

O uso errado dos solventes

Reflexões sobre a utilização segura de solventes na limpeza das superfícies pintadas e decoradas

Alan Phenix

<http://www.buildingconservation.com/articles/solvent/solvent.htm>



Uma limpeza de sucesso depende da regra em que o método X só consegue remover o material A (bem como uma camada prejudicial, de sujidade ou de outro material).

No caso presente, a análise científica dos materiais decorativos possibilitou ao conservador identificar o solvente orgânico que, mais provavelmente, consegue dissolver a camada de verniz e que, menos provavelmente, dissolve a camada de pintura subjacente. A limpeza foi feita cuidadosamente, usando-se cotonetes embebidas numa mistura de solventes rigorosamente seleccionada, para se garantir que o risco de se danificar o objecto seria negligenciável.

As superfícies pintadas e decoradas podem adquirir uma larga variedade de depósitos ou de revestimentos durante o seu tempo de vida, todos eles podendo ser considerados como ameaçadores para a respectiva integridade estética, histórica ou física e, por essa razão, podem exigir remoção. Estes depósitos ou revestimentos variam enormemente no que respeita à sua natureza química e física, indo desde uma simples poeira superficial até camadas de tinta e de verniz. Uma limpeza química de sucesso baseia-se na identificação do agente de limpeza que altera as propriedades do revestimento sem afectar o material subjacente, para que esse revestimento possa ser removido com um mínimo de risco para a integridade do original. O princípio da remoção de revestimentos por esta forma – pela ‘selectividade química’, como é conhecido – está actualmente a encontrar uma crescente aplicação na limpeza de obras de arte e de decoração fina.

Qualquer limpeza é um exercício sobre a análise de risco / benefício. Mesmo com o mais suave agente de limpeza, tal como a água destilada, existe sempre algum risco de se danificar o objecto. O nível desse risco vai depender muito das especificidades de cada situação : claramente, quanto mais aproximadas forem as propriedades do material original e do material não original, maior será o risco. Em linhas gerais, o objectivo do conservador é ser capaz de revelar os materiais ou superfícies originais, na respectiva melhor condição possível, ao mesmo tempo que consegue minimizar os riscos associados (não só para a integridade do objecto mas também para a saúde do conservador), idealmente, até a um ponto em que sejam negligenciáveis. Uma boa prática na limpeza depende, portanto, de uma avaliação do risco e de uma abordagem estruturada e progressiva à experimentação e à selecção de agentes de limpeza e de estratégias de limpeza, bem como uma cuidadosa documentação do trabalho realizado.

SOLVENTES, SOLUTOS, SOLUÇÕES E SOLUBILIDADE

Define-se muito simplesmente uma solução como sendo uma mistura homogénea de átomos, moléculas ou iões de um material com os de outro. Consequentemente, a solubilidade é a capacidade que um sólido, líquido ou gás (o soluto) tem de ser dispersado a um nível molecular no meio de outra substância (o solvente). Este fenómeno pode acontecer com tipos muito diferentes de substâncias : a água, por exemplo, consegue dissolver quer um sólido iónico cristalino vulgar como o sal (cloreto de sódio), quer um polímero orgânico complexo, a gelatina.

Podem ser identificadas três classes principais de agentes de limpeza : os solventes orgânicos neutros, os solventes orgânicos reactivos e as formulações de limpeza com base aquosa. Só as primeiras destas três classes são verdadeiros solventes com relevância no contexto deste artigo, já que as duas outras categorias dependem das suas propriedades para terem uma acção de limpeza.

Solventes orgânicos neutros : Um solvente ‘verdadeiro’ não provoca, durante o processo de dispersão das partículas fundamentais do soluto, qualquer alteração na química essencial dessa substância : em vez disso, ele actua a um nível secundário, quebrando as ligações entre os átomos, iões ou moléculas e não no interior destes. Consequentemente, se esse solvente vier a evaporar, essa substância vai permanecer essencialmente inalterada. Este é um factor importante que joga a favor do uso de solventes voláteis (solventes que evaporam). Os agentes de limpeza não voláteis têm que ser activamente removidos das superfícies originais, habitualmente por diluição.

