

Óleos, pintura e química

Oils, paintings and chemistry

Maria Eduarda Machado de Araújo

Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal

eduaraujo@fc.ul.pt

Resumo

Na pintura a óleo o artista utiliza um óleo vegetal como veículo do pigmento que pretende aplicar. Este óleo, inicialmente líquido, transforma-se num fino filme sólido que fixa o pigmento. Muitas reacções químicas estão envolvidas na secagem do óleo e também no seu envelhecimento. A secagem do óleo é um processo contínuo que começa com a formação de peróxidos por oxidação das cadeias dos ácidos gordos insaturados que constituem o triglicérido. Após a sua formação, estes peróxidos sofrem uma série de reacções químicas que levam à criação de novas ligações entre as cadeias dos ácidos gordos, o que conduz à formação de um filme sólido. A identificação do óleo usado numa pintura pode ser feita através da razão entre a quantidade de ácido palmítico e esteárico (P/S) presente no filme, a qual é determinada por meio de técnicas cromatográficas (CG) e/ou espectroscópicas. A análise por CG-EM ou FTIR do tipo de esteróides presente, esteróis vegetais ou colesterol, permite determinar se se está em presença de uma pintura a óleo ou de uma pintura a têmpera, em que o ovo foi utilizado como veículo aglutinante.

Palavras-chave

Óleo, pintura, secagem, envelhecimento, peróxidos

Abstract

In oil paintings artists use oils to apply pigments. These oils firstly are liquid and then solidify in a thin film. Many chemical reactions are involved in drying and also in the ageing of these oils. Drying is a continuous process that begins with the oxidation of unsaturated fatty acids from triglycerides to originate peroxides. These compounds suffer a cascade of reactions that lead to cross linking bonds between fatty acids residues, transforming the oil in a solid film. Identification of the film oil is possible using the palmitic/stearic ratio (P/S) by chromatographic (GC) and/or spectroscopic techniques. Sterol composition, phytosterols or cholesterol, determined by GC-MS or FTIR techniques, allows investigators to distinguish between oil painting and a temper one that used egg as the binding medium.

Keywords

Oils, paintings, drying, ageing, peroxides

■ Introdução

A utilização de óleos em pintura remonta à Antiguidade clássica, sendo esta prática referida em fontes literárias medievais, como é o caso do tratado “*Diversarum artium schedula*”, do monge beneditino Teófilo (século XII), e de “*Il libro del arte*”, de Cennino Cennini, escrito nos finais do século XIV [1]. No entanto tem persistido a ideia errónea, com origem no texto “*Vidas dos Artistas*” (1550) de Giorgio Vasari (1511-1574), de que o inventor da pintura a óleo foi o flamengo Jan van Eyck (1390-1441). A maior contribuição de van Eyck, porém, está antes relacionada com a forma de usar os materiais que já eram conhecidos.

■ Óleos utilizados em pintura

Os óleos que são tradicionalmente utilizados em pintura como veículo de pigmentos são os óleos de linhaça, papoila e noz, embora actualmente, para além dos referidos, se utilize também o óleo de sésamo. O óleo de linhaça continua no entanto a ser

o mais comum [2]. Os óleos são obtidos a partir das sementes do linho, das sementes da papoila ou das nozes.

O processo de obtenção do óleo começa pela limpeza das sementes, normalmente por acção de uma corrente de ar, e separação dos materiais estranhos por triagem. Em seguida as sementes são trituradas até se obter uma pasta que é depois aquecida suavemente com o fim de coagular as proteínas nas paredes das células que contêm o óleo, tornando-as permeáveis à passagem deste. Uma outra consequência do aquecimento é a diminuição da viscosidade do óleo, o que facilita a saída deste das células. Esta pasta é então prensada e o óleo que escorre é recolhido. A produção actual deste tipo de óleo continua a utilizar, praticamente, os métodos conhecidos desde há vários séculos, sem grandes alterações. Com o fim de aumentar o rendimento em óleo produzido foi apenas acrescentado um novo passo, a extracção da pasta da prensagem com um solvente orgânico, e posterior remoção deste.

Quimicamente os óleos são formados por misturas de triglicéridos de ácidos gordos [3], ou seja, ésteres formados entre o glicerol e ácidos orgânicos de cadeia carbonada comprida (designados em geral por ácidos gordos).

