

PRODUTOS QUÍMICOS PARA CONSERVAÇÃO - SEUS EFEITOS SOBRE ARTE RUPESTRE UMA REVISÃO DA LITERATURA

Howard David Smith - Autor

Data: 6 de novembro de 1998

Márcia Braga - Tradução do inglês

Arquiteta formada pela Universidade Santa Úrsula

Mestre em Conservação do Patrimônio Cultural

pelo Proarc/UFRJ e especialista em conservação de Pintura Mural e Pedra, pelo ICCROM.

marcia@marciabraga.arq.br

Antonio Gonçalves daSilva - Revisão dos termos químicos

Engenheiro Químico, pela UERJ

Mestre em Ciência Florestal, pela UFV/MG

Especialista de Nível Superior, do Arquivo Nacional

quimica@arquivonacional.gov.br

*Publicado em Boletim Informativo da Associação Brasileira de Conservadores -
Restauradores de Bens Culturais
Ano VX n° I - Setembro de 2004*

Mais e mais conservadores estão se direcionando para intervenções diretas com produtos químicos no esforço de ajudar a preservar o patrimônio arqueológico da humanidade. A aplicação de produtos químicos em sítios de arte rupestre é perigosa porque arqueólogos/conservadores não têm ainda informação suficiente para avaliar nos sítios o desenvolvimento de substâncias específicas ou estratégias. Produtos químicos utilizados em outras áreas da ciência da conservação podem reagir de forma inesperada e causar danos irreversíveis para sítios de arte rupestre. Os processos geoquímicos naturais da deterioração das rochas, assim como da mineralogia intrínseca dos materiais que estão presentes, governam estas reações. A revisão de produtos químicos relevantes e da literatura arqueológica é apresentada com o objetivo de demonstrar como alguns

produtos químicos usados normalmente por conservadores podem ter comportamentos de maneira a deteriorar o estudo arqueológico e a conservação de sítios com arte rupestre. Esta revisão foi preparada como requerimento ao ARPA 480, que constitui parte do estudo do curso de graduação de Patrimônio Arqueológico da Universidade de New England, Armidale, New South Wales, Austrália.

SUMÁRIO

- 1.0 Introdução
- 2.0 Mineralogia do sítio
- 3.0 Deterioração natural do sítio
- 4.0 Agentes de limpeza
 - 4.1 AB57
 - 4.2 Água
 - 4.3 Agentes seqüestrantes
 - 4.4 Alvejantes
 - 4.5 Detergentes

Obs. do tradutor: O texto apresentado é parte do original, que contempla também consolidantes e pesticidas. Acreditamos que este estudo seja interessante não somente para conservadores que trabalham com arte rupestre, mas para todos aqueles que se interessam pelo assunto e pela ação dos agentes de limpeza sobre superfícies lapídeas.

1.0 Introdução

Avanços na tecnologia de produtos químicos têm produzido muitas substâncias que são potencialmente úteis para a preservação de artefatos arqueológicos. Diante do atual nível de sucesso, e da desesperada necessidade de medidas a serem tomadas para proteger esta parte do nosso patrimônio arqueológico, não é de se surpreender que conservadores considerem intervenções diretas com produtos químicos

em alguns sítios arqueológicos. Esta necessidade percebida engendrou um bom debate entre arqueólogos sobre a necessidade e a adequação deste tipo de medidas de conservação.

O levantamento da literatura recente de arte rupestre revela que numerosos conservadores têm utilizado uma ou mais formas de intervenções químicas nos seus projetos. Infelizmente, muitos desses relatórios omitem detalhes de produtos químicos utilizados e os efeitos que tiveram nos sítios. Virtualmente, não há literatura a ser achada detalhando a aplicação de produtos químicos, embora é razoável assumir que nem todos os produtos químicos foram benéficos quando aplicados no sítio. Esta falta de informação faz extremamente difícil o acesso à validade sobre o uso de produtos químicos.

