

Publicaciones

Centro Nacional de Conservación y Restauración
D I B A M

LOS SOLVENTES

Liliane Masschelein- Kleiner

Santiago de Chile 2004



CHILE



LOS SOLVENTES

Liliane Masschelein- Kleiner

Santiago de Chile 2004



CHILE

Título original:

Les solvants

Liliane Masschelein-Kleiner

© Derechos reservados para la edición en español, 2004
por Dirección de Bibliotecas Archivos y Museos,
Centro Nacional de Conservación y Restauración

Traducción

Alejandra Castro Concha

Revisión Técnica

Federico Eisner Sagües

Propiedad Intelectual N° 138.776

ISBN: 956-244-166-0

<u>Índice</u>	Página
Introducción	5
Capítulo 1: Propiedades físicas y químicas	6
I Migración de los solventes	7
1.- Gravedad, hidrostática, hidrodinámica	7
a- Vasos comunicantes	8
b- Sifones	8
2.- Viscosidad	9
3.- Escurremientos laminares y turbulentos	11
4.- Interacciones en la superficie	12
a- Tensión superficial	12
b- Mojado	14
c- Estructura de la interface – sustancias tensoactivas	14
d- Presión al interior de la gota – capilaridad	16
e- Adsorción de los gases y vapores, de los líquidos, por los sólidos – Progresión en los cuerpos porosos	21
5.- Difusión	22
a- Principio	22
b- Diálisis	23
c- Osmosis	24
II Evaporación	25
1.- Presión o tensión de vapor saturante	25
2.- Ebullición	25
3.- Calor latente	27
4.- Conductibilidad	30
5.- Descripción de la evaporación	31
6.- Medición de la evaporación y de la retención de los solventes en las pinturas	35

III Disolución	38
1.- Introducción y definiciones, soluciones, dispersiones coloidales, gel, coacervación, soles	38
2.- Referencias de termodinámica	39
a- Primer principio: Conservación de la energía	39
b- Segundo principio: Entropía	40
c- Parámetro de solubilidad	42
d- Triángulo de solubilidad	42
3.- Interacciones específicas	49
a- Atracciones o repulsiones eléctricas entre iones	49
b- Atracciones y repulsiones entre moléculas dipolares	52
c- Interacciones entre moléculas polares y no polares	53
d- Interacciones entre moléculas no polares	53
e- Enlaces de hidrógeno	56
f- Intercambio de electrones	57
Capítulo 2: Descripciones de los principales solventes utilizados en conservación	59
1- Hidrocarburos saturados	60
2- Hidrocarburos no saturados	63
3- Hidrocarburos aromáticos	65
4- Hidrocarburos halógenos	67
5.a- Alcoholes	70
5.b-Glicoles – polioles	76
6- Éteres	80
7- Cetonas	84
8- Esteres	89
9- Ácidos carboxílicos	92
10- Aminas	98
11- Amidas carboxílicas	103
12- Nitrilos	110
13- derivados Nitro -	112
14- Compuestos de Azufre	115

Capítulo 3 : Aplicaciones	119
I Criterios de selección de los solventes	119
1- El objeto de arte	119
2- El operador	119
3- El objetivo	119
II Clasificación de los solventes	122
1- Poder de penetración y retención	122
2- Interacciones específicas	124
3- Utilización práctica	126
III Ejemplos	130
1- Eliminación de suciedad	130
a- Pintura	130
b- Escultura	131
c- Pintura mural, papeles pintados y cueros	132
d- Materiales pétreos	132
2- Eliminación de barnices	133
a- Pinturas	133
b- Esculturas	134
3- Remoción de repintes	135
a- Pinturas	136
b- Esculturas	137
4- Varios	137
a- Manchas de betún	137
b- Manchas de ácido sulfúrico	138
c- Manchas de cola	138
Bibliografía	139

INTRODUCCIÓN

En muchas partes del mundo, los restauradores están abandonando los solventes tradicionales para reemplazarlos por nuevos, los cuales son mezclados con un empirismo poco confiable.

La utilización de los solventes en conservación exige gran cuidado, tomando en cuenta no sólo los efectos inmediatos y visibles sino también los efectos a largo plazo y mas difícilmente controlables, que estos pueden tener en las obras.

Contrariamente a lo que podría creerse, no es simple explicar lo que ocurre cuando se frota un hisopo embebido de algún solvente sobre la superficie de un cuadro.

Los fenómenos físicos y químicos que ocurren son muy complejos.

En la limpieza de un objeto de arte (pintura, escultura o textil) intervienen criterios de orden estético que no serán desarrollados a continuación.

El objetivo de este estudio es hacer que la operación de limpieza ya determinada para la conservación de la obra en su integridad estética y material, siempre delicada además de peligrosa, pueda ser lo más controlada posible.

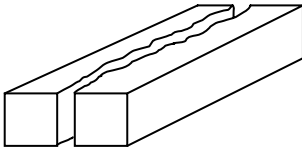
CAPITULO 1

Propiedades físicas y químicas

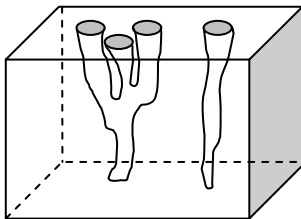
Aunque en el curso de una limpieza nunca se debe perder de vista que lo que estamos tratando es una obra de arte, para describir las propiedades físicas y químicas de los solventes, generalizaremos a la mayoría de los materiales constitutivos como cuerpos porosos.

Los diferentes tipos de poros son clasificados en dos grandes categorías (1):

1 - Las fisuras y fracturas: Que se caracterizan por el hecho de que dos de sus dimensiones son muy grandes con respecto a la tercera.



2 - Los poros: Que tienen una dimensión mas grande que las dos otras.



Como sea el orificio, existe la posibilidad de dar cabida a fenómenos de capilaridad (ver más adelante).

Si depositamos una gota de solvente en la superficie de un cuerpo poroso, por ejemplo una pintura y observamos al microscopio, constataremos que:

- 1- Una parte de la gota desaparece en el poro o fisura.
- 2- Otra parte se evapora más o menos rápidamente.
- 3- Otra parte puede ejercer una acción disolvente.

En el caso de un barniz, se produce una hinchazón y luego migración de material solubilizado. El solvente se evapora y forma una aureola.

Seguiremos en detalle estos tres pasos:

I.- Migración de los solventes

1.- Gravedad, hidrostática, hidrodinámica (2)

Los líquidos están constituidos por moléculas distantes las unas de las otras en alrededor de 10^{-10} m. Esta distancia corresponde a interacciones no despreciables que les permiten rodar las unas sobre las otras permaneciendo prisioneras del conjunto.

Es por esta razón que los líquidos adoptan la forma de los recipientes que los contiene.

Esta distancia de 10^{-10} m es suficientemente pequeña para que sea difícil comprimir aún más estas moléculas entre si. Los líquidos son prácticamente incompresibles. Esto explica el fenómeno de Pascal:

“Toda presión ejercida en la superficie de un fluido se transmite integralmente en todos los sentidos”.

De esta forma, la presión ejercida en la superficie de una pintura por un hisopo será transmitida en todos los sentidos por el solvente, lo que puede eventualmente provocar levantamientos a distancia.

Por esta razón:

La consolidación de craquelados y levantamientos debe realizarse antes de la limpieza.

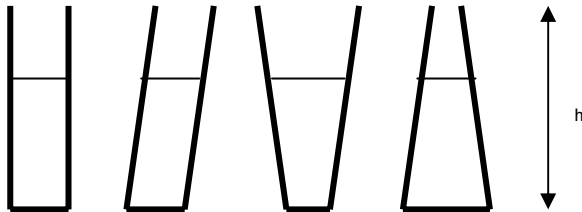
El fondo de una craqueladura llena de solvente sufre una presión (P) que es proporcional a la altura de la columna del líquido:

$$P = h \times \rho \times g$$

P = Presión, h = Altura, ρ = Masa volumétrica del líquido, g = Modulo del vector del campo de gravedad terrestre.

Esta presión depende sólo de la altura y no de la forma de la columna, es decir de la craqueladura. Sin embargo, la fuerza (F) ejercida sobre el fondo es igual al peso (p) de la columna de líquido que lo llena, lo que quiere decir que la superficie del fondo influye (s).

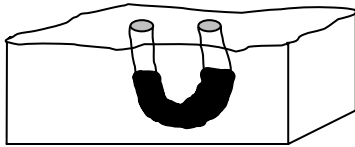
$$F = p \times s$$



Esta presión es generalmente muy débil y no significativa para la pintura, pero rige ciertos movimientos de los solventes:

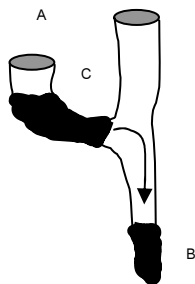
a- Vasos comunicantes:

Cuando las craqueladuras se comunican, los solventes pasan de una a otra de forma que se igualen los niveles y las presiones en los diferentes canales.



b- Sifones:

Las cavidades ubicadas en capas profundas, pueden llenarse de solvente gracias al establecimiento de sifones.



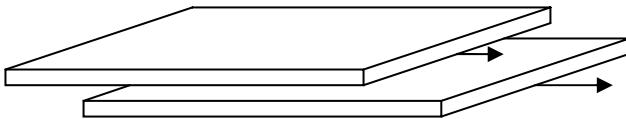
En el momento en que el conducto C (que puede ser una craqueladura) es llenado de líquido, se produce una transferencia de líquido de A a B, mientras el nivel de A sea superior al nivel de B. El líquido escurre de A a B para igualar niveles y presiones.

2.- Viscosidad

Las moléculas de un fluido pueden escurrir las unas sobre las otras, pero sólo en los fluidos llamados perfectos, lo hacen sin roce.

De hecho, los líquidos siempre presentan un grado de roce: Por esto son llamados viscosos.

Podemos visualizar un fluido que escurre, como una serie de paralelas que se resbalan, las unas sobre las otras con un roce y arrastre mutuo.



En una craqueladura, las moléculas más cercanas a las paredes son frenadas.

La rapidez de escurrimiento es máxima en el centro del conducto. En una canalización de sección delgada, la viscosidad provoca una disminución progresiva de la presión del líquido. Se denomina como pérdida de carga.

Los solventes más viscosos serán los más frenados, lo que dificultará su penetración.

Se han medido las viscosidades de algunos solventes comunes (3).

A partir de estas mediciones, los solventes pueden ser clasificados en solventes viscosos (más de 10 cp), intermedios (de 2 a 10 cp) y fluidos (menos de 2 cp a 20°C).

Se ha intentado relacionar la viscosidad al peso molecular y a la T° de ebullición, pero ninguna proposición resulta satisfactoria (4).

Dicha relación se ha tratado de establecer adjudicando, por ejemplo, un coeficiente a cada átomo y a cada tipo de enlace de carbono. Así, a la misma temperatura, la viscosidad de un cuerpo que puede estar comprendida en una serie homóloga, debería aumentar cuando el peso molecular aumenta.

Se constatan numerosas excepciones a esta regla: El ácido fórmico es más viscoso que el ácido acético y el benceno más que el tolueno.

Cuando se mezclan varios solventes, es muy difícil prever cual será la viscosidad final.

Según las proporciones de los constituyentes de una mezcla, puede existir una variación regular de la viscosidad pero ocurre que una mezcla presenta un máximo o un mínimo de viscosidad para una composición dada.

Los glicoles y alcoholes presentan en general una viscosidad elevada. Es una consecuencia de las importantes fuerzas de interacción que existen entre sus moléculas, en particular los numerosos enlaces de H.