Quadro 1 Composição em ácidos gordos dos óleos mais utilizados em pintura

| Óleo | Ácidos gordos (%) | | | | |
|---------|-------------------|-----------|--------|-----------|------------|
| | Palmítico | Esteárico | Oleico | Linoleico | Linolénico |
| Linhaça | 4-10 | 2-8 | 10-24 | 12-19 | 48-60 |
| Papoila | 9-11 | 1-2 | 11-18 | 69-77 | 3-5 |
| Noz | 3-8 | 0.5-3 | 9-30 | 57-76 | 2-16 |

Quadro 2 Variação da composição do óleo de linhaça consoante o país de proveniência [3]

| Origem do óleo de linhaça | Ácidos gordos (%) | | | | |
|---------------------------|-------------------|-----------|--------|-----------|------------|
| | Palmítico | Esteárico | Oleico | Linoleico | Linolénico |
| Europa | 4-6 | 2-3 | 10-22 | 12-18 | 56-71 |
| Rússia | 6-7 | 3-6 | 15-23 | 14-19 | 49-60 |
| Canadá | 5-6 | 3-4 | 19-20 | 14-16 | 54-61 |
| Índia | 9-10 | 7-8 | 10-21 | 13-15 | 50-61 |
| Argentina | 4-5 | 5-6 | 19-21 | 15-24 | 45-63 |

A observação do Quadro 1 torna notório que os óleos utilizados em pintura contêm elevada percentagem de ácidos gordos insaturados, oleico, linoleico e linolénico, encontrando-se os ácidos gordos saturados, palmítico e esteárico, em pequena proporção. O óleo de linhaça é particularmente rico em ácido linolénico, que é um ácido poli-insaturado.

A composição química de um certo tipo de óleo não é constante mas varia consoante a região onde a planta foi cultivada (Quadro 2) [3]. A existência de diferenças na proporção dos ácidos gordos que o constituem reflecte-se na viscosidade e no tempo de secagem desse óleo.

■ Propriedades físicas dos óleos utilizados em pintura

Para poderem ser utilizados em pintura, os óleos, ao secarem ao ar, devem originar um filme sólido, fino e transparente, que promova a dispersão dos pigmentos e permita a sua aplicação em camadas muito finas. Esta propriedade de formar filmes sólidos está dependente do número de insaturações presentes nos ácidos gordos que constituem o triglicérido [2].

Os óleos são classificados em três categorias [4]: secativos, quando formam filmes sólidos após exposição ao ar; semi-secativos, quando formam filmes viscosos; não secativos, quando, expostos ao ar, não formam materiais altamente viscosos. Os óleos secativos possuem sempre na sua composição ácidos gordos insaturados. Nestes ácidos as duplas ligações encontram-se separadas por um grupo metileno, ou seja, um átomo de carbono ligado a dois átomos de hidrogénio. Quando estas duplas ligações são transformadas em duplas ligações conjugadas (ligações duplas separadas por uma ligação simples), as propriedades secativas dos óleos são melhoradas dando estes origem a filmes sólidos com maior facilidade, em virtude de a reacção com o oxigénio do ar, que é a reacção responsável pelo início do processo de secagem, se dar mais rapidamente.

No caso de óleos com duplas ligações não conjugadas é definida uma grandeza empírica, o índice de secagem, baseada na quantidade de ácidos linoleico e linolénico presente: índice de secagem = (% ácido linoleico) + 2 x (% ácido linolénico).

O índice de iodo I , definido como o número de gramas de iodo necessárias para saturar 100 g de óleo, é igualmente utilizado na classificação dos óleos de acordo com as seguintes categorias: valores de I inferiores a 140 correspondem a óleos secativos; entre 125 e 140, a óleos semi-secativos; e valores inferiores a 125, a óleos não secativos.