Por que o uso inapropriado de produtos químicos tem o potencial de danos irreversíveis em arte rupestre (em pinturas em particular), uma compreensão completa dos princípios básicos da química aplicada deveria ser um pré-requisito para muitos dos conservadores diante do seu uso. Idealmente, isto deveria incluir um conhecimento completo de todas as possíveis reações (e mecanismos intermediários) que cada produto químico poderia ter nos substratos da rocha, nos pigmentos e nos produtos de intemperismo natural. Em situações onde a substância é projetada para permanecer no sítio, como no caso de consolidantes, os efeitos dos seus próprios processos de deterioração têm que ser também claramente entendidos.

Existe uma grande literatura de produtos químicos que pode ser acessada para fornecer esta informação. No entanto, uma literatura relevante não existe de uma forma coesa, fazendo com que uma documentação completa seja

um enorme objetivo, e muito além do objetivo desta revisão. Com a exceção do manual (Lambert 1989), um resumo de práticas de conservação de arte rupestre (Rosenfeld, 1988) e um artigo anterior (Schwartzbaum 1985), os efeitos de intervenções diretas permanece em sua maior parte não documentada. Aparentemente não há uma revisão completa delineando os efeitos de produtos químicos normalmente utilizados por conservadores em sítios de arte rupestre na Austrália. Torna-se então necessário questionar como todo e qualquer conservador é ciente se os seus planos estratégicos de intervenções químicas serão benéficas.

Tentativas e erros típicos de experimentos podem ser empregados, mas isto vai requerer muitos anos de estudo antes que resultados significativos sejam obtidos. Assim sendo, a intervenção (se foi experimentada em sítio) pode ser irreversível, ou anos mais tarde a deterioração pode ter ocorrido, e fatores ambientais que afetam esta deterioração podem ter mudado. Entendendo as reações mais usuais entre produtos químicos e a superfície artística irá fornecer algumas respostas para esta questão, e possivelmente limites requisitados para estilos de experimentos de longa duração. Isto pode também induzir ao desenvolvimento de produtos químicos que são teoricamente não aplicáveis ou adequados para um trabalho específico de conservação. O objetivo desta revisão é portanto resumir instâncias de intervenção direta com produtos químicos em sítios de arte rupestre em todo o mundo, e debater os efeitos observados em termos das reações envolvidas mais comuns. Uma determinação de reações potenciais entre produtos químicos e outros minerais ou pigmentos é também

fornecida. Espera-se então que este pequeno resumo apresentado aqui será útil como um guia para avaliação de adequação de algumas classes comuns de produtos químicos, antes de sua aplicação num sítio de arte rupestre. Se for bem sucedido, pode servir como um ponto de partida útil para conservadores que contemplam intervenções diretas com produtos químicos em sítios e futuros debates científicos detalhados no campo de intervenções diretas para conservação do nosso patrimônio de arte rupestre.

2.0 Mineralogia do sítio

Antes que qualquer produto químico seja aplicado, é importante conhecer a composição mineralógica e geoquímica do sítio. Isto fornecerá informações pertinentes aos componentes geoquímicos presentes e informações complementares que são vitais para permitir a previsão de qualquer possível reação que possa ocorrer. Porque todos os sítios são únicos em termos de estrutura química, torna-se imperativo o estudo de cada sítio como uma base individual, mas com o aumento do conhecimento da utilização de produtos químicos nos sítios, algumas generalizações tornam-se possíveis. Desta forma pode-se assessorar a compreensão e a previsão da natureza, níveis e extensão que cada reação química ocorrerá, e esclarecer algumas especulações para suas origens.

A aplicação sofisticada de técnicas analíticas de raios X no campo da geoquímica tem fornecido informações pertinentes para sítios de arte rupestre que foram coletadas desde meados dos anos 80. Difração de raios X é uma ferramenta particularmente adequada porque permite que a mineralogia, assim como a composição química dos

componentes dos materiais seja estabelecida. Tem sido aplicada de uma forma mundial como base científica, com alguns resultados interessantes (Lorblanchet et al 1990, Hyman et al 1996, Clarke e North 1991).