Solventes orgânicos reactivos : Ao contrário de um solvente ‘verdadeiro’, estes agentes de limpeza combinam a sua acção solvente com uma reacção química, alterando a natureza do material. Entre eles incluem-se ácidos tais como o ácido acético e, mais vulgarmente, bases tais como a trietanolamina. Os solventes orgânicos reactivos estão entre os mais poderosos agentes de limpeza, sendo frequentemente usados para vencerem e solubilizarem as tintas oleosas e oleo-resinosas antigas.

Formulações de limpeza com base aquosa : Podem-se potenciar as propriedades da água para se abordar uma grande variedade de revestimentos ou de depósitos superficiais – e, em certos casos, obrigá-la a ser notavelmente selectiva – com adições de qualquer um dos seguintes tipos de substâncias : ácidos e alcalis, amortecedores de pH, sabões ou detergentes, sais solúveis, agentes queladores ou sequestrantes, enzimas e algumas outras mais. Muitas destas substâncias não são voláteis e têm que ser cuidadosamente removidas para se evitar qualquer possibilidade de efeitos a longo prazo sobre o material original.

TIPOS DE REVESTIMENTOS

Sujidade superficial : As camadas de sujidade adquiridas por um artefacto podem ser uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos incluindo substâncias em partícula e amorfas que variam conforme a história do objecto e do seu ambiente circundante. Os depósitos podem aderir fortemente às superfícies decoradas e, em certas circunstâncias, podem mesmo ser absorvidas no interior do corpo do revestimento. Os métodos de remoção mais eficazes envolvem habitualmente o uso da água, pelas suas variadas propriedades de solubilidade e de dispersão, para lavarem suavemente a sujidade da superfície. No entanto, são ocasionalmente usados solventes orgânicos, habitualmente em situações onde a água não possa ser tolerada. Eles são muito eficazes sempre que a sujidade tenha um carácter fortemente gorduroso ou oleoso.

Os revestimentos decorativos pertencem a duas categorias : aqueles que são aplicados como uma solução e que secam simplesmente por perda do solvente, e aqueles que secam e endurecem por alteração química.

Revestimentos decorativos que secam por evaporação do solvente

Os que secam simplesmente por perda do respectivo solvente incluem os vernizes resinosos naturais como o mastique (dissolvido em aguarrás), os polimentos de cera de abelhas (em '*white spirits*') e a clara de ovo (em água). Desde que, uma vez seco, o material sólido não sofra nenhuma alteração química significativa, pode-se esperar que este tipo de revestimentos também sejam removidos com o mesmo solvente. No entanto, a oxidação do revestimento pode implicar que seja necessário um tipo de solvente diferente.

Revestimentos decorativos que secam por alteração química

O segundo tipo de revestimentos decorativos pode ser descrito como 'convertível', significando isto que ele é alterado quimicamente durante o processo de secagem e endurecimento. Habitualmente, isso envolve a 'polimerização' (na qual pequenas moléculas à base de carbono, ou 'monómeros', se ligam entre si para formarem moléculas maiores em forma de cadeia, as quais constituem os 'polímeros') ou a ligação entrecruzada (na qual as moléculas poliméricas solúveis formam moléculas poliméricas ainda maiores e mais complexas). As tintas de óleo e os vernizes de óleo / resina são exemplos típicos deste tipo de revestimentos. Estes podem incluir solventes que actuam diminuindo-lhes a 'espessura' para facilitarem a sua aplicação, mas esses solventes evaporam rapidamente e o processo de endurecimento (por vezes chamado de 'cura') prossegue por polimerização oxidativa. Exemplos mais modernos destes são as tintas alquídicas e os vernizes de poliuretanos. É muito frequente que estes revestimentos, depois de secos, não sejam solúveis nos solventes orgânicos, muito simplesmente por causa do tamanho das moléculas que são criadas. No entanto, eles podem ser afectados por um solvente que faça com que deixem de aderir ao substrato, podendo, então, ser removidos.

É importante fazer-se uma distinção entre a possibilidade de remoção de um revestimento e a sua solubilidade – na verdade, muitos revestimentos e depósitos podem não ser verdadeiramente solúveis.