VISCOSIDADES (3)

Solventes viscosos	Cp a 20 °C	Solventes fluidos	Cp a 20 °C	Solventes fluidos (sigue)	Cp a 20 °C
ciclohexanol	56,2	Malonato de etilo	1,97	Xileno	0,56
dipropilenglicol	48	Éter de petróleo	1,95	Tolueno	0,54
Dietilenglicol	38	1 – metilpirolidona	1,65	Metilisobutilcetona	0,53
Etilenglicol	21	E.G. monoetileter	1,55	Metanol	0,52
Solventes intermedios		Dodecano	1,34	Cloroformo	0,51
Alcohol bencílico	6,39	Dioxano	1,15	Tetrahidrofurano	0,51
ter-butanol	5,37	N,N – dimetilacetamida	1,13	Acetato de isopropilo	0,46
Alcohol isoamílico	4,65	Tetracloruro de carbono	0,91	2 – pentanona	0,46
Isobutanol	3,94	White spirit	0,89	3 – pentanona	0,45
Alcohol amílico	3,50	Ciclohexano	0,88	Isooctano	0,45
Formamida	3,30	Cumol	0,86	Acetato de etilo	0,41
Diacetonol	3,01	Percloroetileno	0,83	Diclorometano	0,40
Butanol	2,96	N,N – dimetilformamida	0,77	n – heptano	0,37
sec-Butanol	2,63	1,1,1 – tricloroetileno	0,76	Metiletilcetona	0,36
Isofrono	2,62	1,2 – dicloroetano	0,73	Formiato de etilo	0,36
n – propanol	2,25	Clorobenceno	0,72	Acetato de metilo	0,35
Isopropanol	2,22	Oxido de mesitilo	0,68	Sulfuro de carbono	0,34
Dimetilsulfoxida	2,13	Acetilacetona	0,66	Acetona	0,31
cyclohexanona	2,10	n – butilacetato	0,64	n - hexano	0,30
		Benceno	0,60	Didisopropiléter	0,30
		p – xileno	0,57	dietiléter	0,25

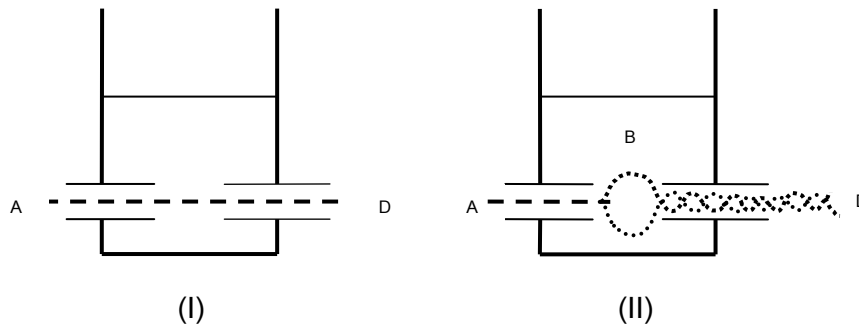
3.- Escurremientos laminares y turbulentos (5)

Un fluido que escurre sin obstáculo en un conducto muy liso y cilíndrico presenta normalmente un régimen llamado laminar. La velocidad de escurrimento crece desde las paredes hasta el eje del recorrido, donde alcanza su máximo valor. Este caso es muy raro en los materiales componentes de obras de arte.

El más mínimo obstáculo, ya sean paredes rugosas, conductos sinuosos y cambios de dirección, perturban la velocidad del escurrimento que se vuelve irregular. Este tipo de escurrimento es denominado Turbulento.

Puede existir también una combinación de ambos regímenes, llamado mixto.

La turbulencia provoca una pérdida de carga más importante que en un régimen laminar, pero favorece la mezcla de diferentes compuestos del líquido, lo que conlleva a una disolución de las paredes del cuerpo poroso.



Si se introduce un líquido coloreado por A, en régimen laminar, escurrirá en D sin mezclarse (I). En régimen turbulento (II) en cambio, se mezclará rápidamente.

El paso de régimen laminar al turbulento depende de la velocidad de escurrimento, de la viscosidad de un fluido y de la geometría de los conductos. Se define R, el número de Reynolds que caracteriza todo escurrimento viscoso.

$$R = \frac{V l}{\nu}$$

V = Velocidad

l = Factor dependiente de la geometría del conducto

ν = Viscosidad

Siempre que R (número de Reynolds) sea < 2320 , como por ejemplo en (I) el líquido coloreado escurrirá siempre sin mezclarse con D , aunque haya obstáculos.

Cuando $2320 < R < 10.000$, la presencia de un obstáculo B provocará turbulencia (II).

Cuando $R > 10.000$ habrá siempre turbulencia en D aunque no haya ningún obstáculo.

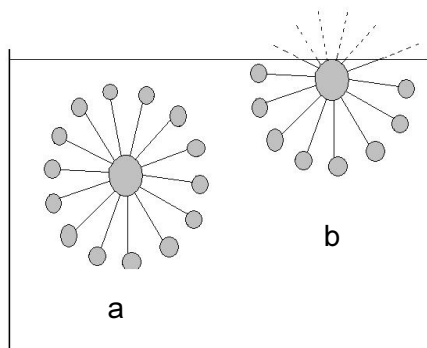
4.- Interacción en superficies

a- Tensión superficial

Las superficies de los líquidos presentan propiedades muy particulares.

Se comportan similares a una membrana elástica estirada.

Todo el mundo conoce las experiencias en que se muestra que la superficie de un líquido puede soportar el peso de un alfiler o de una moneda. Este fenómeno se explica por las interacciones que existen entre las moléculas del líquido.



Al interior de la masa líquida las interacciones están dirigidas en todos los sentidos y se compensan (a). En la superficie en cambio, hay interacciones dirigidas hacia el exterior que no son compensadas (b). Estas fuerzas tienden a hacer la superficie lo más densa posible y será necesario vencer a estas fuerzas para romper la superficie.

Se denomina Tensión superficial a la fuerza que mantiene en contacto las moléculas de la superficie de un líquido, sobre una extensión de 1 cm. En el siguiente gráfico, se entregan los valores de mediciones realizadas en una serie de solventes (3).

Tensiones superficiales (Dynes / cm) (3)

Agua	72,8	1,1,1 – tricloroetano	26,7
Formamida	58,3	Acetato de amilo	26,2
Etilenglicol	49,8	Dodecano	26,0
Dietilenglicol	45,7	Alcohol amílico	25,8
Dimetilsulfoxida	45,1	Acetato de metilo	25,7
1 – metilpirolidona	42,9	Acetato de n- butilo	25,7
Alcohol bencílico	41,1	Ciclohexanona	25,6
N.N - dimetilacetamida	38,1	3 – pentanona	25,4
N.N – dimetilformamida	37,9	White spirit	25,4
Ciclohexanona	34,8	Metil etil cetona	25,2
Ciclohexanol	34,2	Butanol	25,1
Clorobenceno	33,7	Acetona	24,9
Dioxano	33,7	2 – pentanona	24,9
1,2 – dicloroetano	33,2	Acetato de etilo	24,7
Etilenglicolmonoetileter	32,3	Metilciclohexanona	24,6
Percloroetileno	32,2	Formiato de etilo	24,5
Malonato de etilo	32,1	Metilisobutilcetona	24,3
Isofrono	31,7	n – propanol	24,2
Diaceton alcohol	31,4	Alcohol isoamílico	24,2
Acetilacetona	31,3	sec-butanol	23,9
Acetonitrilo	30,2	Metanol	23,8
Sulfuro de carbono	29,8	Isobutanol	23,3
Benceno	29,6	Acetato de isopropilo	22,9
Diclorometano	29,5	Etanol (absoluto)	22,9
Oxido de mesitilo	29,2	Isopropanol	21,7
Tolueno	29,1	ter-butanol	20,8
xileno	29,0	Isooctano	19,2
Cumeno	28,7	n – hexano	18,8
Paraxileno	28,6	Dietileter	18,6
Tetrahidrofurano	28,2	di-isopropileter	18,3
cloroformo	28,2	Éter de petróleo (40°C – 60°C)	17,9
Tetracloruro de carbono	27,6		

Vemos que el valor de la tensión superficial varía notoriamente según la naturaleza del líquido. Es el agua la que presenta el valor mas elevado. Esta característica se relaciona con las fuertes interacciones que existen entre las moléculas de agua.

b- Mojado

Mientras más alta es la tensión superficial de un fluido, mayor será la tendencia a aglutinarse en gota y más difícilmente mojará un sólido



Las fuerzas de interacción de las moléculas del líquido compiten con las fuerzas de interacción de las moléculas del sólido. Cuando estas últimas ganan, el mojado es bueno, y el ángulo de mojado es pequeño.

c- Estructura de la interfase

La superficie de un líquido presenta, en razón de la tensión superficial, otra estructura que las capas profundas. Se sabe que ciertas moléculas se comportan como pequeños imanes:

El centro de acción de las cargas positivas y el de las cargas negativas no coinciden, son las moléculas llamadas POLARES. Las superficies de los líquidos polares están formadas por moléculas orientadas de forma muy precisa: En los alcoholes por ejemplo (6), los grupos hidróxilos OH, se dirigen hacia el interior del líquido.

En el caso de las moléculas no polares, como el tetracloruro de carbono, no hay orientación.

El benceno que no es totalmente simétrico podría adoptar una posición privilegiada en plano.

Sustancias tensoactivas

Existen sustancias que disminuyen la tensión superficial de un líquido: Son denominadas Tensoactivas. También son llamadas surfactantes (7).

Las moléculas de estas sustancias poseen a la vez una parte hidrófila y otra hidrófoba.



La parte hidrófoba puede ser alifática, aromática o ambas a la vez, pero posee en general un gran número de átomos de carbono (al menos 10).

La naturaleza de la parte hidrófila determina una clasificación en 4 grupos:

a- La clase más importante desde el punto de vista de su utilización es aquella que en solución presenta un anión, es decir una carga negativa.



b- Los tensoactivos catiónicos: Se disocian en el agua dando iones cargados positivos. Su utilización es más restringida. Sirven como germicidas, bacteriostáticos, reblandecedores y antiestáticos.



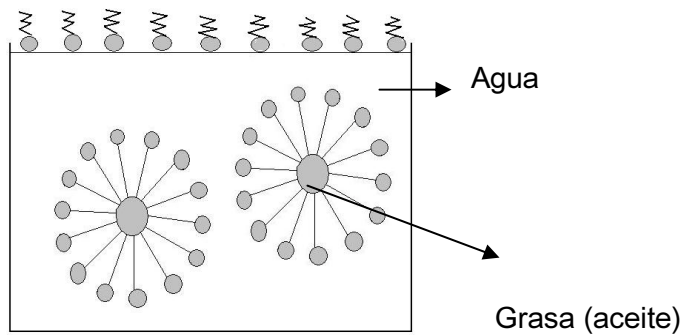
c- Los tensoactivos anfóteros pueden ser cargados según el pH, positiva o negativamente. La lecitina de la yema del huevo es un ejemplo.



d- Los derivados NO IONICOS no producen iones en solución acuosa. La parte hidrófila está constituida por un gran número de grupos hidrófilos o etoxílicos.

Estos agentes tensoactivos tienen tendencia a agruparse en las interfaces (líquido - sólido, líquido - líquido, líquido - aire). Las moléculas se ubican perpendiculares a la superficie. El agua atrae la parte hidrófila y repele la hidrófoba.

Ej. : Suspensión de grasa en agua jabonosa



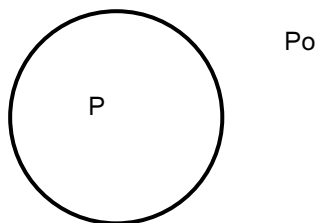
La presencia de tensoactivos en las interfaces disminuye considerablemente la tensión superficial. Un buen tensoactivo en pequeña concentración, 0.01 %, disminuye la tensión superficial del agua en más de la mitad.

Cabe destacar que ciertas sales, ácidos y bases minerales aumentan la tensión superficial del agua. De esta forma una solución acuosa saturada en cloruro de sodio presenta un aumento de su tensión superficial en cerca de un 15 % (12). Como veremos a continuación, la disminución de la tensión superficial facilita el mojado pero desfavorece la migración capilar.

D - Presión al interior de una gota (2)

La presión superficial de la gota, ejerce una presión sobre el líquido interno.

Esto ocurre por las interacciones entre las moléculas de la superficie con las del líquido.

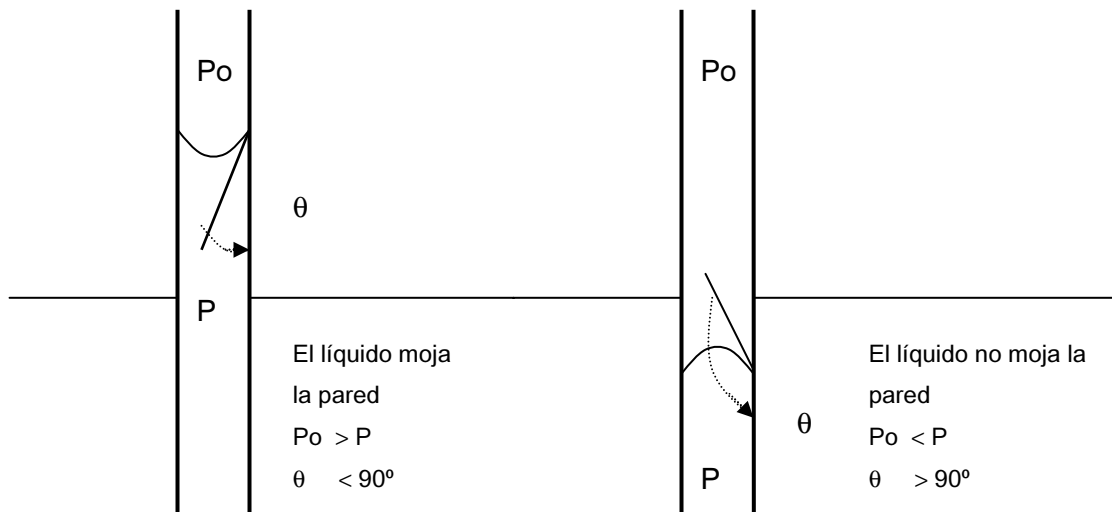


Poder traspasar la presión hidrostática, cuando se pasa del lado convexo al cóncavo de la superficie de separación de los dos fluidos, es directamente proporcional a la tensión superficial σ e inversamente proporcional al radio de la gota.

$$P - P_o = \frac{2A}{r} \quad \text{Formula de Laplace}$$

Esta presión es superior a la presión exterior P_o , ya que debe compensar a la vez esta presión exterior y la que resulta de la tensión superficial, porque de otro modo la gota colapsaría.