■ Refinamento e processamento de óleos

O óleo obtido por trituração e prensagem das sementes encontra-se cheio de impurezas que é necessário eliminar. Numerosos procedimentos empíricos foram desenvolvidos com vista à remoção do material proteico que lhe vem associado e à obtenção de óleos mais límpidos. Os métodos de refinação não mudaram muito com o tempo e são semelhantes desde há vários séculos. O método mais simples, a lavagem com água que permite a separação do material proteico e dos ácidos livres, é conhecido desde o século XV. A lavagem do óleo, para além de remover materiais indesejáveis, torna-o mais claro, o que é uma vantagem adicional. Outra maneira de descorar o óleo é colocá-lo sob a acção dos raios solares, procedimento este que era utilizado durante os processos de refinação tradicionais. Outro dos antigos métodos de refinação consistia no arrefecimento do óleo ao mesmo tempo que se procedia à lavagem com água ou neve. Neste processo, para além da precipitação do material mucilaginoso, havia também, devido ao frio, a precipitação de ceras e de ácidos gordos livres. Por vezes nem só a água era utilizada para lavar o óleo, havendo várias receitas que referiam a utilização de líquidos levemente ácidos, como o vinagre, ou mesmo soluções de ácido sulfúrico. A utilização de um meio ácido destrói os fosfatidos e o material corado presente no óleo. Tem o inconveniente de provocar a hidrólise parcial dos triglicéridos com formação de mais ácidos livres, mas este inconveniente é ultrapassado procedendo-se a lavagens subsequentes com água. Se forem utilizadas soluções alcalinas, em vez de ácidas, os ácidos gordos são transformados em sabões, removidos também por lavagem com água. A eliminação dos ácidos gordos livres é vantajosa pois estes interferem com a capacidade do óleo de dispersar os pigmentos. Actualmente o branqueamento do óleo é

feito por adição de carvão activado ou outro material adsorvente. Quando o branqueamento é feito por exposição à luz solar verifica-se igualmente uma pré-polimerização. O aquecimento a temperaturas da ordem dos 270-310°C origina óleos mais viscosos ("stand oils") devido a uma pré-polimerização, que faz com que o tempo de secagem destes óleos se torne mais curto. O óleo deve ser agitado periodicamente durante o aquecimento para evitar a formação de um filme à superfície. Procede-se então à adição de materiais inorgânicos que tenham um efeito positivo na velocidade de secagem como é o caso do branco de chumbo (carbonato básico de chumbo), amarelo e vermelho de chumbo (monóxido e tetróxido de chumbo, respectivamente), e mesmo óxido de cálcio, sulfato de zinco ou umbra (que contém óxidos de ferro e manganês) [2]. Actualmente, para conferir propriedades secativas aos óleos, durante o seu processamento são adicionados outros tipos de agentes, como os sais de chumbo e cobalto, ácidos nafténicos e o ácido 2-etil-hexanóico.

■ Reacções de ácidos gordos e de triglicéridos

Os triglicéridos e os ácidos gordos que constituem um óleo reagem com a humidade e com o oxigénio do ar por meio de reacções de hidrólise e de oxidação.

■ Reacção de hidrólise

Os triglicéridos reagem com a água para darem origem ao glicerol e aos ácidos gordos que o constituem (Fig. 1). A reacção pode sofrer catálise por ácidos ou por bases. Quando a reacção é catalizada por bases, nomeadamente hidróxido de sódio ou potássio, toma o nome de saponificação. Este nome é devido ao facto de ser este o processo utilizado para a produção do sabão [5].

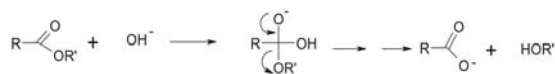
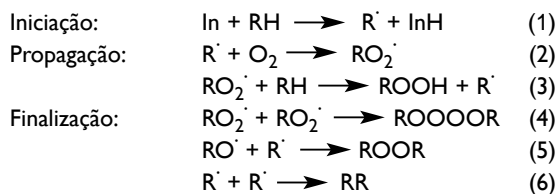


Fig. 1 Reacção de saponificação de ésteres

■ Reacções de autooxidação

As reacções químicas mais importantes que se verificam durante o processamento, a cura e o envelhecimento de um óleo são reacções em que o oxigénio do ar reage espontaneamente com os ácidos gordos insaturados do óleo, mesmo enquanto estes estão esterificados. Estes processos são geralmente conhecidos por autooxidação [2]. A reacção global consiste na incorporação de oxigénio molecular no ácido gordo insaturado, RH, dando origem a uma espécie que contém um peróxido, ROOH. Uma das características mais importantes da autooxidação é a de ser catalítica, ou seja, após a iniciação a reacção prossegue sem necessitar mais do agente que a iniciou. Este facto, bem como a lentidão do período de indução, que por vezes parece não existir, indicam que se está em presença de uma reacção radicalar.

As reacções radicalares desenvolvem-se em três passos: iniciação (1), propagação (2) e (3), e finalização (4), (5) e (6).



em que In representa um agente iniciador da reacção e R[·] uma espécie radicalar.

A reacção de iniciação é a reacção chave de todo o processo. No entanto, é difícil de estudar devido à pequena quantidade de radicais envolvidos. Estes podem ser formados por decomposição térmica ou fotoquímica da ligação R-H ou por abstracção de um átomo de hidrogénio por um iniciador. A reacção directa do oxigénio com o substracto sem a presença de um agente iniciador não parece ter grande extensão e importância devido à grande energia de activação envolvida.