Óxidos de ferro na forma de hematita e suas fases mineralógicas associadas representam uma grande parte dos pigmentos utilizados na arte rupestre. Minerais de base calcária, normalmente calcita ou dolomita figuram bem, embora hematita é largamente utilizada nas regiões de Kimberley do oeste da Austrália. Outros analistas têm reportado substâncias mais exóticas como singenita, jarosita, vedelita e vevelita. Estas ocorrem normalmente em menores quantidades, e provavelmente representam somente componentes minoritários ou produtos do intemperismo de pigmentos originais.

As análises mostram que Fe, Ca, Al, Mg e K são as espécies catiônicas dominantes nos pigmentos de arte rupestre.

Associados a esses existem uma grande variedade de espécies aniônicas que definem as suas características físicas tais como a reatividade e solubilidade.

Os minerais mais comuns existem como carbonatos (CO_3)²⁻, sulfatos (SO_4)²⁻ e óxidos O^{2-} com oxalatos (C_2O_4)²⁻, sendo estes últimos bem representados entre os conhecidos produtos de deterioração.

Em consequência, a gama de química que aqui foi revisada irá girar em torno dessas espécies iônicas.

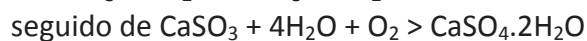
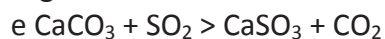
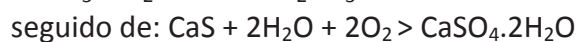
3.0 Deterioração natural do sítio

Uma vez que a geoquímica do sítio tenha sido estabelecida, os fatores que causam a sua deterioração devem ser determinados. Isto permite que algumas das reações químicas comuns sejam especificadas, fornecendo informações úteis para propósitos de prevenção

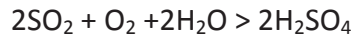
assim como o estabelecimento de níveis normais de deterioração de pigmentos. A deterioração química completa do sítio é um estudo científico extenso e complexo, e a literatura sobre química é repleta de estudos que relacionam muitas variáveis. O tempo e espaço não permitem uma revisão compreensiva deste assunto, então somente os dois mais importantes processos químicos, dissolução e reações diretas serão cobertos aqui. Estudos de intemperismo indicam que o principal processo envolve dissolução seletiva de espécies catiônicas. Este processo parece ser incrementado pela presença de ácidos orgânicos naturais que resultam do desgaste da vegetação ou como produtos decorrentes do crescimento de líquens. Muitos ácidos orgânicos são agentes sequestrantes, e são conhecidos por quebra de rochas através de lixiviamento de cátions em formas de complexos estáveis de organo-metálicos. Estudos de dissolução de cátions de feldspatos mostraram que cátions podem ser retirados de substratos de acordo com uma ordem que segue conjuntamente a capacidades seqüestrantes do ácido utilizado. Para reações em temperatura ambiente, a seqüência que foi encontrada é: Cítrico > Tartárico > EDTA > Oxálico > Salicílico > Malônico > O-Ftálico > Aspártico > Acético (Schalscha et al 1967, Huang e Kiang 1972, Chin e Mills 1991). Estas substâncias são significativamente menos reativas do que ácidos inorgânicos, mas dependendo da facilidade com que processos de intemperismo ocorrem, parecem suficientemente eficazes em baixas concentrações ou através de longos períodos. Estudos comparativos em laboratórios têm mostrado que o intemperismo natural (com ou sem a influência de ácidos orgânicos) pode ser duplicado