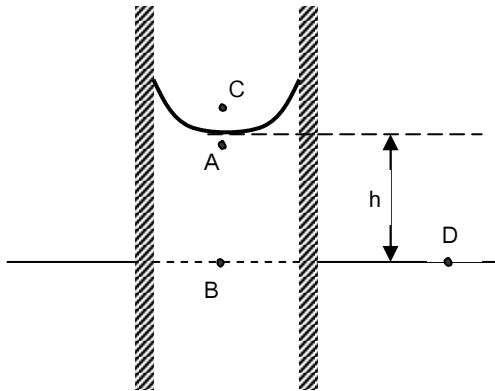
Se puede demostrar que la presión interior es superior a la exterior en una superficie convexa y lo inverso, en una superficie cóncava.



D.1.- Capilaridad

El fenómeno de capilaridad fue constatado por primera vez por Leonardo Da Vinci: Se dio cuenta que el agua se elevaba por conductos de pequeño diámetro (inferiores a 1 mm), (8).

Este fenómeno es descrito por la ley de Jurin: "La altura hasta donde se eleva un líquido en un capilar varía en sentido inverso al radio del tubo, en el lugar donde se detiene el líquido y en proporción directa con la tensión superficial".



La presión en C empuja la superficie del menisco: Esta presión es superior a la presión en A.

Si pensamos en un líquido que moja (menisco cóncavo), en un capilar:

La presión en C (P_C) es igual a la presión D (P_D) y corresponde a la presión atmosférica.

En el punto A, la presión (del lado convexo) es menor que la presión exterior C (P_C).

Entonces, según la fórmula de Laplace:

$$P_A - P_C = \frac{2A}{r} \quad \text{Con } P_A < P_C \text{ y } A = \text{Tensión superficial}$$

En el punto B, ubicado en el mismo nivel que D, la presión es igual al peso de la columna de líquido debajo de la superficie y también es igual a la presión exterior P_D (Principio de Pascal).

Entonces tenemos que:

$$P_A - P_B = h \rho g = P_A - P_D = P_A - P_C$$

$$P_A - P_C = \frac{2A}{r}$$

$$\text{Entonces } h \rho g = \frac{2A}{r}$$

El peso de la columna de líquido compensa la disminución de la P por causa del menisco y:

$$h = \frac{2A}{r\rho g} \quad \text{Ley de Jurin}$$

- h : Altura de la migración capilar
- A : Tensión superficial
- q : Densidad
- r : Radio del capilar
- g : Aceleración de gravedad (981 cm/seg.)

Para el agua que sube por un capilar de 1mm de radio:

- A (tensión sup.) = 73
- r (radio del capilar) = 0,1
- q (densidad) = 1
- g (Aceleración de gravedad) = 981

$$h = \frac{146}{98,1} = 1,47 \text{ cm.}$$

En las rocas por ejemplo, el agua puede subir por capilaridad, a alturas sorprendentes (9).

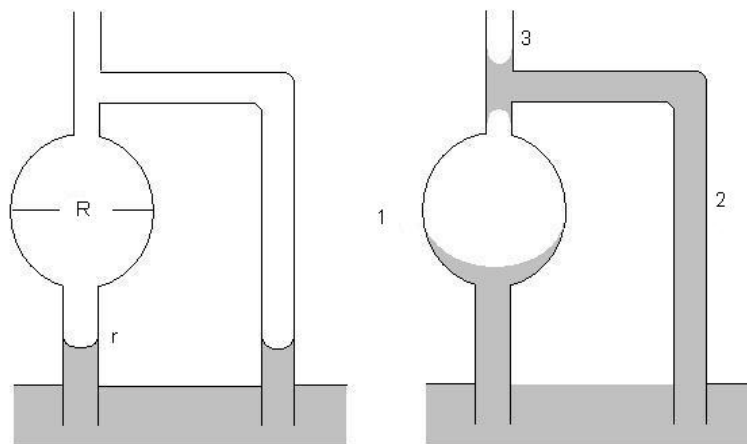
Ejemplo: Migración del agua por capilaridad

Diámetro del capilar en mm	Altura de la migración
0,00005	294 M
0,001	147 M
0,01	147,47 M
0,1	14,7 cm
1	1,47 cm

Es posible mostrar con cálculos que los capilares más anchos se llenan más rápido pero esta velocidad es frenada porque deben llenarse capilares más delgados con los cuales se comunica el mayor y donde la altura de migración es mayor.

Si se utilizan sustancias tensoactivas, como es el caso de ciertas operaciones de conservación como consolidaciones, la tensión superficial en la superficie del menisco disminuye, lo que entorpece la subida por el capilar. Además, como las moléculas del tensoactivo se agrupan en la superficie, también ocurre una evaporación más lenta.

Hay que recordar que el radio del tubo, en el lugar donde se detiene el líquido es el que condiciona la altura de la migración. Puede ocurrir que el poro presente un brusco ensanchamiento (10):



Cuando el radio R es mucho $>$ al del capilar r , mientras el líquido no alcance la zona ensanchada, los dos capilares se llenaran igual de rápido.

A partir del ensanchamiento la ascensión será fuertemente frenada en 1. Por 2, el líquido seguirá subiendo para alcanzar el punto 3 y seguirá llenándose para producir una zona de aire en la parte más ancha.

Si en el curso de una migración en un capilar, el solvente encuentra un ensanchamiento, se detiene.

A la inversa, en una craqueladura que se vacía, cierta cantidad de solvente podrá quedar atrapado en los intersticios.

Es importante señalar que cuando los orificios son lo suficientemente pequeños, una película de solvente terminará por recubrir las paredes por las sucesivas evaporaciones y condensaciones (11). Aquí interviene otro fenómeno: la adsorción

E- Adsorción

La adsorción es un fenómeno según el cual sustancias gaseosas, líquidas o sólidas quedan fijadas a la superficie de ciertos sólidos o líquidos sin que haya formación de compuestos químicos definidos (13).

Es un fenómeno conocido y utilizado desde hace tiempo.

En la antigüedad se sabía que al pasar el agua de mar por una capa de arcilla, perdía su gusto salado.

Adsorción de gases y vapores:

La adsorción es un fenómeno de superficie: La cantidad de gas adsorbido aumenta con la superficie del adsorbente.

Se deben distinguir dos tipos de adsorción:

La primera, llamada **física**, en que las moléculas simplemente se acumulan cerca de un sólido sin ninguna unión fija entre ambos. Esta capa puede tener un espesor de entre 20 a 100 diámetros moleculares.

La segunda, llamada química, donde se producen interacciones entre el adsorbente y el adsorbido y donde esta interacción sólo tendría el espesor de una molécula, llamada **monomolécula**.

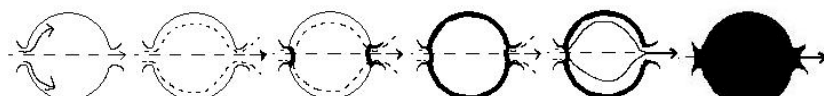
Adsorción de líquidos por sólidos:

Parecería que en el caso de los líquidos, la adsorción es esencialmente química y que la capa adsorbida es monomolécula.

La adsorción de los solventes se complica si se toma en cuenta que estos tienen sustancias más o menos disueltas que también serán adsorbidas.

Se ha constatado que cuando una solución es puesta en contacto con un adsorbente, la concentración de la solución cambia. La adsorbilidad de los constituyentes puede ser diferente y la composición de la capa adsorbida no es necesariamente la misma que la de la solución.

E.1.- Progresión de los solventes en los cuerpos porosos



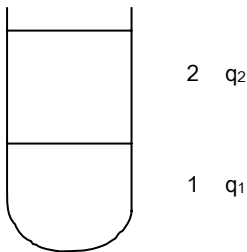
La adsorción juega un papel concreto cuando un solvente se moviliza en un cuerpo poroso. Rose (11) propone el esquema siguiente:

- 1- Primero se produce una migración de vapor y adsorción en las paredes de los poros, la capa es monomolecular.
- 2- En cuanto las paredes quedan saturadas, el vapor pasa libremente.
- 3- Entonces el líquido comienza a condensarse en las zonas más estrechas.
- 4- Luego el líquido adsorbe en las paredes de la cavidad.
- 5- El líquido comienza a escurrir por las paredes.
- 6- Se llena toda la cavidad.

5.- Difusión

A - Principio

Si pensamos en un tubo que contiene líquido con determinada masa volumétrica q_1 ; y agregamos prudentemente en el tubo otro líquido de masa volumétrica q_2 , más grande que q_1 :



Los dos líquidos se van a mezclar, aunque no se agiten; más o menos rápidamente. El mismo fenómeno ocurre entre sólidos de masa volumétrica diferente, pero mucho más lentamente.

Se produce desplazamiento de átomos o moléculas y se llama a este fenómeno: Difusión (13 y 14).

La velocidad de difusión depende del tamaño de las partículas migratorias. En una solución, el solvente y el soluto están divididos hasta la escala molecular 10^{-3} (m). Cuando el tamaño de las partículas alcanza de 10^{-3} a 0.2 (m), tenemos una dispersión coloidal. La dispersión de partículas más grandes es mucho más lenta que la de las moléculas o iones en solución verdadera.

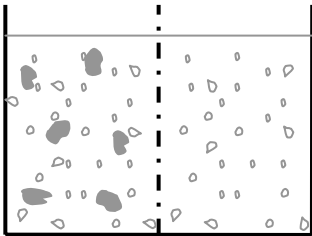
Ejemplo: 1 = solución de sulfato de cobre, 2 = agua
 1 = Solución de azul de Prusia (obtenido mezclando soluciones muy diluidas de ferrocianuro de potasio y de una sal férrica), 2 = agua.

La sal de cobre forma una solución homogénea después de un día o dos; el azul de Prusia necesita más de una semana para mezclarse.

B - Diálisis

Cuando una difusión se realiza a través de los agujeros de una membrana, sólo las partículas suficientemente pequeñas logran pasar. Las más grandes quedan bloqueadas:

Se produce una diálisis.

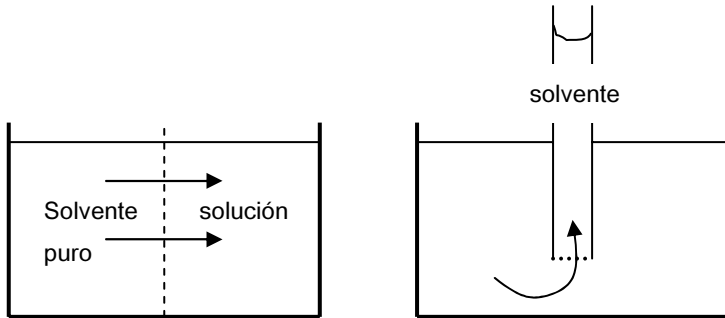


Cuando se limpia un cuadro que tiene capas de pintura al aceite de cierta edad, la difusión y la diálisis provocarán la eliminación por parte del solvente de pequeñas moléculas como glicéridos y ácidos grasos de pequeño peso molecular, formados en el transcurso del envejecimiento de los materiales y que son los que permiten la elasticidad de la película. La acción de los solventes hará la pintura más quebradiza.

C - Osmosis

Si soluciones de concentraciones diferentes son separadas por una membrana en dos compartimentos, se constata que un solvente va a migrar de un compartimento al otro de forma de igualar las concentraciones:

Es el fenómeno llamado Osmosis.



Este fenómeno puede provocar a su vez desplazamiento de solventes. El solvente sube a través de la membrana entrando en un tubo contenedor de solución.

La altura de la columna en el tubo da la medida de la presión osmótica.

En la pintura, pareciera que el fenómeno de osmosis sería el principal responsable de la formación de ampollas por transferencia de agua (15).

II.- Evaporación

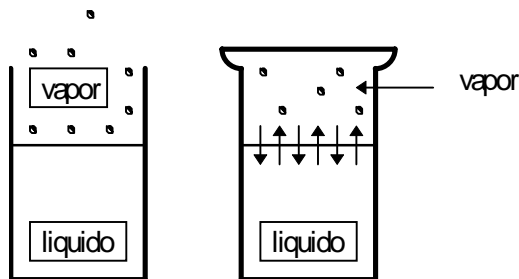
La velocidad de evaporación de un solvente es una de las dudas más comunes y más difíciles de resolver por los restauradores y químicos. Esta velocidad de evaporación depende de un gran número de factores a veces contradictorios entre sí.

