconversion of altered lead pigments in alpine mural paintings", *Studies in Conservation*, 35 (1990), 15-20.
Garcia, M. C. P.; "A obra al negro vs. a obra ao branco - Alteração do branco de chumbo na pintura mural portuguesa - Experiências de reconversão", Trabalho final de estágio, Lisboa 2000.

CRISTINA AIBÉO,
Doutoranda de Ciências para a
Conservação do Património Cultural
na Universidade de Florença
aibeo@yahoo.com