Diversos outros processos podem combinar adicionalmente o emprego de um agente líquido para alterar as propriedades de uma ou mais camadas indesejadas, até ao limite em que estas possam ser separadas das camadas que lhes ficam por baixo.

A maior parte dos materiais orgânicos que constituem as camadas de tinta e de decoração superficial não são substâncias puras e homogêneas, já que, habitualmente, contêm moléculas de diferentes tipos e dimensões. As tintas feitas a partir de óleos secantes ou de têmpera de ovo são exemplos típicos : para qualquer dado solvente, alguns dos seus componentes (incluindo os constituintes originais e quaisquer produtos da sua degradação) podem ser solúveis e outros, geralmente redes poliméricas entrecruzadas, vão ser insolúveis.

Apesar de esses materiais poderem não ser solúveis, de acordo com o verdadeiro significado da palavra, ainda assim os solventes podem-nos afectar. Os solventes podem proporcionar a remoção dos componentes solúveis, um processo que se tem vindo a chamar de 'sangrar' ¹. Este processo pode conduzir à degradação física das películas de tinta, mas a sua ocorrência durante a limpeza das películas de tinta antigas ainda está largamente indocumentada.

Os materiais poliméricos entrecruzados, tais como as tintas de óleos secantes, podem ficar impedidas de se dissolverem nos solventes orgânicos pelo tamanho e pela imobilidade das suas moléculas. No entanto, eles ainda podem absorver moléculas solventes, ficando mais brandos e fracos durante o processo, formando um 'gel'. O enfraquecimento por gelificação pode ser tal que a ligação do pigmento seja fortemente reduzida até um ponto em que este possa ser facilmente removido por acção mecânica. Este fenómeno explica que, mesmo as mais fortes sobre-pinturas a óleo, conseguem ser removidas por solventes neutros, e, muito importante, explica como as tintas originais são vulneráveis aos danos provocados pelos solventes.

Os solventes não são, no entanto, particularmente específicos na sua acção. Eles vão ter algum efeito, ainda que possivelmente muito ligeiro, sobre virtualmente todos os materiais orgânicos com que contactem; mas a magnitude desse efeito vai depender, essencialmente, da semelhança química do solvente e do soluto, assim como da duração do contacto mútuo. Conseguir-se a selectividade na limpeza com solventes depende, habitualmente, de uma combinação de refinados ensaios empíricos com observação, bem como de uma informada aplicação da teoria dos solventes.

EXPLICAÇÃO E PREVISÃO DA SOLUBILIDADE : PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

A frase 'o semelhante dissolve o seu semelhante' ajuda a explicar porque é que se consegue misturar água com etanol, e não água com óleo. No entanto, se quisermos definir mais rigorosamente o comportamento solvente, temos que considerar os tipos de ligação química que operam no interior das moléculas orgânicas, assim como é que estes influenciam as forças existentes entre uma molécula e a sua vizinha.

Por essa razão, fazemos uma distinção entre as forças de ligação primárias nos compostos orgânicos (ligações covalentes fortes que ligam os átomos formando as moléculas) e as mais fracas e secundárias forças que atraem as moléculas entre si. Estas últimas forças são grandemente responsáveis pela coesão da substância, pelo seu estado e pelas suas propriedades físicas, e, mais importante do que isso, pela sua solubilidade.

Para que uma substância sólida se dissolva num líquido, devem ser vencidas as forças intermoleculares soluto / soluto, para serem substituídas por interacções soluto / solvente. É isto o que,

¹ 'Leaching', no original, de 'leach', sangessuga.

mais provavelmente, acontece quando o equilíbrio das forças intermoleculares no solvente é similar ao do soluto. É cómodo dividirem-se as forças intermoleculares em três tipos principais : Forças de dispersão, Forças polares e Ligação hidrogénio. Usam-se habitualmente estas classificações em muitos dos sistemas de modelos para se especificar o comportamento da solubilidade.