(Swoboda-Colberg e Drever 1993). Os resultados tendem a ser 200-400 vezes mais rápidos em condições controladas de laboratórios do que no ambiente natural. Acelerar a velocidade da deterioração é útil no sentido de permitir uma apreciação mais rápida e controlada de efeitos futuros que qualquer produto químico produzirá, sem ter que esperar anos por um resultado. Quando velocidades e modos de deterioração foram determinados, torna-se possível avaliar se alguma aplicação de produto químico produziu uma melhora ou uma deterioração. Para um produto ser classificado como útil, ele deveria causar uma diminuição da velocidade de deterioração, e preferentemente produzir nenhum efeito colateral, além daqueles normalmente observados. Certamente, se ele evita qualquer efeito colateral assim como a diminuição da velocidade de deterioração, então ele será de grande utilidade para propósitos de conservação. Existem inúmeros mecanismos químicos possíveis pelos quais um sítio pode passar, e estes são inteiramente dependentes das condições ambientais do momento. Possíveis mecanismos de reação para deterioração de produtos que são de interesse de conservadores de arte rupestre são mencionados aqui. Isto deve auxiliar a um entendimento de como melhor evitar as suas formações.

A formação natural de gesso proveniente da calcita pode ocorrer como uma reação de dois gases atmosféricos comuns através dos seguintes estágios (Clarke e North 1991):

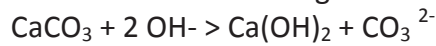


Uma terceira possibilidade existe, onde SO₂ não reage diretamente com a calcita, mas como um ácido diluído através dos seguintes mecanismos, começando pela lenta difusão do oxigênio atmosférico e SO₂ para formar H₂SO₄, através de séries complexas intermediárias



seguido de: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 > \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$

A hidratação do CaSO₄ promoverá a formação dos cristais de gesso mais comuns. Se condições básicas existem, vevelita e vedelita podem ser formados através do seguinte:



seguido $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

A formação de espécies exóticas como jarosita coloca maiores problemas.

Jarosita é formada pela oxidação de piritas (Gaines et al 1997), mas não parece ser muito estável, sendo facilmente convertida em goetita ou ferro-hidratado, em condições ambientais normais (Stoffregen 1993). A deterioração da goetita é acreditada ser:



Embora isto não seja necessariamente relacionado com a deterioração do sítio, é interessante notar que isto é possível para hematita ser gerada por outros pigmentos de ferro (goetita) em condições tropicais normais ou em condições de ambientes desérticos (Cook et al 1990). Isto pode ser explicado pelo equilíbrio:



Produtos de deterioração formados por reações são comumente precipitados sobre a superfície da rocha sob a forma de eflorescências salinas. Eles se dissolvem novamente na água do solo e da chuva, são redistribuídos em torno do sítio, muitas vezes precipitando-se nas superfícies da arte rupestre. Isto causa escurecimento

das pinturas, necessitando a remoção dos sais danosos para melhorar a visibilidade da arte rupestre, e para evitar maiores degenerações como resultado de uma reação direta entre o sal e o pigmento subjacente.

4.0 Agentes de limpeza

Agentes de limpeza podem ser usados em muitos sítios para melhorar a visibilidade da arte rupestre que se tornou obscura pela deterioração de produtos, ou que foram deliberadamente vandalizados com pinturas ou outras substâncias. O requisito para sua aplicação sobre o que são grandes áreas de superfícies artísticas significa que eles têm que ser extremamente seletivos nas suas ações, e não dissolver nenhum dos pigmentos naturais, nem o substrato da rocha. Métodos especiais de aplicação foram desenvolvidos para ajudar a prevenção da destruição manual nos casos onde a composição do sítio é instável ou extremamente frável. Isto envolve a aplicação de gels ou compressas que servem para minimizar o contato entre os agentes de limpeza e os pigmentos não afetados. Uma grande gama de agentes de limpeza orgânicos e inorgânicos foram desenvolvidos em resposta à variedade de substâncias que são necessárias a serem removidas. Amônia diluída tem sido utilizada para remoção de grafite de determinadas composições químicas em Niaux (Brunet et al 1995); solventes orgânicos para remoção de grafite pintados (Sale e Padgett 1995; Bednarick 1995); bases diluídas de sais de cálcio (Schwartzbaum 1985) e uma quantidade de produtos químicos para remoção de ferro e manchas de ferrugem (Finn e Hall 1995). A reatividade

química de alguns dos mais comuns agentes de limpeza é descrita abaixo:

4.1 AB57

AB57 é um agente de limpeza que foi projetado especificamente para remoção de incrustações de carbonato de cálcio de pinturas murais (Schwartzbaum 1985). Esta incrustação é o resultado da demorada lixiviação das argamassas dos murais. Devido ao seu grande sucesso, ele se foi aceito como um produto químico adequado para limpeza de arte rupestre e tem sido usado com sucesso no sul da França (Dangas 1995). AB57 consiste em uma solução de diluição de amônia e bicarbonato de sódio, que irá dissolver os carbonatos.

$$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + (\text{CO}_3)^{2-}$$

onde a remoção dos íons de carbonatos estarão presentes como carbonatos solúveis de que o carbonato de cálcio, então o equilíbrio é direcionado bem para a direita.

Porque AB57 é um agente de limpeza projetado para um propósito específico (ie remoção de incrustações de cálcio), ele não pode ser usado em outras circunstâncias. Danos irreparáveis poderiam ser causados se ele é aplicado sobre pinturas onde o pigmento principal usado é huntita ou calcita, já que quantidades de pigmentos poderiam facilmente ser removidos assim como a incrustação. Interferências com outras espécies de minerais carbonatadas também irão acontecer como resultado de uma transferência para uma reação de equilíbrio apropriada como a mencionada acima.

4.2 Água

Classificada como solvente universal devido a sua habilidade de dissolver muitos produtos químicos, os efeitos da água sobre os pigmentos da arte rupestre são muitas vezes negligenciados.

É freqüentemente usada a lavagem de superfícies artísticas para remoção de poeira e eflorescências salinas, no esforço de fazer os pigmentos e incisões mais visíveis para fotografia. O impacto da água pode ser significativo e também o distribuidor de muitos outros produtos químicos que podem ter sido usados no sítio. A água raramente reage com os pigmentos em termos de mudança das suas estruturas fundamentais, mas pode polarizar a estrutura molecular e levá-la a uma solução em alguns casos. A solubilidade dependerá da química do pigmento, mas algumas regras gerais podem ser aplicadas. Alterando o pH da água (pela adição de substâncias ácidas ou básicas) pode-se atingir a dissolução de minerais através de reações, criando solutos de uma composição química diferente do mineral original. Como estas reações são normalmente destrutivas para a superfície da rocha, ácidos e bases deveriam ser usados somente em raras situações. Hidróxido de sódio foi sugerido como agente de limpeza em situações onde o grafite é resistente pela remoção de solventes orgânicos normais (Loubser 1998). Deveria ser usado como último recurso, porque ele não dissolverá a pintura, mas reagirá com os ligantes químicos para causar a sua destruição. Aparte da possibilidade de deixar marcas irremovíveis ou resíduos, hidróxidos também reagem com muitas espécies minerais substituindo o mineral pelo hidróxido correspondente. A solução de calcita em hidróxido de sódio é conhecida por não causar a precipitação de hidróxido de cálcio (Love e Woronow 1991) como abaixo:

$$\text{CaCO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_3^{2-}$$

Uma grande variedade de diferentes reações, dependendo da composição do pigmento pode ocorrer quando em

contato com soluções básicas. Reações para criar espécies insolúveis de hidróxidos são mais comuns, e embora o material modificado não será removido pela dissolução, muda o seu caráter, enfraquecendo as ligações com o substrato, o que pode danificar o sítio. Velocidades de dissolução deveriam permanecer inalteradas, mas a deterioração física através da erosão aumentará, pois as pobres ligações dos hidróxidos que são precipitados podem facilmente escamar da superfície rochosa.