A iniciação pode ser levada a cabo por um metal, M, que ao mudar o seu estado de oxidação de n para n-1 leva à formação do radical R[·]:



Vários metais como o cobalto, manganês, ferro, níquel e cobre têm a capacidade de reagir deste modo. Sabe-se

também que o chumbo (IV) reage estequiometricamente com cadeias alquílicas, RH, reduzindo-se a chumbo (II). O átomo de hidrogénio abstraído nesta reacção encontra-se numa posição alílica, ou seja, adjacente a uma das duplas ligações. Num óleo poli-insaturado em que as duplas ligações estão separadas por metilenos a abstracção de um átomo de hidrogénio ocorrerá preferencialmente nesta posição.

Uma vez formado, o radical R' reage com o oxigénio do ar dando origem ao radical peróxido, reacção (2), o qual, por sua vez, reage com outro ácido gordo originando um radical hidroperóxido e um novo radical R' , que vai reiniciar o processo descrito na reacção (2).

Os radicais peróxido podem sofrer rearranjos dando origem a novos radicais hidroperóxido, ou ciclisar dando origem a radicais alquilo.

Por meio de rearranjos dos radicais peróxido, ou dos radicais alquilo formados, pode dar-se a isomerização das duplas ligações, passando estas da geometria *cis* a *trans* (Fig. 2).

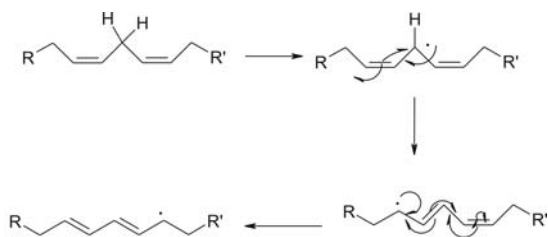


Fig. 2 Isomerização de duplas ligações *cis* a *trans* por rearranjo de radicais alquilo

A finalização de uma reacção radicalar verifica-se quando dois radicais se encontram originando uma espécie não radicalar, reacções (4), (5) e (6). A espécie formada na reacção (4), o tetróxido ROOOOR, é instável e decompõe-se originando uma cetona, um álcool secundário e oxigénio molecular.

A união de dois radicais R' leva à formação de uma união entre acilgliceróis e/ou ácidos gordos livres. Estas ligações dão-se mesmo entre os radicais acilo de dois ou mais triglicéridos, que podem incorporar oxigénio, originando moléculas de elevado peso molecular. Como consequência a viscosidade do óleo aumenta e dá-se a formação de um filme sólido. Quando um radical “encontra” um ião metálico, como, por exemplo, iões ferro, cobre ou cobalto provenientes dos pigmentos

utilizados ou do processo de fabrico do próprio óleo, reage com este ião originando uma espécie não radicalar, terminando assim a reacção em cadeia.

■ Formação de material de baixo peso molecular

Para além dos compostos de alto peso molecular ocorre também a formação de compostos de baixo peso molecular e baixa volatilidade. Estes compostos têm um baixo limiar de cheiro e sabor e, portanto, são facilmente detectados pelo seu aroma a ranço. Verifica-se também a formação de radicais alcoilo, RO' , provenientes da quebra homolítica de hidroperóxidos. Estes radicais decompõem-se, por quebra das ligações C-C e C-H, em aldeídos e cetonas, e radicais alquilo e vinilo que, por sua vez, reagem com radicais H' e OH' dando origem a aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos saturados ou insaturados (Fig. 3).

Uma vez formados, os compostos voláteis libertam-se para o ambiente por evaporação. Contudo, os compostos mais polares, como os oxoácidos de cadeia curta então formados, podem ficar retidos no material oxidado. Podem ainda sofrer oxidações posteriores para dar diácidos que são produtos relativamente estáveis.