Deve-se sublinhar que muitos sistemas para a descrição das propriedades de solubilidade (incluindo os parâmetros de solubilidade Teas, abaixo descrito) fazem simplificações críticas no tratamento da ligação hidrogénio, que é a mais forte das forças intermoleculares secundárias. Isto pode limitar a respectiva fiabilidade.

Um determinado líquido pode ser um solvente forte para um soluto que tenha um equilíbrio semelhante de forças intermoleculares e, da mesma forma, pode ser um solvente fraco para materiais com um equilíbrio de forças bastante diferente. As palavras 'forte' e 'fraco' devem ser usadas com precaução, quando se referem a solventes, já que são propriedades relativas, não absolutas : elas só têm significado se for especificado o soluto. O etanol é um solvente forte para o verniz, mas um solvente fraco para a cera de abelhas.

Os sistemas para a visualização do comportamento da solubilidade dos materiais demonstraram serem auxiliares úteis para o conservador na selecção dos solventes para limpeza e no estabelecimento de uma hierarquia do poder solvente dos diferentes materiais. As características de solubilidade dos solventes e dos solutos podem ser definidas numericamente pelos parâmetros de solubilidade.

O SISTEMA TEAS DE PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE FRACCIONADA

Mesmo não sendo isento de limitações práticas e teóricas, o sistema mais largamente usado pelos conservadores é o sistema de parâmetros de solubilidade fraccionada de J P Teas. Aos solventes individuais são atribuídos três números F_d , F_p e F_h de acordo com a relativa robustez das respectivas forças de dispersão, polar e de hidrogénio. Estes números podem ser dispostos num diagrama triangular, conforme a Figura 1 que é mostrada em seguida, para apresentar famílias de solventes que têm propriedades similares. Espera-se que os solventes situados perto de outros no diagrama tenham propriedades solventes semelhantes e consigam ser misturados. Os solventes hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos ocupam o canto inferior direito do diagrama. Eles têm muito baixas contribuições das forças polar e de ligação hidrogénio, e são habitualmente chamados de não-polares. Eles também são chamados de hidrófugos (repelentes de água) e lipófilos (atraentes de gorduras). Por contraste, os solventes contendo oxigénio, tais como a acetona e o etanol, têm uma elevada contribuição de dois tipos de forças polares, pelo que são chamados de solventes polares. A água é o mais polar dos solventes. Os solventes mais polares também são hidrófilos (apreciadores de água).