1.- Presión o tensión de vapor de saturación

Un líquido ubicado en un recipiente abierto o extendido en una superficie, se evapora progresivamente hasta que todas las moléculas en estado líquido hallan pasado al estado vapor.

Si se cierra herméticamente el recipiente, se establece un equilibrio entre el líquido y su vapor. Después de cierto tiempo, el vapor alcanza una presión característica para cada líquido a una temperatura determinada: Es la presión de vapor de saturación, que corresponde al número de moléculas que pasa del estado vapor al estado líquido e inversamente se equilibran para mantener esta presión constante a temperatura determinada.

Mientras más elevada es la presión de vapor de saturación, más moléculas en estado de vapor existirán en un recipiente cerrado. En un recipiente abierto, el líquido se evaporará por lo tanto mucho más rápido.

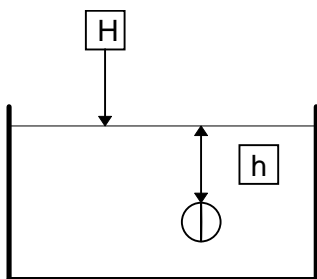


2.- Ebullición

La presión (o tensión) de vapor aumenta con la temperatura.

Así la temperatura de ebullición de un líquido corresponde al valor de la tensión de vapor, que es igual a la presión exterior sobre este líquido, cual sea el valor de esta presión.

La ebullición es en efecto, una forma particular de evaporación que se produce en el interior de un líquido.



Tenemos una burbuja de aire a profundidad h dentro de un líquido. Esta burbuja existe porque la presión existente al interior compensa la presión exterior, cuya parte más importante es la presión atmosférica H .

Cuando se calienta, la presión al interior de la burbuja aumenta. En el momento donde alcanza el valor de la presión atmosférica, sube a la superficie donde revienta suficiente aire para que así se formen otras burbujas: Es la ebullición.

Para un cuerpo puro, la temperatura de ebullición se mantiene constante durante toda la ebullición, mientras por supuesto la presión exterior no varíe.

En una mezcla de solventes, por el contrario, la temperatura a la cual la presión de vapor alcance el valor de la presión exterior, dependerá de la composición de la mezcla. Normalmente, es el compuesto más volátil el que se evapora más rápido y el líquido se enriquece con el compuesto menos volátil. La t° de ebullición entonces aumenta progresivamente.

En una mezcla, puede ocurrir que debido a fuertes interacciones intermoleculares, se forme lo que se denomina azeótropos. Es una mezcla que hierve a temperatura constante y que por lo tanto es imposible de separar por destilación. Corresponde a proporciones muy determinadas de cada solvente. Algunas de estas mezclas pueden ser utilizadas en conservación; sobre todo cuando hay necesidad de un solvente que contiene agua pero del cual necesitamos sea más volátil que esta.

AZEOTROPOS

constituyentes	T° ebullición °C	T° ebullición azeótropos	Composición en %
ácido acético	118,1	76,6	3
agua	100,0		97
acetona	56,5	56,08	88,5
agua	100,0		11,5
etanol	78,5	76,7	68,0
tolueno	110,6		32,0
metiletilcetona	79,6	73,4	88,0
agua	100,0		12,0
isopropanol	82,3	76,3	38,2
tolueno	110,6		48,7
agua	100,0		13,1

La temperatura de ebullición es una de las primeras características para clasificar los solventes.

Se distinguen entre los de bajo punto de ebullición (< a 100°C),

los de mediano punto de ebullición (entre 100°C y 150°C)

y los solventes de alto punto de ebullición (más de 150°C).

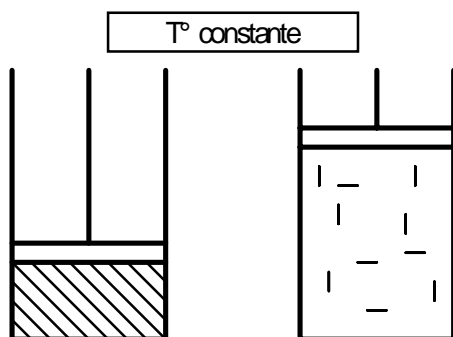
Al igual que con las presiones de vapor, no se puede relacionar directamente la temperatura de ebullición a la velocidad de evaporación.

Un ejemplo característico es el del propanol que hierve a 97°C.

Se evapora sin embargo, dos veces menos rápido que el acetato propileno que hierve a 101°C.

Otros factores intervienen y alteran esta relación directa.

3.- Calor latente de evaporación (17)

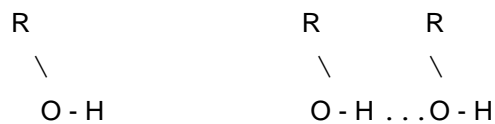


Pensemos en un espacio mantenido a una T° constante. Pongamos ahí un recipiente que contiene un líquido sellado por un pistón (bien hermético). Si se levanta lentamente el pistón, el líquido pasará progresivamente al estado de vapor y en un momento determinado no quedará ninguna gota de líquido. A todo lo largo de esta evaporación, el termostato ha tenido que aportar el calor necesario para mantener la T° constante, ya que la evaporación conlleva un enfriamiento.

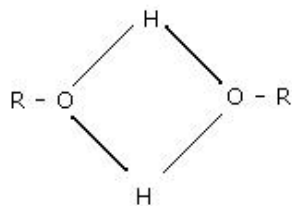
La cantidad total de calor aportado para que un gramo de líquido sea convertido totalmente al estado de vapor constante es llamado calor latente de evaporación de ese líquido. Varía según la presión atmosférica.

Se ha constatado que los valores más altos de T° de vaporización son los del agua y alcoholes. Esto se explica por las muy fuertes interacciones intermoleculares que existen en estado líquido para estos compuestos, y particularmente a los enlaces de hidrógeno.

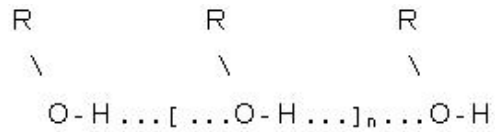
Los alcoholes forman agregados de diferentes tipos



Monómeros



Dímeros



Polímeros

En la fase vapor solo hay monómeros a menos que sea en condiciones de presión muy elevadas. Por lo tanto hay que aplicar al líquido suficiente calor y así romper las cadenas de polímeros para transformarlos en monómeros susceptibles de pasar al estado vapor. El resultado es un valor elevado (alto) del calor latente de vaporización.

El consumo de calor en la evaporación de un líquido provoca que en algunos casos se alcance la T° de condensación del agua haciendo que la humedad contenida en el ambiente, en las inmediaciones de la superficie de evaporación, se condense. Este fenómeno puede traer inconvenientes si la superficie contiene sustancias sensibles al agua, como las resinas terpénicas naturales. Se observan entonces superficies mates, blanqueamientos y otros defectos ópticos (19).

Es casi siempre el caso cuando se utilizan solventes que se evaporan muy rápido como el isooctano o éter.

Para poder ser volátil, un solvente debe presentar a la vez:

- a.- Una presión de vapor de saturación elevada.
- b.- Un bajo punto de ebullición.
- c.- Un bajo Calor latente de vaporización.

Estas condiciones se reúnen en solventes como el éter, el diclorometano, el sulfuro de carbono, etc....

Parámetros que influyen la “volatilidad” de un solvente

solventes	presión de vapor en mm Hg a 20 °C	temperatura de ebullición a 760 mm Hg	calor latente de vaporización en cal.
agua	17,5	100	540
éter	440	34,6	86
diclorometano	440	41	78,7
sulfuro de carbono	360	46	82
formiato de etilo	200	54	97
acetona	178	56,2	125
cloroformo	160	61,3	59
metanol	100	65	262,8
benceno	74	80	94
acetato de etilo	73	77	87
etanol	40	78	204,3
heptano	40	98,2	76
isooctano	40 a 38	99,3	
tolueno	37	110,6	83
isopropanol	33	82,4	159
p-xileno	10	138	81
diacetonalcohol	1	168	111
etilenglicol	0,06	197	191
glicerol	0,0025	210	

4.- La conductividad térmica

El calor se transmite de un cuerpo caliente a un cuerpo frío o de una zona más caliente a una zona más fría de un mismo cuerpo. Este proceso ocurre más o menos rápido según la capacidad de ese o esos cuerpos de ser más o menos conductores del calor. Ciertas sustancias como los metales son muy conductores, otros como el vidrio y la madera lo son menos y pueden servir de aislante térmico.

Coeficientes de conductibilidad térmica a 20°C (20)

aire	0,0000014
cera	0,00009
lino	0,0002
madera	0,0003
papel	0,0003
cal	0,002
yeso	0,003
acetona	0,0004
etanol	0,0004
tolueno	0,00038
isopropanol	0,000336
éter	0,000328
diclorometano	0,000291
cloroformo	0,000246

Un solvente que para evaporarse necesita un aporte de calor, lo tomara mucho más fácilmente del medio ambiente si es conductor del calor.

Es necesario tomar en cuenta que si la evaporación ocurre muy bruscamente, esto provocará un fuerte y brusco enfriamiento que puede frenar la continuación del proceso.

Todos los solventes poseen una conductibilidad térmica superior a la del aire. Al llenar las fisuras y los poros en una limpieza, estos mejoran espontáneamente la conductibilidad térmica del cuerpo poroso.

5.- Descripción de la evaporación

El secado de las capas de pintura por pérdida del solvente ha sido investigado por C.M. Hansen (20, 21, 22, 23) y sobre lo cuál ha sido recientemente publicado un artículo por Newman y Nunn (24).

Hansen ha establecido que el secado de una película de pintura puede dividirse en dos fases:

- La primera fase (1) está marcada por la resistencia de la superficie al paso del solvente hacia el aire: La superficie todavía está mojada por el solvente y se deben tomar en cuenta varios factores como la T° latente de evaporación del solvente, su tensión de vapor, el coeficiente de difusión del solvente en el aire, el movimiento del aire en la superficie, etc.

- La segunda fase (2) consiste esencialmente en la resistencia de las capas internas de la película para liberar el solvente. Esta etapa estaría controlada sobre todo por el coeficiente de difusión del solvente en el polímero. Es la etapa de retención del solvente y puede durar varios años.

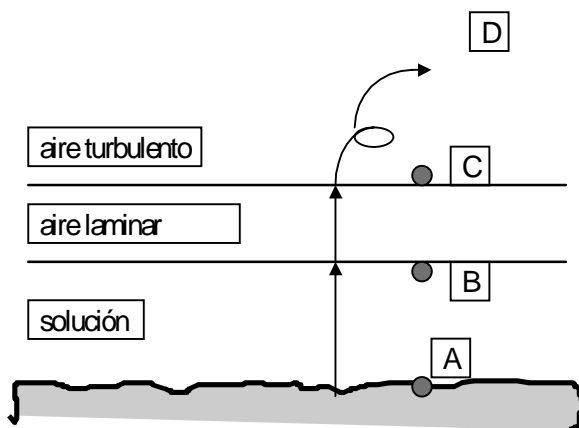
En ciertos casos, la primera fase presenta una importancia preponderante. Es lo que plantea Sletmoe (25) para el secado de películas de resinas alquídicas y etil celulosa que contengan solventes que no formen enlaces de hidrógeno (hidrocarburos saturados, aromáticos y clorados).

El paso a la superficie pareciera ser la etapa más lenta. Es la que impone una velocidad límite al conjunto. Es denominada determinante.

Una de las explicaciones a tomar en cuenta sería que el enfriamiento en la superficie como consecuencia del consumo de calor latente de vaporización reduciría a la vez la presión de vapor del solvente y el coeficiente de difusión.

Se describe de la siguiente manera la evaporación de un solvente a partir de una solución.

- 1.- Difusión a través de la masa de líquido de A a B.
- 2.- Paso a la superficie líquida B.
- 3.- Difusión a través de la masa de aire laminar estático a la superficie del líquido de B a C.
- 4.- Evacuación en la región de aire turbulento D.



Dauchot y De Witte (26) han estudiado el secado del barniz paraloid B72 que se utiliza para barnizar las pinturas en el IRPA. Soluciones en tolueno y xileno al 10% fueron respectivamente consideradas. Las muestras fueron depositadas sobre una copela metálica y sobre una muestra de pintura.

Haciendo un seguimiento de la evaporación por registro radioactivo, se constató que el tolueno puro se evapora más rápido que el p-xileno puro y que el solvente se evapora menos rápido sobre el metal que sobre la muestra de pintura.

Se explica este fenómeno haciendo notar que el barniz, siguiendo las irregularidades de la pintura, es delgado en ciertas partes, lo que favorecería la evaporación del solvente. Se podría también explicar con el hecho de que el enfriamiento local es en este caso sin duda más sensible en el metal que es conductor, que en la capa de pintura.