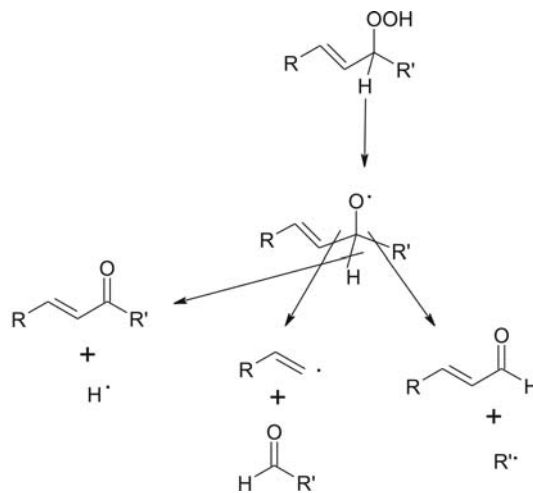


Fig. 3 Formação de produtos de baixo peso molecular

Quando se encontram presente proteínas, como no caso de pinturas a têmpera, parte dos aldeídos não voláteis ou dos hidroperóxidos podem reagir com grupos amina, especialmente do amino-ácido lisina, para dar origem a iminas (bases de Schiff). Quando há formação de malonaldeído, $O=CH-CH_2-CH=O$, este pode reagir com os grupos amina de proteínas, dando origem à formação de ligações cruzadas entre proteínas.

■ Alterações químicas produzidas pelo calor nos óleos secativos

Como foi atrás referido os radicais alilo podem levar à isomerização das duplas ligações e originar sistemas de duplas ligações conjugadas. Estes dienos conjugados são sistemas mais estáveis do que os equivalentes sistemas não conjugados. Por acção do calor os óleos insaturados podem sofrer reacções electrocíclicas dando origem a alterações na cadeia dos ácidos gordos que compõem o triglicérido com formação de ciclo-alquenos. A parte mono-insaturada dos ácidos gordos, quer a já existente quer a recém formada por acção do calor, pode reagir com a parte destes ácidos que contenha um dieno, resultante da isomerização das duplas ligações, através de uma reacção de Diels-Alder.

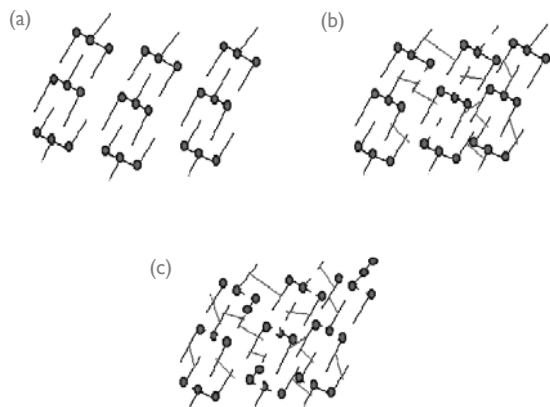


Fig. 4 Representação esquemática das alterações sofridas por um óleo ao longo do tempo: (a) Inicialmente as moléculas do óleo encontram-se separadas umas das outras; (b) Ao fim de um certo tempo surgem as primeiras ligações entre as moléculas de triglicéridos; (c) No final o número de ligações cruzadas aumenta, há a formação de moléculas de baixo peso molecular e a hidrólise dos triglicéridos a ácidos gordos livres.

A formação destes adutos vai originar o aparecimento de ligações entre as cadeias dos ácidos gordos, quer do mesmo triglicérido quer de triglicéridos diferentes, originando um aumento da viscosidade do óleo e a formação de filmes sólidos. A Figura 4 representa esquematicamente as alterações sofridas por um óleo ao longo do tempo.

■ Agentes antioxidantes

O óleo fresco contém certos componentes como o γ -tocoferol (Fig. 5) e o β -caroteno (Fig. 6) que têm propriedades antioxidantes.

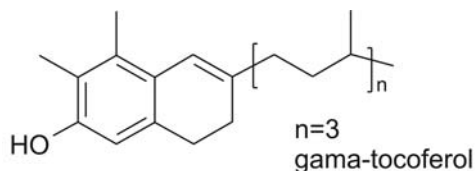


Fig. 5 Estrutura do γ -tocoferol

O γ -tocoferol possui um anel fenólico que cede facilmente o respectivo hidrogénio a um radical peróxido originando um radical fenólico. O novo radical formado é muito estável e pode reagir com outro radical peróxido originando espécies não radicalares, finalizando assim a reacção de polimerização.

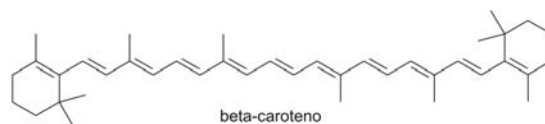


Fig. 6 Estrutura do beta-caroteno

Alguns pigmentos orgânicos possuem na sua composição compostos que são formados por vários anéis fenólicos e, por esse motivo, têm uma acção antioxidante marcada. Estes compostos são agentes capazes de captar radicais livres e podem combinar-se com os radicais formados na autoxidação do óleo, fazendo com que a velocidade de secagem seja mais lenta.