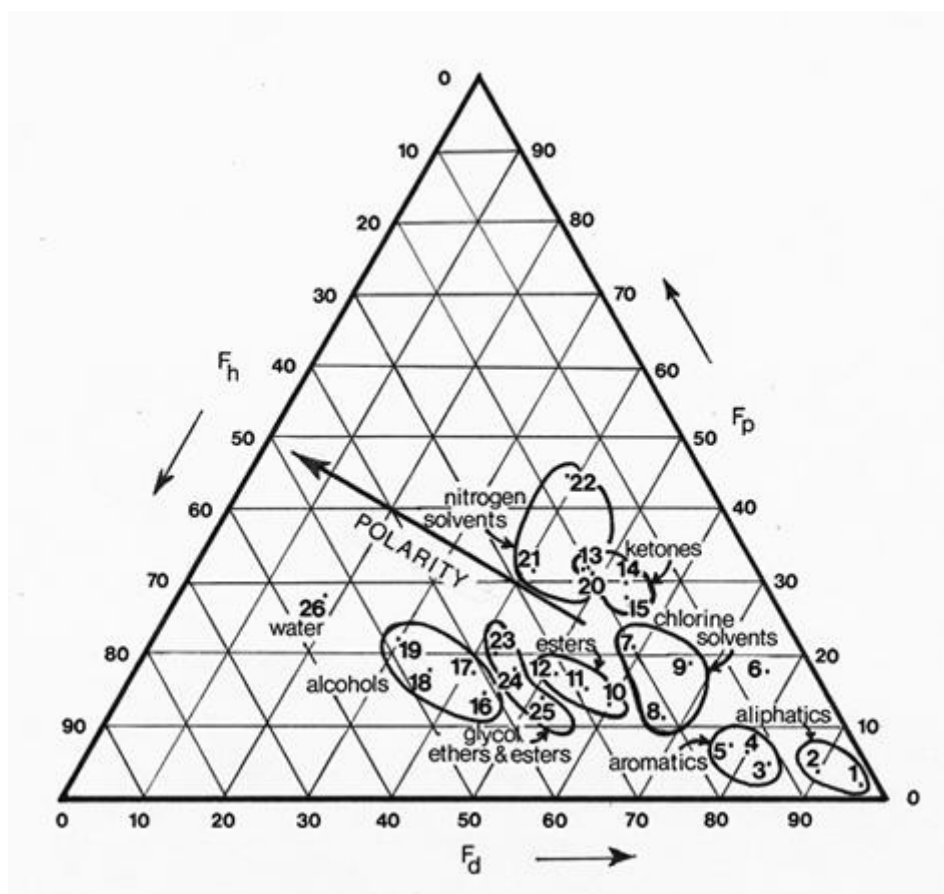


Figura 1 – Diagrama da solubilidade fracionada de Teas mostrando os parâmetros de solubilidade dos solventes e famílias de solventes vulgares com propriedades semelhantes.

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1 Hexano | 14 Butanona (metano-etil-cetona) |
| 2 White spirits | 15 Ciclohexanona |
| 3 Xileno | 16 Butan-1-ol (n-butanol) |
| 4 Tolueno (metilbenzeno) | 17 Propan-1-ol (álcool iso-propílico) |
| 5 Benzeno | 18 Etanol (álcool etílico) |
| 6 Espíritos de aguarrás | 19 Matanol (álcool metílico) |
| 7 Diclorometano (cloreto de metileno) | 20 N-metil-pirrolidona |
| 8 Tricloetano (clorofórmio) | 21 Dimetil-formamida |
| 9 1,2, dicloroetano | 22 Acetonitril |
| 10 Acetato n-butílico | 23 2-etoxi-etinil (celosolve) |
| 11 Acetato propílico | 24 2-butoxi-etanol (colosolve butílico) |
| 12 Acetato etílico | 25 Acetato colosolve |
| 13 Acetona (propanona) | 26 Água |

Como a força de um solvente sobre um determinado soluto depende da similaridade entre as propriedades de ambos, é possível dosear-se o efeito de um qualquer solvente sobre o soluto, pela experimentação do material, com o objectivo de ser ver se ele é dissolvido numa gama larga de solventes situados em diferentes posições do diagrama de Teas. A isso pode-se dar o nome de região de solubilidade para esse material. Os solventes e as misturas de solventes cujos parâmetros ficam dentro dessa região devem-se revelar eficazes para aquele material. Na figura 2 mostram-se as regiões de solubilidade para a cera de abelhas fresca e para o verniz de resina.

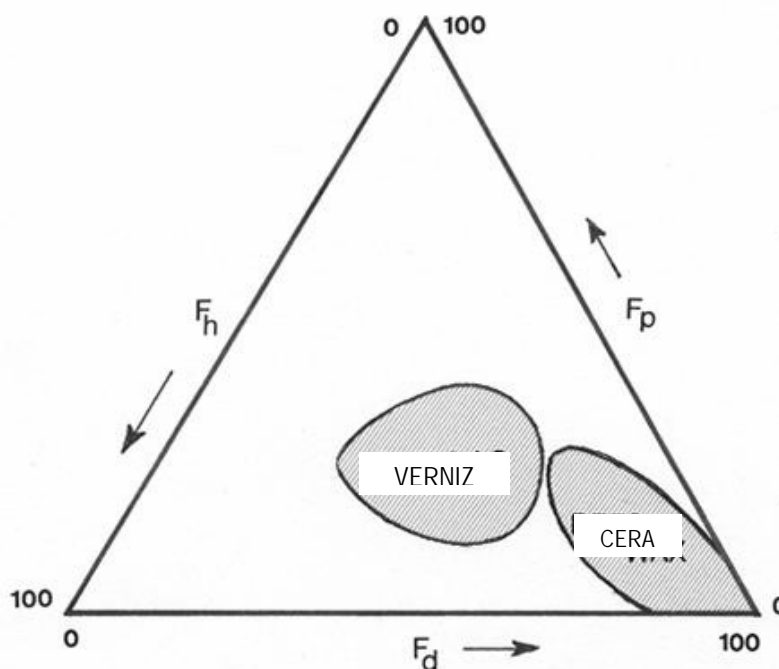


Figura 2 – Diagrama de solubilidade fraccionada de Teas mostrando as regiões de solubilidade geral para o verniz e para a cera de abelhas.