Por otro lado, después de la formación de la película, el tolueno se evapora menos rápido que el P-xileno. Una explicación sería que hay sin duda más interacción de tipo polar entre el tolueno y paraloid ya que el p-xileno presenta momento dipolar nulo.

Yaseen y Ashton (27) muestran que durante la fase 2, de difusión del solvente en la capa sólida, la eliminación del solvente es directamente proporcional a la diferencia de tensión de vapor del solvente a través de la película e inversamente proporcional al espesor de esta.

Como no hay prácticamente solvente en la atmósfera después de la fase 1, la difusión va a continuar hasta que no haya más solvente en la película. Sin embargo la salida del porcentaje restante es muy lenta, por un lado porque se trata de una película en formación, por lo que la resistencia a la difusión aumenta. Por otro lado (lo que es también así en una película seca), porque la diferencia de presión de vapor a través de la película es muy pequeña.

No es raro encontrar solvente aún en películas pictóricas que han sido expuestas a la intemperie por más de dos años.

La evaporación de solventes después de la aplicación de estos sobre un cuerpo poroso, como en una limpieza puede dividirse en dos etapas: La primera, rápida, donde la evaporación del solvente que quedó en la superficie predomina, la segunda, más lenta, donde el solvente que penetró en el sustrato sale poco a poco.

Antiguamente se determinaba la velocidad de evaporación depositando 0.5 ml de solvente en un papel filtro y midiendo el tiempo de evaporación en un lugar sin corrientes de aire.

El éter dietílico era tomado como referencia, con un tiempo de evaporación determinado como igual a 1. En los Estados Unidos se utilizó durante largo tiempo un método que medía el tiempo de evaporación de 5 ml. de solvente contenidos en una superficie de porcelana de aproximadamente 4 centímetros de diámetro usando el acetato de butilo como estándar (28). Métodos como este y otros no arrojan resultados comparables, lo que los hace más aleatorios. En efecto, estas velocidades de evaporación corresponden bastante certeramente a la fase 1 pero no toman en cuenta la fase 2. No se pueden

utilizar, ni en mezclas de solventes, ni para prever la evaporación post impregnación de un cuerpo poroso.

M. Dauchot (29) ha estudiado con ayuda de registro radioactivo la evaporación de solventes utilizados en una pintura. Durante los 3 o 4 primeros minutos, es la capa de la superficie la que se evapora, comportándose como solvente aislado. Más tarde, se observa una disminución de la evaporación que puede explicarse por la penetración en los poros. Según el tiempo que dura el fenómeno, se puede deducir en qué medida un solvente es penetrante. M. Dauchot clasifica por orden creciente de penetración, sucesivamente el isopropanol, el etanol, el metanol y la acetona. Cabe hacer notar que este orden corresponde a valores en aumento de la tensión superficial y a valores decrecientes de viscosidad.

Estos dos parámetros podrían entonces contribuir a prever el poder de penetración tal como lo detallamos más adelante.

Los datos obtenidos demuestran también que la cantidad de solvente retenido es muy diferente si se aplica con gota o hisopo, en el caso del etanol e isopropanol, pero no en el caso del metanol y de la acetona. El autor interpreta este fenómeno de la siguiente forma: Para solventes de poca difusión, hay una gran diferencia ya que el hisopo hace penetrar una cantidad de solvente que con una gota no penetra, lo que no ocurre en el caso de los solventes muy penetrantes que tienen rápida difusión en el sustrato.

Schoeller estudia fenómenos muy similares que acompañan la evaporación del agua en los suelos (30). Él considera sucesivamente la evaporación a partir de una napa de agua, la evaporación por un suelo saturado de agua y luego la evaporación por un suelo no saturado de agua.

Estas 3 etapas pueden ser comparadas a lo que ocurre en el curso de una limpieza de un cuerpo poroso con ayuda de solventes. Para la evaporación de agua del suelo, hay que tomar en cuenta el déficit de saturación del aire en agua, la presión atmosférica, la agitación del aire, y las dimensiones (extensión y profundidad) de la capa líquida.

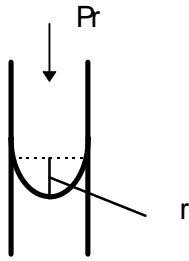
Un suelo completamente impregnado de agua se evapora tanto como una superficie de agua y a veces más. El agua que se evapora así puede ser renovada por subida capilar, sobre todo cuando los capilares afloran en gran cantidad, pero este reaprovisionamiento es muy lento, y aún más lento si el suelo está compuesto de elementos de mayor tamaño (más toscos).

En un suelo no saturado de agua, el agua libre o el agua capilar ha descendido por debajo de la superficie del suelo.

El movimiento del agua en forma de vapor ocurrirá si el aire no está saturado con vapor de agua, desde las regiones de fuerte tensión de vapor hacia regiones de menor tensión de vapor. Para el agua capilar, el paso de agua líquida a agua vapor depende del tamaño de los capilares.

Mientras más estrechos son los capilares, más pequeño es el radio de curvatura y por lo tanto más débil es la presión de vapor de saturación, según la fórmula de Lord Kelvin:

$$P_r = P_\infty - \frac{2HT}{r} \quad \text{para un menisco cóncavo}$$



P_r es la tensión de vapor de saturación bajo la superficie del radio r

P_∞ es la tensión de vapor bajo una superficie plana del radio ∞

T es la tensión superficial

H una constante que depende de la densidad del líquido

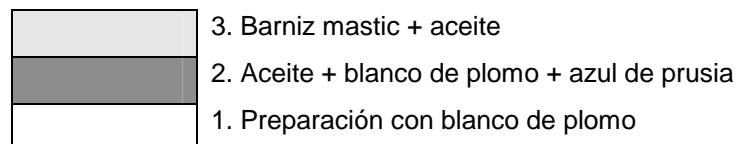
La evaporación será más lenta si los capilares son más estrechos.

El agua que se ha evaporado hasta la superficie del menisco debe difundirse hacia la superficie del suelo. Esta difusión resultará más fácil si los conductos son más cortos y más abiertos. Aunque así sea, esta difusión es extremadamente lenta: Una capa de 70 cm de arena, con granos de 2mm de diámetro evapora alrededor de 6 lts por m^2 en un año, o sea un espesor de 6mm de agua.

6.- Medición de la evaporación y retención de los solventes en las pinturas

El estudio de la evaporación y retención de los solventes en las capas pictóricas ha sido abordada por Jones (31) y Dauchot (29) con ayuda de moléculas marcadas.

Se optó por un método gravimétrico con ayuda de una termobalanza. Las pruebas fueron realizadas depositando una cantidad conocida de solvente sobre un fragmento de pintura de superficie standar. Se trata de una pintura decorativa de cierta antigüedad (1896) y de poco valor artístico. El cielo ofrece una vasta superficie azul relativamente uniforme en la cual la estructura material pictórica es la siguiente:



Los datos referentes al tiempo de retención obtenida en los gráficos, deben ser interpretados comparando solventes entre sí.

Se obtienen valores esencialmente relativos que no son necesariamente idénticos en valor absoluto para otras condiciones experimentales.

La mayoría de los solventes presentan una evaporación en dos fases, una rápida seguida de otra lenta donde los restos de solvente se evaporan poco a poco.

Algunos solventes se evaporan totalmente y rápidamente sin que se haya podido medir algún grado de disminución en la velocidad del proceso (ej.: éter etílico, diisopropileter, tetracloruro de carbono, isooctano, metilcloroexano, benceno).

En el otro extremo, existen solventes en que la evaporación es muy lenta desde el principio (ej. etilenglicol, formamida, ácido acético, ácido fórmico, butilamina).

Es claro que la constatación visual de la evaporación de un solvente es a veces engañosa y que una parte no despreciable puede quedarse a veces mucho tiempo dentro de un cuerpo poroso. Como en los iceberg, no se ve más que una fracción de la realidad.

Las mediciones realizadas en termobalanza (3) indican que la cantidad de solvente todavía presente al inicio de la fase 2 es generalmente poca.

Sin embargo existen una serie de solventes donde esta cantidad es notoriamente mas elevada. En ese caso, el peligro es mayor si la fase 2 es más lenta.

Los solventes más nocivos bajo este aspecto son los glicoles, trementina, butilamina y formamida. Pueden en algunos casos reblandecer los aglutinantes, barnices y glaxis, por ejemplo las resinas naturales o aceites no suficientemente polimerizados y oxidados (como pintura del s.XIX y XX). Las curvas de evaporación permiten distinguir diversas categorías de solventes.

Los clasificamos en 4 grupos:

Solventes de retención muy alta

La evaporación es muy lenta desde el principio, tanto que solo se distingue la fase 2 sin fase 1.

Después de 24 hrs., permanece aún más del 10 % de la cantidad aplicada.

Ej. : Etilenglicol, formamida, ácido acético, ácido fórmico, butilamina, trementina, cicloetanol, dimetilsulfoxida, malonato de etilo.

Solventes de retención alta

La fase 1 es lenta, dura cerca de 12 horas. La fase 2 comienza cuando queda todavía entre un 3 y 10% del solvente en la pintura.

Ej: Diacetonalcohol, alcohol amílico, dimetilformamida, entre otros.

Solventes de retención media

La fase 1 dura entre 30 minutos y 4 horas, la fase 2 comienza con un 2 a 3 % de la cantidad inicial de solvente.

Ej. : Los alcoholes hasta el butílico (4 átomos de c), el amoniaco (6M), el agua, el xileno, el paraxileno, el clorobenceno, entre otros.

Aquí caben la mayoría de las cetonas y esterés, aunque tengan una fase 1 más rápida, generalmente concluida antes de 30 minutos.

Solventes de retención baja

La fase 1 se termina alrededor de los 30 minutos y solo quedan para la fase 2 pequeñísimas cantidades de solventes. A veces ni siquiera hay.

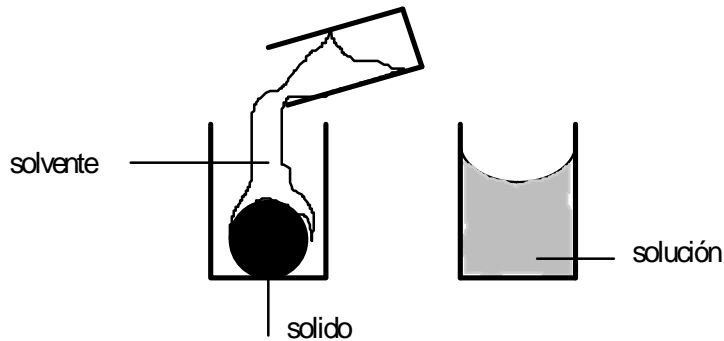
Ej. : La mayoría de los hidrocarburos saturados, la mayoría de los derivados alógenos, el benceno, el tolueno, los éteres etílicos e isopropílicos, el CS₂, el acetonitrilo,...

Vendría el gráfico de evaporación de solventes escaneado

III.- Disolución

1.- Introducción y definiciones

Un sólido en solución en un líquido, se encuentra disperso hasta la escala de moléculas ($\pm 10 \text{ \AA}$). Dicho de otra forma, las moléculas del solvente han debido introducirse entre las moléculas del sólido y separarlas para ubicarse ellas mismas.



Algunas sustancias no se dejan dispersar (separar) tan finamente. Con un buen solvente forman partículas más grandes (entre 0.001μ y 0.2μ).

Son las dispersiones coloidales.

La mayoría de las moléculas de gran tamaño reaccionan de esta forma.

Según el tipo de interacciones, las dispersiones coloidales pueden presentarse bajo tres formas:

1.- Gel amorfo (repartido en forma desordenada) o cristalino (orden regular).

Las partículas coloidales muy cercanas las unas de las otras, interactúan fuertemente.

Muchas sustancias filmógenas adoptan esta forma cuando secan.

2.- La coacervación, donde las partículas coloidales, como cuando están en estado líquido, escurren las unas sobre las otras pero su interacción que no es poca, evita la tendencia a expandirse (ej. la clara de huevo).

3.- El sol donde las partículas coloidales que forman la fase dispersa son independientes las unas de las otras y repartidas en el solvente o fase dispersante (32).

Cuando se trata de disolver una sustancia filmógena envejecida, por ejemplo un viejo barniz o un repinte, es raro obtener una verdadera solución, o incluso en sol. La mayoría de las veces el solvente sólo llega a hinchar al sólido hasta un estado más o menos próximo al de la coacervación (33). Este

estado sin embargo, igual permite la eliminación mecánica de la capa a remover ya sea con ayuda de hisopo o espátula.

2.- Referencias de termodinámica (34)

La termodinámica estudia los intercambios de energía que ocurren durante el curso de un fenómeno entre un sistema y el medio externo (por ejemplo la disolución de un barniz o la vaporización de un solvente).

El sistema es una porción de materia.

Por ejemplo el conjunto solvente - soluto (aislado en forma abstracta, en el pensamiento).