Em contraste, ácidos introduzirão H⁺ adicional na matriz dos pigmentos, deslocando cátions metálicos. Isto resultará numa reação vigorosa onde o cátion metálico combina-se com o ânion ácido para produzir um sal solúvel. Água e gases também podem ser liberados em algumas situações. Por exemplo:



A solubilidade do pigmento pode então ser interpretada de acordo com a química do sal produzido, mas pode geralmente ser esperado o seu aumento como um resultado da reação. Exceções ocorrerão como resultado de 'efeito comum do íon', causado onde o componente aniônico do ácido e do mineral é o mesmo. Por exemplo, o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), porque a dissolução é já saturada com íons de sulfato (SO_4). A solubilidade de qualquer substância química na água pode ser calculada através de valores experimentais de solubilidade de determinados produtos Kps (Companhia Química Rubber 1997). Enquanto tabelas estabelecem uma idéia de uma quantidade relativa de cada produto químico que pode ser dissolvido na água, elas têm uma limitação para aplicação com minerais que estão na natureza. A solubilidade real ou completa de um mineral pode diferenciar de produtos químicos análogos por

causa da presença e da natureza de impurezas inclusas na matriz do mineral.

A aplicação de compressas de água destilada em incrustações de cálcio no sítio Lower Pecos River (Mawk e Rowe 1998) resultou na dissolução de gesso, em preferência de vevelita e calcita. Em situações onde a incrustação é difícil de ser removida, outras substâncias, tais como agentes seqüestrantes, são comumente adicionadas à água para auxiliar a dissolução.

4.3 Agentes seqüestrantes (ou quelantes)

Agentes seqüestrantes são substâncias que removem cátions polivalentes das rochas e dos minerais. Eles aumentam significativamente a solubilidade de qualquer mineral ou óxido como resultado da formação de espécies iônicas complexas e estáveis. Um imenso número de agentes seqüestrantes é conhecido, mas somente o ácido diamino tetracético etileno (EDTA) parece ter feito um impacto na conservação arqueológica.

A adição do EDTA no AB57 melhorou a sua capacidade de remover crostas calcárias, que foram endurecidas como resultado da alteração de vevelita e vedelita.

Constantes de estabilidade K_{stab} são indicadores úteis para a habilidade de seqüestrar e formar complexos com cátions. Em geral, complexos serão mais estáveis e mais fáceis de serem formados, em casos onde a estabilidade constante é alta. Valores que são similares indicam que haverá competição nas espécies iônicas para formação de metais. Ca, Fe, Mn e Al produzirão complexos estáveis com EDTA.

O uso do EDTA é problemático, porque sua habilidade de formar complexos estáveis com a maioria dos cátions bi-, tri- e tetravalentes, o faz extremamente não seletivo na sua ação.

A aplicação de EDTA em pigmentos resultará na dissolução de espécies de Fe (II) e Al (III), em quantidades similares ao Ca (II) que são removidos, fazendo-o um dos mais destrutivos produtos químicos em uso corrente. Enquanto a eficiência da ação sequestrante do EDTA pode ser alterada por variações em soluções de pH, isto não irá necessariamente influenciar a sua seletividade e pode causar futuros danos, resultando em ataques ácidos ou básicos em pigmentos. A seletividade dos agentes seqüestrantes é primeiramente governada pelo tamanho do anel seqüestrante (Hancock 1992), com grandes moléculas sendo capazes de remover seletivamente espécies catiônicas grandes. Compostos macrocíclicos, tais como éteres de coroa e polifenóis são reconhecidos com agentes superiores de quelação para soluções de limpeza por causa das suas grandes seletividades e habilidades para dissolver metais iônicos em agentes não aquosos (Chartier 1991). Pesquisas futuras nesta área da química poderiam levar ao desenvolvimento de importantes e específicos agentes de limpeza. Outros agentes seqüestrantes foram usados como o ácido tioglicólico, ácido cítrico, tioglicolato de amônia, gluconato de sódio e citrato de tri-sódio (Finn e Hall 1995). É necessário enfatizar, contudo, que são usados somente para remover manchas de ferrugem deixadas após a remoção de antigos assentamentos de trilhos em Gariwerd. Vevelita, calcita, quartzo e hematita não foram seqüestrados num número significativo desses produtos químicos, embora tenham sido notadas precipitações sobre hematita e vevelita. Nenhuma indicação da natureza dessas precipitações foi estabelecida. Agentes redutores (tiosulfato de