Como exemplo deste tipo de pigmento refira-se a quercetrina, extraída do *Quercus tinctorium*, que quimicamente é um flavonóide glicosado (Fig. 7).

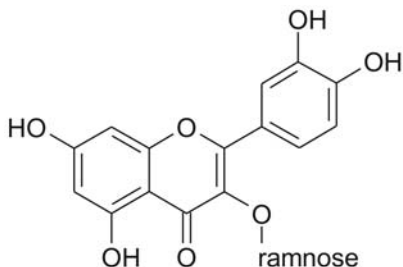


Fig. 7 Estrutura da quercetrina

■ Amarelecimento dos óleos

As pinturas a óleo têm tendência a amarelecer, especialmente quando são guardadas num local escuro. É sabido que óleos contendo elevada percentagem de ácido linolénico são particularmente sensíveis a este fenómeno. Existem várias hipóteses que o procuram explicar [4], entre as quais a que afirma ser a cor amarela provocada pelo aparecimento de dicetonas ou de sais destas dicetonas com metais. No entanto estes grupos são cromóforos pobres e só estando presente em quantidade elevada justificariam a intensidade das cores apresentada. Foi então sugerido que o amarelecimento no escuro seria uma reacção superficial que necessitaria de traços de amoníaco, ou de outras aminas presentes na atmosfera, o qual condensaria com as dicetonas originando o núcleo pirrólico. O pirrolo é incolor mas origina facilmente compostos corados por oxidação com o oxigénio do ar. Outra hipótese igualmente apresentada foi a de o aparecimento da cor amarela ser devida a estruturas quinóides que seriam resultantes da condensação de duas moléculas contendo dicetonas (Fig. 8).

É ainda possível que este fenómeno seja devido a reacções entre os grupos amina livres de proteínas (provenientes do próprio óleo ou das colas e aglutinantes utilizadas no suporte onde foi aplicada a camada de óleo) com os produtos de autooxidação dos óleos secativos. O fenómeno do amarelecimento é reversível bastando expor a pintura à luz para que o tom ama-

relado desapareça. Estes dois fenómenos não têm a mesma velocidade. O amarelecimento é lento mas o descorar é muito rápido. O ciclo amarelar – descorar pode repetir-se inúmeras vezes mas a extensão do amarelecimento diminui de cada vez.

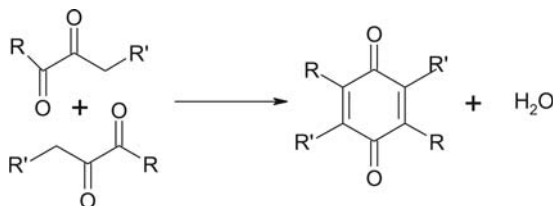


Fig. 8 Formação de quinonas a partir de dicetonas

■ Factores responsáveis pela degradação da pintura a óleo

Os filmes sólidos formados na pintura a óleo são moderadamente estáveis. Em condições adversas ocorrem, contudo, várias transformações.

Sob a acção de luz forte verifica-se a decomposição do óleo com formação de monóxido de carbono, dióxido de carbono, água, compostos voláteis de baixo peso molecular e diácidos. A presença de pigmentos como os sais ou óxidos metálicos que absorvam a luz ultravioleta a comprimentos de onda entre os 290-350 nm, promove a quebra (estalar) do filme. Outros pigmentos à base de óxidos de ferro ou de negro de carvão convertem a luz ultravioleta em calor. Em ambas as situações a superfície do óleo é afectada de um modo que é diferente do modo como é afectado o interior. Há alterações de densidade entre as camadas superficiais e as camadas mais interiores e as tensões daí resultantes levam a que o filme quebre ou escame.

O filme de óleo é muito sensível ao calor, o qual favorece e aumenta a velocidade das reacções de autooxidação, foto-oxidação e hidrólise e leva a que os compostos voláteis se libertem mais rapidamente do filme.

A humidade é outro dos agentes de degradação. A absorção de água pelo filme promove reacções de hidrólise provocando a quebra das ligações éster e diminuindo portanto o número de ligações entre os vários grupos acilo. O resultado global é um enfra-

quecimento do filme deixando-o mais susceptível a acções mecânicas de dilatação e contracção e a movimentos do suporte. O aumento excessivo de ácidos gordos livres resultantes da hidrólise dos triglicéridos pela humidade, pode ainda levar a que estes migrem para a superfície originando inflorescências. A água absorvida pode acumular-se entre o filme e o suporte levando a uma diminuição da adesão deste o que tem como resultado o destacamento. A adesão é recuperada quando a pintura volta a secar mas, caso este processo se repita muitas vezes, pode levar ao aparecimento de danos irreversíveis.