Por convención, se cuenta en forma positiva la energía que el sistema recibe desde el exterior y negativa la energía que se libera hacia el exterior.

El estudio de estos intercambios permite prever si un fenómeno tiene posibilidades de producirse.

A continuación se precisaran las condiciones favorables para que un solvente disuelva un soluto.

La termodinámica clásica se apoya en dos principios que no han sido nunca demostrados pero que son resultados de numerosas constataciones experimentales.

A.- Primer principio : Conservación de la energía

La cantidad total de energía en un sistema es constante, cuales sean las transformaciones de esta energía al interior del sistema.

La energía puede en efecto presentarse de varias formas: Mecánica, química, térmica, eléctrica, etc...

Ejemplo :

En una pila eléctrica la energía química es transformada en energía eléctrica.

En la máquina a vapor, la energía térmica es transformada en energía mecánica (locomotora).

Pero estas transformaciones no se hacen integralmente de una a otra forma: Cuando se quema un carbón para producir calor (energía calórica) que se utiliza en seguida como energía mecánica, esta energía mecánica sólo representa una muy pequeña parte de la energía entregada por el carbón. El resto no ha desaparecido, pero en el curso de las diferentes transformaciones de energía calórica a energía mecánica, se formó energía térmica a baja T° , la cual es menos apta a producir trabajo y se ha disipado en un medio ambiente sin utilidad. Por esto se dice que la energía tiene tendencia a degradarse.

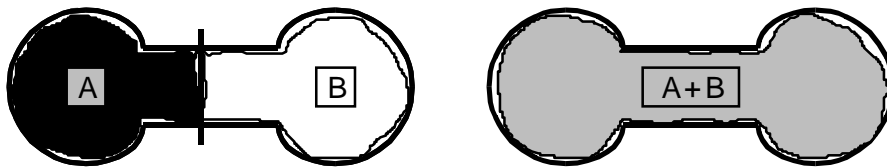
El primer principio puede enunciarse de la siguiente forma:

En un sistema aislado que sufre transformaciones, la energía se conserva pero se degrada.

B.- Segundo principio: Entropía

La mayoría de las transformaciones se hacen en un sentido privilegiado: Por ejemplo, cuando se toca una barra metálica caliente con una barra fría, el calor pasa del cuerpo caliente al cuerpo frío. El cuerpo frío jamás se vuelve más frío. Este sentido prioritario corresponde a un aumento del desorden.

Se ha constatado que cuando un sistema puede evolucionar espontáneamente de diferentes formas, es la que provoca el mayor aumento del desorden la que se producirá.



Dos gases separados (A y B) se mezclan cuando se abre la compuerta (A+B).

La transformación es irreversible y se detendrá cuando el desorden (la mezcla) sea el máximo posible.

Esta noción es denominada Entropía y se señala con una letra S.

La variación de la entropía traduce la variación del desorden.

Cuando un solvente disuelve un soluto, las moléculas del solvente son separadas las unas de las otras y es así también para las moléculas del soluto. Se debe vencer la energía de cohesión que existía entre estas moléculas y reemplazarlas por nuevas interacciones mixtas solvente - soluto.

Esta operación de mezcla necesita cierta energía que se denomina Calor de mezcla (Entalpía).

Se define otro concepto de termodinámica: la energía libre, que depende a la vez del calor de la mezcla y de la entropía cuyo comportamiento indica si existirá o no disolución.

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

ΔF Es la variación de energía libre de disolución.

ΔH Es la variación del calor de la mezcla.

T Es la variación de la entropía por lo tanto del desorden.

ΔS Es la T° absoluta.

Hildebrand formuló el principio de que:

La variación de la energía libre de disolución de un polímero en un solvente debe ser negativa para que haya disolución. Dicho de otra forma, la disolución conlleva una disminución de la energía libre.

Para simplificar, se puede considerar que los polímeros presentes en las pinturas (barniz, aglutinante) están en estado amorfo (no cristalino) y que su disolución puede ser considerada como una simple mezcla (35).

En un solvente líquido, el estado de desorden (s) es relativamente grande ya que las moléculas pueden escurrir las unas sobre las otras, aunque permanezcan prisioneras de la masa líquida. Pueden también dejar la fase líquida para pasar a la fase vapor.

Las grandes moléculas de polímeros, por el contrario, son mucho menos móviles a causa de su tamaño y forma.

Cuando se mezclan las pequeñas moléculas de solvente con estas grandes moléculas, estas últimas aceptan un aumento de la entropía. En efecto, se tornan más libres para moverse según su viscosidad y pueden ubicarse de otra forma (entropía de configuración) ya que la nueva libertad de rotación alrededor de los enlaces C-C permite a la molécula adoptar diferentes formas.

De esto resulta que la disolución es acompañada de una gran variación de la entropía y el factor $-T\Delta S$ tiende a hacer negativa la variación de la energía libre.

Todavía hay que determinar H que mide el calor de la mezcla.

Hildebrand supone que la energía necesaria para que las moléculas de soluto puedan ser separadas entre sí por las moléculas de solvente puede ser medida por el calor de vaporización, ya que también hay separación de moléculas en el transcurso de la vaporización.

Si la energía necesaria para separar las moléculas A las unas de las otras es muy diferente a la necesaria para las moléculas B, cada tipo de molécula preferirá sus similares y no se mezclará con las otras (36). Por el contrario, si las energías son del mismo orden de magnitud, las A tolerarán a las B en su proximidad y viceversa. En este caso, ΔH es pequeño y ΔF se hará negativo por $-T\Delta S$.

C.- Parámetro de solubilidad δ

Hildebrand propone el **parámetro de solubilidad δ** , que sería igual a la raíz cuadrada de la energía necesaria para separar las moléculas de determinado tipo (en cal/ml) (37,41).

Según esta teoría, mientras mas similares son los parámetros de solubilidad de dos substancias, más oportunidad existe que sean miscibles una en la otra.

Stolow (31) ha utilizado esta noción en el caso del aceite de lino antiguo.

Estudió el hinchamiento de una capa pictórica al aceite y blanco de plomo (espesor 200 μ - envejecimiento de 27 semanas a 32 °C) en diferentes solventes. Los solventes que provocan máxima hinchazón son aquellos en que la energía de cohesión y por ende el parámetro de solubilidad son los más similares a los del aceite (óleo).

D.- Triángulo de solubilidad

A partir de lo anterior, varios autores, entre los cuales Crowley, Teague y Lowe (38), Hansen (39) y Teas (40), intentaron ajustar este parámetro de solubilidad, a los datos obtenidos por la experiencia, para permitir su utilización en problemas prácticos.

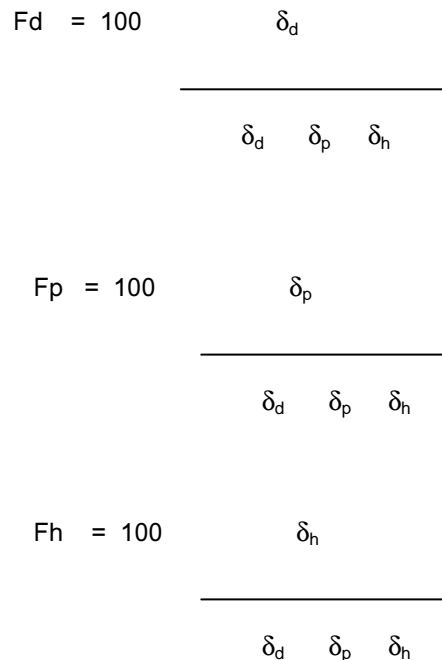
Esto llevó a crear el triángulo de solubilidad.

De estas diferentes investigaciones se concluye que el parámetro de solubilidad involucra 3 términos, que corresponden a los 3 tipos de interacciones.

- 1.- Las fuerzas de dispersión de London, que posteriormente serán descritas como interacción entre moléculas no dipolares δ_d .
- 2.- Las interacciones entre dipolos δ_p , o de Van der Waals.
- 3.- Las interacciones entre enlaces de hidrógeno δ_h .

Hansen propone la relación: $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$

Teas propone otra forma de ecuación que da una mejor repartición de los solventes en el triángulo ya que con la relación de Hansen, un gran número de solventes se ubican en la esquina derecha del triángulo.



En esta representación, cada solvente ocupa un lugar bien determinado en el triángulo en que cada lado representa una escala de cada componente del parámetro de solubilidad.

Se determina en seguida experimentalmente el comportamiento de diferentes tipos de polímeros en sus solventes. Hansen (39) midió la solubilidad de una treintena de polímeros muy diversos (metacrilatos, epoxi, acetato de polivinilo, etc...) en 90 solventes diferentes.

Examinando el comportamiento de 0.5 g. de soluto en 5 ml. de solvente, se clasifican los resultados según la escala :

- 1 = Soluble
- 2 = Casi soluble
- 3 = Muy hinchado, Poco soluble
- 4 = Hinchado
- 5 = Poco hinchado
- 6 = Ningún efecto

Cada polímero presenta en el triángulo de solubilidad un área de solubilidad.

Estos conceptos han sido aplicados en el área de la conservación en las publicaciones de R.L Feller (42, 64), G. Torraca (43), L.S. Mora, P. Mora y P. Philippot (44).

Ellos midieron la solubilidad de las principales sustancias filmógenas naturales.

Conociendo el área de solubilidad de un polímero en el triángulo, se pueden elegir solventes de una parte u otra de esta área, eventualmente incluso cayendo fuera de la zona de solubilidad, pero donde la mezcla permitirá disolver el polímero.

Ej.: El área de solubilidad del aceite está situada en el triángulo, en el área marcada con la línea punteada.

La mezcla de un alcohol y de un compuesto halógeno, aunque cada uno caiga fuera del área, puede dar un punto situado dentro del área.

	F d	Fp	Fh	
Metanol	30	22	48	X 45 / 100
1,2 - Dicloroetano	67	19	14	X 15 / 100
Para una mezcla 50 : 50	15	11	24	X 25 / 100
x 50/100 = ½	33,5	9,5	7	X 15 / 100
	48,5	22,25	31,6	

La composición de un decapante comercial para los repintes oleosos es: 45% de dicloroetano, 15% de metanol, 25% de butanol y 15 % de formamida.

Se puede fácilmente encontrar una mezcla más simple que caiga en el mismo lugar del triángulo:

Solvente	Fd	Fp	Fh	
Dicloroetano	59	20	21	X 45 / 100
Metanol	31	23	46	X 15 / 100
Butanol	43	14	43	X 25 / 100
Formamida	28	42	30	X 15 / 100
	46,05	22,25	31,6	

Si reemplazamos por la mezcla :

Acetato de etilo	51	17	37	X 50 / 100
Dimetil formamida	41	32	27	X 50 / 100
	45,0	24,5	32,0	

La experiencia muestra que esta mezcla presenta la misma eficacia que el decapante.

Otros trabajos realizados por Ahmad y Yaseen intentan prever los valores de los parámetros de solubilidad de los solventes y de los polímeros en función del agrupamiento de átomos que contienen (45). Se constata un aumento de parámetro de solubilidad para las series:

δ normal > δ iso > ter

δ amilfenileter > δ amiletileter

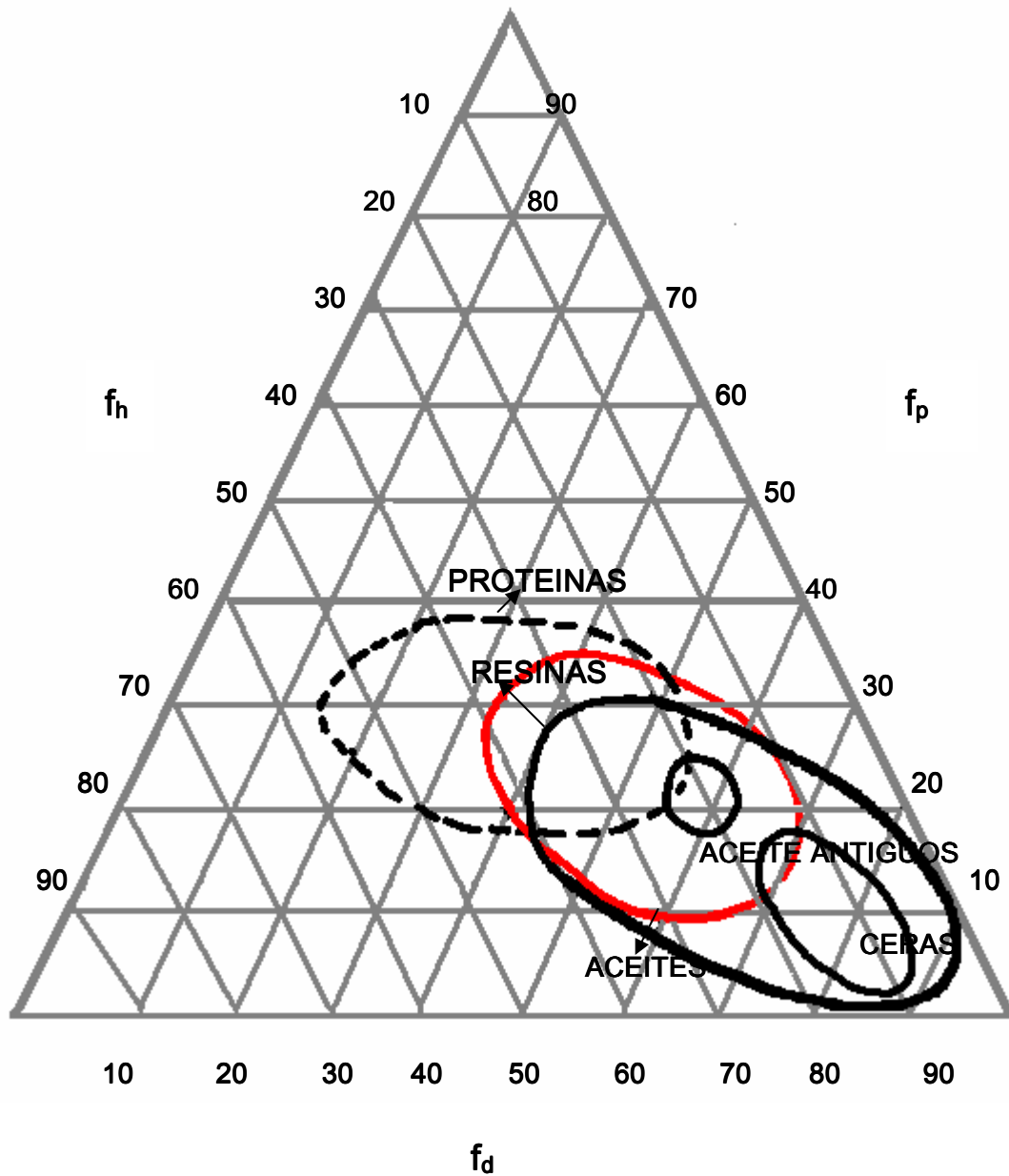
δ para > δ meta > orto

Cabe señalar que se ha constatado que el lugar de una mezcla de solventes en el triángulo no es suficiente para elegir una formulación destinada a una limpieza particular.

La velocidad de evaporación juega también un rol muy importante en la eficacia.

El triángulo no permite tomar en cuenta factores muy importantes como el poder de penetración, el tiempo de retención, etc.

Solubilidad de las sustancias filmógenas naturales (44)



Según J. P Teas (40)

		δ	f_d	f_p	f_h
1	Metanol	14.30	31	23	46
2	Etanol	12.92	36	19	45
3	n- propanol	11.97	40	16	44
4	n- butanol	11.30	43	14	43
5	1 – pentanol	10.60	47	12	41
6	2 – etil butanol	10.38	48	10	42
7	2 – etil hexanol	9.85	53	6	41
8	Metil isobutil carbinol	9.72	51	7	42
9	Propilenglicol	14.80	39	15	46
10	Etilenglicol	16.30	32	17	51
11	1,3 – butanediol	14.14	35	17	48
12	Glicerol	21.10	26	22	52
13	Ciclohexanol	10.95	50	12	38
14	M – cresol	11.10	49	17	34
15 A	Etil lactato	10.50	44	23	33
15 B	N – butil lactato	9.40	52	22	26
16	Dietilenglicol	14.60	25	30	45
17	Dipropilenglicol	15.52	30	25	45
18	Butil cellosolve	10.25	46	20	34
19	Metil carbitol	10.80	44	22	34
20	Solvente cellosolve	11.88	43	20	37
21	Diacetonol	10.18	37	29	34
22	Acetato de cellosolve	9.60	50	34	16
22 A	Metil cellosolve	12.06	39	22	39
23	Dietil éter	7.62	67	23	10
23 A	Furano	9.09	65	12	23
24	Dioxano	9.74	58	28	14
25	Metilal	8.52	57	32	11
26	Dietil sulfuro	8.46	66	26	8
26 A	Carbón disulfuro	9.97	86	7	7
26 B	Dimetil sulfoxida	12.93	37	33	30
27	Carbonato de propileno	13.30	48	43	9
28	γ - butirrolactona	12.78	43	36	21
29	Acetona	9.77	50	37	13
30	Metiletilcetona	9.27	53	30	17
31	Metilisobutilcetona	8.57	56	23	21
31 A	Metilisoamilcetona	8.63	58	22	20
32	Di – isobutilcetona	8.17	67	16	17
32 A	Isoforona	9.71	52	25	23
32 B	Acetoforona	9.68	58	25	17
33	Ciclohexanona	9.88	56	22	22
33 A	Tetrahidrofurano	9.52	55	22	23
34	Oxido de mesitilo	9.20	55	24	21
35	Etilacetato	9.10	51	17	37
36	n – butil acetato	8.46	60	16	24
36 - A	Acetato isoamílico	8.32	60	27	13
37	Isobutil isobutirato	7.80	63	22	15
38	Acetonitrilo	11.75	41	43	16
38 A	Butironitrilo	9.96	48	39	13

		δ	f_d	f_p	f_h
39	Nitrometano	12.06	41	46	13
40	Nitroetano	11.09	47	42	11
41	2 – nitropropano	10.02	58	33	9
42	Anilina	11.04	55	21	24
43	Nitrobenceno	10.62	59	29	12
44	Etanolamina	15.48	31	32	37
45	dimetilformamida	12.14	41	32	27
46	Dipropil amina	7.79	72	12	16
47	Dietil amina	7.96	62	19	19
47 A	Morfolina	10.52	53	21	26
47 B	Ciclohexil amina	9.05	63	15	22
47 C	Piridina	10.61	56	22	22
48	Tetracloruro de carbono	8.65	85	2	13
49	Cloroformo	9.21	67	10	23
50	Cloruro de etileno	9.76	63	23	14
51	Cloruro de metileno	9.93	59	20	21
52	1, 1, 1 – tricloroetano	8.57	68	17	15
52 A	1 – clorobutano	8.44	66	23	11
53	Tricloroetileno	9.28	68	12	20
53 A	2, 2 – dicloroetileter	10.33	54	37	9
54	Clorobenceno	9.57	70	15	15
55	o- diclorobenceno	9.98	69	15	16
56	α – bromonaftaleno	10.25	68	18	14
56 A	Ciclohexil cloruro	8.99	68	24	8
57	Benceno	9.15	76	7	17
58	Tolueno	8.91	78	6	16
59	Etil – benceno	8.80	80	5	15
59 A	Xileno	8.80	82	6	12
60	Estireno	9.30	76	9	15
61	Tetralina	9.50	83	4	13
62	Hexano	7.24	96	2	2
63	Ciclohexano	8.18	94	2	4
64	AGUA	23.50	19	22	58
65	ácido acético	10.35	40	19	41
66	ácido fórmico	12.15	33	20	47
67	ácido butírico	11.30	53	13	34
68	Benzaldehído	10.40	57	16	27
69	Anhídrido acético	10.85	36	37	27
70	Formamida	---	28	42	30
71	1,2 - dicloroetano	---	67	19	14

3.- Interacciones específicas

Las fuerzas de interacción que un solvente debe vencer para introducirse entre las moléculas o las micelas de las sustancias a disolver dependen de la naturaleza de dichas sustancias.

Una sustancia A será soluble en un solvente B si la energía necesaria para separar las moléculas A entre sí es similar a la necesaria para separar las moléculas B entre sí.

En el caso contrario, cada tipo de moléculas preferirá sus similares y no se mezclará con otras. Para establecer correctamente la elección racional de los solventes, se deben tener referencias más claras sobre las interacciones específicas posibles entre el sustrato a disolver y los solventes. Se puede decir, de una forma muy general, que la vieja regla de los alquimistas "SIMILIA SIMILIBUS SIMILIA", "lo similar disuelve lo similar", es muchas veces confirmada.

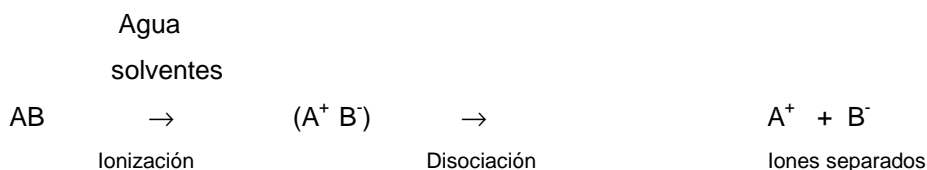
Principales interacciones específicas (46, 47):

A.- Atracción o repulsión eléctrica entre iones

Los iones son átomos o grupos de átomos que poseen una carga eléctrica.

Existen en estado sólido, como en el caso del cloruro de sodio en que los cristales se forman a partir de un agrupamiento de iones (electrolito verdadero). Aunque lo más común es que estos iones sólo se formen en solución (electrolitos potenciales).

Ciertos solventes tienen la propiedad de provocar la ionización y a veces la disociación de ciertos solutos.



Las fuerzas eléctricas entre los iones (llamadas fuerzas de Coulomb) son mayores en la medida en que las cargas Q_A y Q_B sean mayores, pero disminuyen cuando las distancias γ entre los iones aumentan y cuando la constante dieléctrica del solvente aumenta. La constante dieléctrica se señala con la letra E y es una medida relacionada a la conductibilidad eléctrica.

$$\text{Fuerzas de Coulomb} = \frac{QA \times QB}{\gamma^2 \times E}$$

Sólo los solventes de gran constante dieléctrica podrán vencer las poderosas fuerzas que unen a los iones entre sí y provocar así la disociación.

Estos solventes son llamados solventes disociadores.

Se clasifican arbitrariamente en 3 categorías:

Solventes no disociadores $E < 15$

Disociadores medios $15 < E < 40$

Disociadores fuertes $E > 40$.

En el cuadro siguiente se ve que:

Las Amidas son muy disociadores, luego vienen los nitrilos, los alcoholes y cetonas.

Los Factores estéricos intervienen una vez más, el propanol es más disociador que el isopropanol, el butanol es más disociador que el ter-butanol.

Los esterres, los derivados clorados y los hidrocarburos aromáticos y saturados están entre los compuestos menos disociadores.

El poder disociador de un solvente no está necesariamente ligado a su poder ionizante, que es la capacidad de transformar un enlace covalente en enlace iónico (ionización).

El poder ionizante depende de la capacidad de un solvente para captar o dar electrones.

Así, el ácido acético es ionizante pero no disociador.

El agua tiene las dos características, lo que explica en parte su excepcional poder solvente.

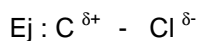
Los solventes disociadores actuarán particularmente, sobre los solutos polares, como las proteínas, los polisacáridos, las resinas terpénicas muy oxidadas, etc...

Constantes dieléctricas a	25 °C
N-metilformamida	182,4
N-metilacetamida	175,7
formamida	109,5
agua	78,5
carbonato de propileno	65,1
dimetilsulfoxida	48,9
nitrometano	38,6
dimetilacetamida	37,6
etilenglicol	37,7
acetonitrilo	37,5
dimetilformamida	36,7
nitrobenzeno	34,8
metil-1-pirolidona-2	33
metanol	32,6
dietilenglicol	29,4
benzonitrilo	25,2
etanol	24,3
acetona	20,7
propanol	20,1
metiletilcetona	18,5
isopropanol	18,3
ciclohexanona	18,3
acetofenona	17,4
butanol	17,1
éter monoetil E.G	15,9
isoamil alcohol	14,7
alcohol bencílico	13,1
piridina	12,3
ter-butanol	12,2
1,2-dicloroetano	10,4
diclorometano	8,9
tetrahidrofurano	7,4
ácido acético	6,2
acetato de etilo	6,0
clorobenceno	5,6
cloroformo	4,7
éter dietílico	4,2
diisopropileter	3,9

benceno	2,3
tolueno	2,4
sulfuro de carbono	2,6
tetracloruro de carbono	2,8
trietilamina	2,4
ciclohexanona	2,0
hexano	1,9

B.- Atracciones y repulsiones eléctricas entre moléculas dipolares

Se sabe que en ciertos enlaces, los electrones son más atraídos hacia uno de los átomos (llamado el más electronegativo). Lo que hace aparecer un **dipolo**.



La importancia de esta asimetría de las cargas es medida por el momento dipolar de la sustancia.

Entre los grupos captadores de electrones, están las aminas NH_2 , Metoxilos OCH_3 , hidroxilos OH y los átomos Cl , Br , I .

El grupo metil CH_3 es dador de electrones.

Para que las atracciones entre dipolos sean las máximas, deben ser adecuadamente orientados. Se sabe que en los líquidos las moléculas son orientadas al azar.

Este efecto eléctrico llamado de orientación depende por lo tanto mucho más de la temperatura y de la distancia entre los dipolos.