sódio e de amônia, e hidrossulfito de sódio) não removeram nenhuma mancha de ferrugem, embora sejam agentes redutores poderosos, alterando Fe(III) na sua forma mais solúvel Fe(II). Isto sugere que a maior parte da ferrugem presente, como o íon bivalente e a redução para Fe (I), não iria então facilmente ocorrer. Eles não foram testados em hematita, que é a maioria do ferro trivalente como Fe₂O₃. A sua capacidade de trazer hematita em dissolução permanece desconhecida.

4.4 Solventes orgânicos

Uma variedade de solventes orgânicos desconhecidos, principalmente removedores de tinta, tem sido usada com bom efeito no projeto 'Painted Rock' (Sale e Padgett 1995), e na Sibéria (Bednarik 1995). Deve-se ter cuidado na sua aplicação porque eles têm a tendência de dissolver novamente a tinta (causando futura penetração na rocha), ou eles podem manchar ou clarear a superfície do trabalho de arte. Para minimizar a probabilidade de ocasionar manchas, eles são normalmente aplicados em compressas ou gels, tornando possível limitar e controlar o contato com os pigmentos superficiais. Manchas escuras são observadas nas regiões onde a pintura foi removida nos sítios da Sibéria. A origem dessa mancha escura não é esclarecida., mas acredita-se que é resultado da interação entre o substrato da rocha e um dos diluentes da pintura original (Bednarik 1995). Embora isto possa ser possível há pouca evidência para suportar a sugestão de que os diluentes tenham causado a mancha dissolvendo o mineral. A solubilidade mineral em solventes orgânicos não foi muito pesquisada e dentre os poucos

exemplos estudados, a maioria dos componentes alcalinos terrosos mostram ser menos solúveis em solventes orgânicos do que na água (Pingitore et al 1993; Stenger 1996). Análises mais minuciosas desta informação sugerem que a solubilidade diminuirá direta e proporcionalmente ao aumento da constante dielétrica do solvente (ϵ).

Constantes dielétricas podem ser consideradas uma expressão da habilidade do solvente em dissolver substâncias iônicas. Bons solventes normalmente têm alta polaridade, e conseqüentemente valores altos de ϵ . A extrapolação lógica é de que menos solventes polares são encontrados nos removedores de tinta ou como diluentes (benzeno, xileno, tolueno e cloreto de metil) serão incapazes de dissolver quantidades significativas de minerais. A adição de água ou outros solventes ao sistema não aumenta a solubilidade do material inorgânico (Mydlarz e Jones 1991; Chavione-Filho e Rausmussen 1993). Conseqüentemente, a solubilidade de um sistema de misturas de solventes continua a ser governada pelo valor de ϵ do sistema. O material inorgânico não será mais solúvel num sistema de misturas de solventes do que no componente do sistema que tem o maior valor de ϵ , mas a sua solubilidade será diretamente relacionada à concentração do componente dentro do sistema estudado.

Em conjunto com a sua falta de capacidade de aumentar a dissolução, solventes orgânicos são também aparentemente menos reativos diretamente com minerais, de uma forma destrutiva. No entanto, interações específicas de solventes têm sido observadas alterando a acidez da superfície e portanto a reatividade dos minerais,