■ Identificação dos óleos utilizados numa pintura

A caracterização de uma pintura como sendo uma pintura a óleo ou a têmpera e, no primeiro caso, a variedade e o tipo de óleo utilizado, são problemas de difícil resposta. As amostras que podem ser recolhidas para análise são da ordem do micrograma, o que obriga a recorrer a técnicas capazes de analisar quantidades mínimas de material, mas que possuam um grau de precisão suficiente para permitir uma identificação o mais fidedigna possível.

Não é possível a identificação dos triglicéridos de um óleo, mas é possível a identificação dos ácidos gordos que o constituem e dos respectivos produtos de degradação. A caracterização dos ácidos gordos presentes num dado filme, só por si, não permite a identificação do óleo na medida em que os mesmos ácidos estão presentes na maior parte dos óleos. Também a percentagem correspondente a cada ácido na amostra não tem significado devido às grandes alterações sofridas pelo óleo durante o processo de secagem. A proporção dos produtos de degradação provenientes dos ácidos saturados aumenta com o tempo e está também dependente da espessura do filme. A percentagem de ácido azelaico (ácido dicarboxílico linear formado por uma cadeia com nove átomos de carbono, resultante da degradação do ácido oleico) aumenta enquanto que a percentagem do ácido oleico que lhe deu origem diminui. Contudo, verificou-se que para cada tipo de óleo se mantém razoavelmente constante a razão entre as quantidades dos ácidos

saturados contíguos, principalmente no que se refere aos ácidos palmítico (C-16) e esteárico (C-18) [6], referida na literatura como a razão P/S. Esta razão é característica de cada óleo apesar de este ser um produto de origem biológica, o que poderia levar a que esta percentagem pudesse variar consoante a variedade da planta de onde foi extraído, as condições climáticas em que a planta se desenvolveu, país e ano de origem, etc. A determinação da razão P/S para 12 amostras de óleo de linhaça de várias proveniências e com diferentes idades [6] permitiu constatar que este parâmetro, dentro de uma margem de variabilidade aceitável, se mantinha constante. Os valores obtidos para o óleo de papoila e para o óleo de noz foram significativamente diferentes o que permitiu concluir ainda que este parâmetro era adequado para a distinção dos diversos tipos de óleos vulgarmente utilizados. Embora a presença de pigmentos afecte de modo diverso a secagem do óleo, as razões O/P (ácido oleico/ácido palmítico) e P/S mantêm-se aproximadamente constantes permitindo a identificação do óleo utilizado.

A técnica mais adequada para a realização deste tipo de análise é a cromatografia em fase gasosa. Os triglicéridos são previamente hidrolisados aos respectivos ácidos gordos, em geral com ácido clorídrico, para evitar a formação de sabões. Estes ácidos, devido à sua baixa volatilidade, têm de ser transformados em derivados que possam ser analisados por esta técnica cromatográfica. Inicialmente eram esterificados aos respectivos ésteres metílicos com diazometano. No entanto este reagente é muito tóxico e perigoso e, embora na preparação em micro-escala estes inconvenientes sejam menos relevantes, é sempre um reagente a evitar. Os derivados siliados são uma boa alternativa, uma vez que são fáceis de formar por reacção directa com o agente siliante [7]. Os ácidos gordos também podem ser analisados na forma de ésteres etílicos, sendo estes formados por reacção com o cloroformato de etilo [8]. A análise dos ácidos gordos realizada apenas por cromatografia gasosa só permite a identificação dos compostos por comparação dos respectivos tempos de retenção com os tempos de retenção de padrões. O número de padrões disponíveis comercialmente e o facto de dois compostos diferentes poderem possuir o mesmo tempo de retenção são duas limitações desta técnica que é minimizada se a análise for

efectuada em pelo menos duas colunas cromatográficas de polaridade diferentes.