Conforme as regiões de solubilidade dos materiais se vão alterando com a idade, principalmente através da oxidação, habitualmente eles vão-se tornando polares. Esta alteração pode estar acompanhada por uma diminuição da solubilidade global, através da formação de matéria polimérica insolúvel. Esta alteração da solubilidade, que ocorre com a idade, está ilustrada na Figura 3 para o mastique de resina natural. O mastique é, inicialmente, solúvel no solvente hidrocarbonetado xileno mas, num prazo relativamente curto (menos de trinta anos), deixa de ser solúvel em xileno e necessita de solventes mais polares para ser removido.

A implicação de tais alterações na limpeza com solventes também vem indicada nessa figura. Deve-se realçar que, na actualidade, o nosso conhecimento sobre as características de dispersão da tinta antiga e das tintas com outros ligantes é virtualmente inexistente, e que esta área necessita de muito estudo científico. Além disso, a situação real é muito mais complicada do que essa figura apresenta. A experiência prática sugere que as películas de tinta de óleo podem ter uma região de dispersão muito mais ampla do que a indicada na Figura 3, e, conforme a tinta envelhece, também podemos esperar uma mudança para solventes de maior polaridade, pela mesma razão pela qual isso acontece com o mastique.

A Figura 3 também clarifica uma noção vulgar sobre os solventes que está errada : a ideia de que o poder solvente de um líquido pode ser reduzido por diluição, tal como a força de um ácido pode ser reduzida pela adição de água. Isto é, frequentemente, afirmado em práticas de limpeza onde um solvente, aparentemente inactivo, como o *white spirit* é usado como 'travão' ou 'reductor' para diminuir ou diluir um solvente activo, como a acetona ou o etanol. Deve-se afirmar muito claramente que a ideia de diluição do poder solvente é uma concepção errada e, potencialmente, muito perigosa. Em consequência da natureza relativa do poder solvente, misturarem-se solventes desta forma não diminui necessariamente a força do solvente. Pelo contrário, na realidade, até se pode aumentar o seu efeito sobre certos materiais. Por exemplo, a tinta de óleo é mais fortemente afectada por uma mistura a 50:50 de etanol com *white spirit* do que por qualquer destes dois solventes em estado puro. Esta propriedade pode ser muito útil para o

melhoramento da capacidade de remoção das sobre-pinturas antigas a óleo, mas também pode expor a pintura original a óleo a riscos desnecessários. A Figura 3 mostra a posição do parâmetro de solubilidade de uma mistura de etanol com *white spirit* a 50:50. O seu efeito reforçado sobre as tintas de óleo torna-se imediatamente óbvio.