tais como a goetita (Xue e Traina 1996), indicando que solventes orgânicos podem não ser tão 'inertes' como considerados previamente. Solventes orgânicos que têm base fenólica são também conhecidos por produzir reações redutivas com a superfície da hematita (Kung e McBride 1991). Impurezas dentro dos solventes orgânicos, assim como quantidades minúsculas de solventes podem ser absorvidas pela superfície do mineral, e isto pode ter resultado numa descaracterização do sítio. Acetona pode ser adsorvida na superfície da hematita, onde ela é transformada em óxido de mesitilo (Busca e Lorenzelli 1982), e tolueno é conhecido por polimerizar, quando em contato com motmorilonita. (Tipton e Gerdom 1992). Ambas substâncias contêm ligações duplas insaturadas, similares às conhecidas por causar descoloração em polímeros orgânicos. No entanto, não há nenhuma evidência consistente para suportar a sugestão que algum desses produtos químicos existiam na pintura original ou poderiam ter afetado o sítio desta forma. Sem saber a composição química da superfície do sítio da Sibéria ou dos pigmentos e pesquisas mais aprofundadas sobre a pintura, é impossível saber qual mecanismo de ação e a origem correta das manchas escuras. Por que as manchas parecem ser irreversíveis, o programa para remoção de grafite foi suspenso neste sítio e maiores informações estão por serem obtidas.

4.5 Alvejantes

Embora alguns fungicidas são comumente utilizados para remover líquens, agentes alvejantes têm sido usados para limpar a arte coberta por líquens no sítio de Ranch em Freemont,

Wyoming (Childers 1994). Enquanto líquens são efetivamente removidos sem danos físicos aparentes para a rocha, o substrato abaixo do líquen morto tem sido observado com uma coloração mais clara, depois de sua remoção. Dada esta evidência, o clamor de que 'líquens podem ser fácil e seguramente removidos de petroglifos sem qualquer dano' (depois do uso do alvejante Clorox) parece ser uma afirmação audaciosa. Uma mudança de cor do substrato da rocha é normalmente uma boa evidência de que algum tipo de reação química ou destruição física ocorreu. Clorox é uma solução de 5,25% de hipoclorito de sódio e 4% de cloreto de sódio em água, tendo um pH de 11,4 (Pingitore et al 1993). Tem mostrado alterar a química de cristais de aragonita, através de processos seletivos de reação com interstícios de impurezas de Fe, Mg, e Sr, sem afetar o cálcio cristalino. Isto pode ser explicado, porque a dissolução do carbonato de cálcio é inibida por soluções altamente básicas, enquanto que outras espécies iônicas não o são e podem reagir para formar rapidamente compostos solúveis (Love e Woronow 1991).

Este tipo de seleção reativa é teoricamente possível em qualquer superfície rochosa, particularmente onde acontecem defeitos nos cristais ou ligações fracas entre os minerais. A sugestão de que o Clorox possa ter removido parte da rocha, assim causando uma coloração mais clara (Tratebas e Chapman 1996), poderia ser perfeitamente válida a luz desta evidência. Contatos mais longos do encharcamento dos líquens com o alvejante podem ser responsáveis pela observação de que a descoloração ocorreu somente onde os organismos

permaneceram e não em áreas onde o alvejante foi apenas pulverizado. Estudos microscópicos de áreas afetadas são necessários para assegurar se a descoloração é resultado de uma reação seletiva dos fragmentos dos minerais, ou de uma destruição física causada quando pedaços da rocha que foram enraizados pelos líquens caíram com eles.

4.6 Detergentes

Os efeitos dos detergentes são talvez os menos estudados de todos os agentes de limpeza. Eles têm excelente adequação a obras históricas e artísticas, onde os pigmentos são ligados e protegidos por alguma forma de barreira de consolidação, mas os seus efeitos em ligações fracas de pigmentos de arte rupestre ainda devem ser estabelecidos. O importante é que eles são não-iônicos (Lambert 1987), de forma a prevenir quaisquer reações com minerais potencialmente solúveis.

Detergentes do tipo Lissapol Nã têm sido usados em sítios de arte rupestre sem nenhuma evidência de efeito danoso, mas ainda requerem estudos vigorosos. Alconoxá é conhecido por aumentar a solubilidade da calcita (Love e Woronow 1991), presumivelmente como resultado de sua composição rica em fosfato, ou propriedades de diminuir a tensão superficial. Enquanto é possível que fosfatos solúveis possam ser formados nas superfícies de metais, se concentrações de fosfatos são suficientemente altas nos detergentes, não podem ser feitos comentários posteriores até que maiores informações estejam disponíveis.