A associação da cromatografia gasosa com a espectrometria de massa permite uma identificação muito mais segura dos compostos presentes na amostra. Pelo facto de não recorrer à comparação com padrões esta nova técnica permite identificar compostos minoritários, nomeadamente os diácidos e os aldeídos e cetonas resultantes da cisão oxidativa dos ácidos gordos insaturados. Permite ainda detectar os esteróides presentes, nomeadamente o colesterol, que é um esteróide de origem animal, e, com base nessa informação, determinar se o veículo (ou um dos veículos) usado na dispersão dos pigmentos foi o ovo [9]. Outra técnica também eficaz na análise de óleos é a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [10]. Esta técnica é capaz de analisar amostras cuja massa seja da ordem dos nanogramas e permite a recolha de amostras com uma superfície de 20 a 100 μm^2 . Contudo, não é adequada para a diferenciação dos vários tipos de óleo, por exemplo para a diferenciação entre o óleo de linhaça e o de noz, uma vez que as mesmas funções químicas estão presentes, ou seja, as duplas ligações *cis*, e a função éster. A técnica é sobretudo útil na distinção entre óleos recentes e óleos envelhecidos, pois os primeiros dão origem a uma banda de absorção com um valor próximo de 1740 cm^{-1} correspondente ao grupo éster do triglicérido, enquanto que os segundos apresentam várias bandas de absorção entre 1850-1700 cm^{-1} que correspondem aos grupos carbonilo de lactonas e anidridos (1776 cm^{-1}) e de cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos (1750-1700 cm^{-1}) resultantes das reacções de rearranjo e cisão dos peróxidos formados durante o processo de oxidação do óleo. Os grupos hidroxilo e hidroperóxido, formados igualmente durante este processo são detectados através do aparecimento de uma banda entre os 3600-3400 cm^{-1} .

A técnica de FTIR permite ainda, em meios antigos, a identificação da gema de ovo, pois a ligação amida correspondente às proteínas presentes neste meio continua a ser detectável através da presença de bandas de absorção a 1654, 1632 e 1542 cm^{-1} . No entanto, algumas bandas podem sofrer alterações de posição devido à presença de pigmentos, pelo que qualquer análise utilizando esta técnica necessita de uma identificação destes pigmentos.

■ Conclusão

O processo que leva à secagem de um óleo e à formação de um filme sólido não termina com a formação deste. Continua ao longo dos anos, lentamente, originando produtos de baixo peso molecular, que, inicialmente ficam presos no próprio filme, mas, aos poucos, acabam por se volatilizar. A remoção destes produtos não pára o processo, pois este é o resultado da acção do oxigénio presente no ar com os resíduos dos ácidos gordos que constituíam o óleo. A presença de alguns metais como o cobre e o cobalto torna-a mais rápida e, independentemente dos esforços desenvolvidos, algumas pinturas envelhecerão mais rapidamente do que outras. O conhecimento dos processos envolvidos no envelhecimento do filme de óleo permitirá o desenvolvimento de estratégias de actuação que contrariem ou retardem esta tendência natural aumentando-lhe assim a longevidade.

■ Referências

- 1 *The New Encyclopædia Britannica, Micropædia*, 15.^a edição, Encyclopædia Britannica, Inc., Chicago (1995).
- 2 van den Berg, J. D. J., *Analytical chemical studies on traditional linseed oil plants*, FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam (2002).
- 3 Solomons, G.; Fryhle, C., *Organic Chemistry*, 7.^a edição, Wiley, New York (2000).
- 4 Mills, J. S.; White R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth and Co, London (1987).
- 5 Volhardt, K. P. C.; Schore, N. E., *Organic Chemistry*, 2.^a edição, W. H. Freeman and Co, New York (1987).
- 6 Mills, J. S., 'The gas chromatographic examination of paint media. Part I. Fatty acid composition and identification of dried oil films', *Studies in Conservation* 11 (2) (1966) 92-106.
- 7 van den Berg, J. D. J.; van den Berg, K. J.; Boon, J. B., 'Identification of non-cross-linked compounds in methanolic extracts of cured and aged linseed oil-based paint films using gas chromatography-mass spectrometry', *Journal of Chromatography A* 950 (2002) 195-211.
- 8 Gimeno-Adelantano, J. V.; Mateo-Castro, R.; Domenech-Carbo, M. T.; Bosh-Reig, F.; A. Domenech-Carbo, A.; Casas-Cataán, M. J.; Osete-Cortina, L., 'Identification of lipid binders in paintings by gas chromatography. Influence of the pigments', *Journal of Chromatography A* 922 (2001) 385-390.

- 9 Colombini, M. P.; Modugno, F.; Giacomelli, M.; Francesconi, S., 'Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography-mass spectrometry', *Journal of Chromatography A* **846** (1999) 113-124.
- 10 Meilunas, R. J.; Bentsen, J. G.; Steinberg, A., 'Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy', *Studies in Conservation* **35** (1) (1990) 33-51.