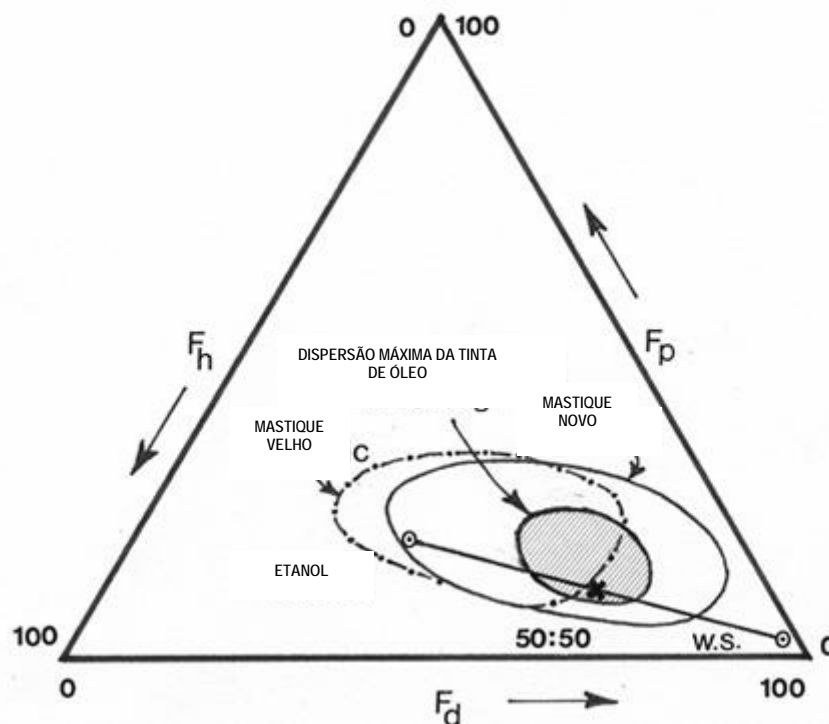


Figura 3 – Diagrama de solubilidade fraccionada de Teas mostrando a alteração da região de solubilidade do masticue em consequência da sua idade, a área de dispersão máxima da tinta de óleo nova e a posição do parâmetro de solubilidade de uma mistura de 50:50 de etanol com *white spirit*.

A Carta de Teas talvez seja mais útil aos conservadores se for usada assim, para prever o poder das misturas de solventes. Uma prática vulgar na remoção de vernizes de resinas naturais (a situação mostrada na Figura 2) envolve um progressivo aumento da polaridade do solvente pela adição de, digamos, etanol a um solvente não-polar tal como o *white spirit*. Essencialmente, este método explora a fronteira da região de solubilidade das resinas no lado não-polar e pode auxiliar o conservador na selecção de solventes alternativos, por exemplo, onde isso for necessário por razões de segurança. Um exemplo vulgar são os solventes aromáticos (tolueno, xileno, etc.) que podem, frequentemente, ser substituídos por misturas de diluentes mais seguros (tipicamente acetona e *white spirit*) em proporções determinadas por cálculo.

Apesar de a Carta de Teas ter as suas limitações, ela cumpre uma função útil como mapa de comportamento da solubilidade, através do qual o conservador pode navegar numa rota de limpeza segura. Criticamente, no entanto, ela não consegue proporcionar nenhuma visão sobre a velocidade a que as coisas vão acontecer, pelo que, para isso, o conservador deve basear-se noutras informações e numa observação rigorosa. Além disso, ela só é aplicável aos solventes neutros e não proporciona directamente qualquer informação sobre a resposta das substâncias, em termos de solubilidade, às condições ácida e alcalina.

LEITURAS ADICIONAIS

Moncrieff, A. and Weaver, G; *Science for Conservators Book 2: Cleaning*. Conservation Unit / Routledge 1987

Torraca, G; *Solubility and solvents for conservation problems*. ICCROM, Rome 1978

Hedley, G; *Solubility parameters and varnish removal: a survey*. The Conservator N.º 4 (1980) 12-18

Horie, V; *Materials for Conservation*. Butterworth-Heinemann 1987

Ruhemann, H ; *The Cleaning of Paintings*, Faber and Faber 1968

Feller, R. L, Stolow, N. and Jones E. H; *On picture varnishes and their solvents*. National Gallery of Art, Washington, 1985

Michalski, S; *A physical model of varnish removal from oil paint*. Preprints to International Institute for Conservation Congress, Brussels 1990, 85-92

Podem ser obtidas Notas Informativas sobre os solventes hidrocarbonetados e químicos da Shell na *Shell Chemicals (UK) Ltd.*, Heronbridge House, Chester Business Park, Chester CH4 9QA

AUTOR

ALAN PHENIX é leitor sobre Conservação de Pintura em Cavalete no *Courtauld Institute of Art*, Universidade de Londres. Estudou e trabalhou como conservador de pintura depois de uma primeira licenciatura em Química e Química das Cores. Os seus ensinamentos e pesquisas estão dirigidos para a aplicação da ciência e da tecnologia à conservação, ao restauro e ao exame das obras de arte.