Los hidrocarburos saturados y aromáticos así como las moléculas simétricas (CCl_4 , CS_2) tienen momentos dipolares nulos o muy pequeños. Los halogenuros, los alcoholes, los eteróxidos, los ésteres, los ácidos, las aminas tienen momentos dipolares medianos.

Los glicoles, las cetonas, las amidas, los nitrilos, los derivados del azufre, se clasifican entre las moléculas más polares. Estas últimas tendrán mucho efecto sobre los iones y las moléculas polares y en particular los aceites y resinas muy oxidadas.

Momentos dipolares

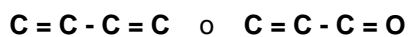
SOLVENTES	Debyes	SOLVENTES	Debyes
carbonato de propileno	5,0	alcohol bencílico	1,7
N - metilacetamida	4,3	propanol	1,7
metil - 1 - pirlidona -2	4,1	isopropanol	1,7
nitrobenceno	4,0	butanol	1,7
N - metilformamida	3,8	alcohol isoamílico	1,7
dimetilformamida	3,8	ácido acético	1,7
dimetilacetamida	3,8	ter_butanol	1,7
acetonitrilo	3,5	tetrahidrofurano	1,7
formamida	3,4	etanol	1,7
nitrometano	3,1	metanol	1,65
trietilenglicol	3,0	diclorometano	1,5
ciclohexanona	2,9	clorobenceno	1,55
acetona	2,7	diisopropileter	1,3
metiletilcetona	2,7	dietiléter	1,25
dietilenglicol	2,3	cloroformo	1,1
piridina	2,2	tolueno	0,4
etilenglicol	2,0	benceno	0
acetato de etilo	1,85	sulfuro de carbono	0
agua	1,8	ciclohexanona	0
1,2 -dicloroetano	1,75	hexano	0
		tetracloruro de carbono	0

C.- Interacciones entre moléculas polares y no polares

Una molécula que posee un dipolo permanente puede provocar la formación de un dipolo inducido acercándose a una molécula no polar.

Estas fuerzas inducidas no dependen de la temperatura ya que la orientación del dipolo inducido es forzosamente la misma que la del dipolo inductor. Estas varían con la distancia y la facilidad de la segunda molécula para orientar sus cargas eléctricas, es decir su polaridad.

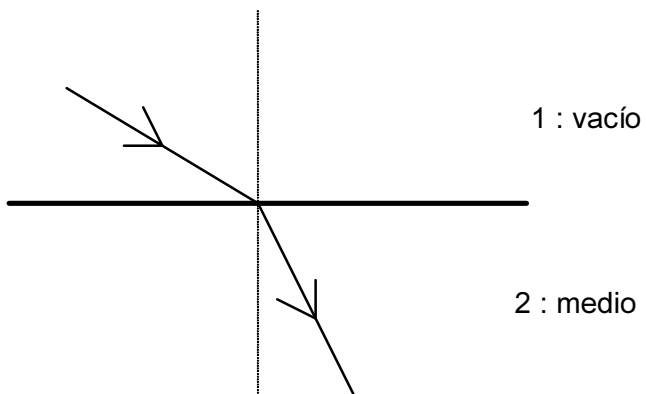
La polaridad de una molécula está determinada por la presencia de electrones móviles, fáciles de desplazarse. Estos electrones se encuentran sobre todo en los derivados aromáticos (Benceno, Tolueno) y los compuestos que tengan dobles enlaces conjugados.



Una propiedad física, el índice de refracción, está directamente ligado a la polarización.

Cabe recordar que el índice de refracción de un medio es la relación entre la velocidad de propagación de un rayo luminoso en el vacío, en relación a su velocidad en el medio.

$$n = \frac{V_1}{V_2}$$



Índices de refracción	n_D^{20}		n_D^{20}
bromobenceno	1.6598	N - metilacetamida	1.4277
sulfuro de carbono	1.6255	dimetilformamida	1.4269
nitrobenceno	1.5525	ciclohexano	1.4263
alcohol bencílico	1.5396	diclorometano	1.4246
Benzonitrilo	1.5289	carbonato de propileno	1.4209
clorobenceno	1.5248	dioxano	1.4224
Percloetileno	1.5053	dietilenglicol dietiléter	1.4115
Piridina	1.5092	alcohol isoamílico	1.4053
Benceno	1.5011	tetrahidrofurano	1.4050
Tolueno	1.4969	butanol	1.3992
O-xileno	1.5054	nitrometano	1.3935
m-xileno	1.4972	isooctano	1.3935
p-xileno	1.4958	propanol	1.3853
dimetilsulfoxida	1.4783	ter-butanol	1.3838
Tricloetileno	1.4777	metiletilcetona	1.3785
1,1,2 -tricloroetano	1.4711	isopropanol	1.3771
1 - metil -2 - pirlidona	1.4666	hexano	1.3749
tetracloruro de carbono	1.4603	acetato de etilo	1.3724
Trietilenglicol	1.4568	ácido acético	1.3721
Formamida	1.4475	diisopropileter	1.3679
Dietilenglicol	1.4472	etanol	1.3611
Cloroformo	1.4433	acetona	1.3588
dimetilacetamida	1.4351	dietiléter	1.3526
Etilenglicol	1.4318	acetonitrilo	1.3442
N - metilformamida	1.4310	agua	1.3330
		metanol	1.3285

Los solventes más polarizables tienen fuertes interacciones con las moléculas polares.

D.- Interacciones entre moléculas no polares

La polaridad influye igualmente en las interacciones que pueden producirse entre moléculas sin dipolo permanente. La nube electrónica de éstas puede deformarse momentáneamente al acercarse otra molécula, aunque esta última no presente dipolo permanente.

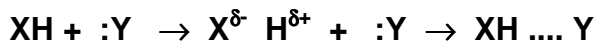
Este tipo de interacciones se llaman Fuerzas de Dispersión.

Elas son responsables de las fuerzas de cohesión entre moléculas poco o no polares.

Son particularmente poderosas en los hidrocarburos aromáticos que tienen nubes electrónicas muy deformables.

E.- Enlaces de hidrógeno

Los enlaces de hidrógeno son la ubicación de un átomo de hidrógeno común, para un dador de hidrógeno (X) y un captor de hidrógeno (Y), que tienen su par de electrones libres.



X es un átomo electronegativo. Favorece la formación de un dipolo que será atraído por el par de electrones que tiene Y. Por su pequeño tamaño y la ausencia de nube electrónica alrededor de él, el protón autoriza un acercamiento mayor de los átomos X e Y, provocando mayor fuerza en la unión. Tomando en cuenta la electronegatividad, son los átomos de oxígeno, los mejores dadores X. Los solventes que poseen un grupo dador de protones (OH, NH, ...) son llamados solventes próticos, los otros se llaman apróticos.

A continuación, una tabla resume las participaciones posibles de los diferentes tipos de compuestos con enlaces H:

Sólo el agua es capaz de rivalizar con los numerosos enlaces de hidrógeno que unen entre ellas a las moléculas de los polisacáridos y de las proteínas.

Habrá entonces que utilizar un solvente acuoso para disolver o hinchar estas sustancias, sin degradarlas.

Es posible eliminar proteínas tratándolas con un solvente ácido: Este provoca una hidrólisis de las grandes moléculas y las separa en fragmentos más pequeños. La capa pierde así su resistencia mecánica y se elimina fácilmente.

Los alcoholes, las aminas primarias y secundarias, y las amidas son buenos solventes de las resinas terpénicas y los aceites antiguos.

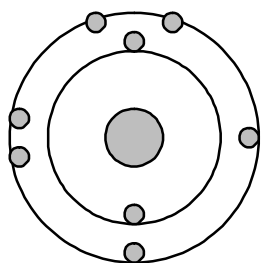
Enlaces de hidrógeno

Compuestos	Dadores H	Captadores H
hidrocarburos saturados, CS ₂ CCl ₄ , ceras, betunes, etc,	-	-
derivados halógenos que contienen hidrógenos (CHCl ₃)	+	-
cetonas, aldehídos, éteres, aminas terciarias, esterés, hidrocarburos etilénicos y aromáticos, DMF, ... aceites frescos.	-	+
agua, alcoholes, glicoles, ácidos carboxílicos, aminas primarias y secundarias, amidas,... Polisacáridos, proteínas, resinas terpénicas, aceites antiguos.	+	+

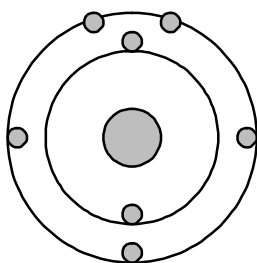
F.- Intercambio de electrones

Los electrones intercambiados pueden ser de diferentes tipo (σ , halogenuros de alquilos; π , hidrocarburos etilénicos, aromáticos ; n, par de electrones libres).

Los dadores de electrones "n" agrupan solventes muy importantes: Estos electrones son por ejemplo los dos pares de electrones libres que se encuentran en el átomo de oxígeno o el par de electrones libres del átomo de nitrógeno.



oxígeno



nitrógeno

Se encuentran en las cetonas, los éteres, los alcoholes, las aminas, las amidas, etc...

Estos solventes son coordinadores: Forman enlaces de coordinación (Ubicación en común de dos orbitales, ej. 2 electrones. Estos últimos abastecidos por el mismo átomo, contrariamente al enlace covalente donde cada átomo provee un electrón). Es el poder donante de electrones del solvente que determina también su aptitud para ionizar los compuestos disueltos: Pueden por lo tanto ser ionizantes.

CAPITULO 2

Descripción de los principales solventes utilizados en conservación

I.- Hidrocarburos saturados

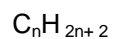
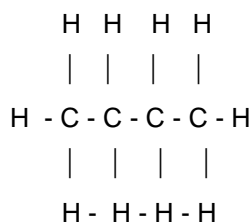
1.- Nomenclatura y ejemplos (49, 50, 53, 54)

Los hidrocarburos saturados son compuestos orgánicos que contienen solamente átomos de carbono e hidrógeno, y únicamente con enlaces simples.

El carbono tiene por lo tanto cuatro enlaces y el hidrógeno uno. Son muy poco reactivos.

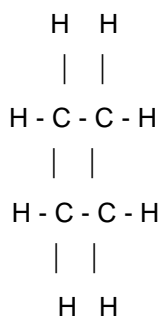
Los hidrocarburos alifáticos saturados (o alcanos) presentan cadenas abiertas (a).

En los hidrocarburos alicíclicos, las cadenas forman ciclos.



N - butano

(a)



ciclobutano

(b)

Los hidrocarburos saturados líquidos, que son utilizados como solventes, presentan entre 5 y 17 átomos de carbono.

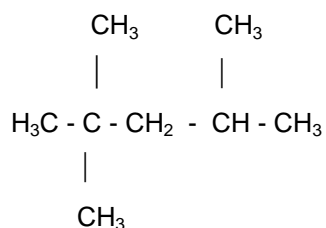
Son obtenidos principalmente por destilación de petróleo.

Ejemplos:

n-hexano: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$, principal constituyente del éter de petróleo
60 - 80.

n -octano: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$, su concentración en la bencina (nafta) sirve como referencia para calcular el poder detonante.

Isooctano: 2, 2, 4 - trimetilpentano



2.- Migración - evaporación - disolución

Se especifican aquí las características físicas medibles (48, 3) y susceptibles de influenciar la migración de los solventes (viscosidad y tensión superficial), su evaporación (T° de ebullición, presión de vapor, calor latente de vaporización). Así también, se señalan las interacciones específicas responsables de la disolución (constante dieléctrica, momento dipolar, índice de refracción).

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención				Interacciones específicas	
	viscosidad Cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	___20 n _D
n - hexano	0,30	18,8	68,6	120	82	1,9	0,0	13,750
Metilciclo hexano	0,88	25,6	80,7	77	86	2,0	0,0	14,263
Ciclo hexano	0,65	24,6	100,9	40	77	2,1	0,3	14,235
n-heptano	0,37	21,2	98,2	36	76	1,97	0,0	13,877
n-octano			125,6	10	71			
Isooctano	0,45	19,2	99,3					
n-decano			173,7	2,7	60		0,0	14,120
n-dodecano	1,39	26	216				0,0	1,40
Éter de Petróleo	0,48	19,9	40 - 60					
White spirit	0,89	25,4	150 - 195					

a.- Migración

Los hidrocarburos saturados alifáticos se clasifican dentro de las sustancias muy poco penetrantes; los hidrocarburos alicíclicos lo son un poco más.

b.- Evaporación

La fase 1, que corresponde a la evaporación del solvente que permaneció en la superficie del cuerpo poroso, es inferior a 15 minutos para los Hidrocarburos saturados con hasta 8 átomos de carbono (isooctano).

La retención es débil durante la fase 2, del orden de 1 a 2 %. El white spirit, que es el solvente menos volátil testeado, no se evapora completamente hasta pasados 7 días.

c.- Disolución - interacciones específicas

Las moléculas de hidrocarburos saturados no tienen momento dipolar permanente y una constante dieléctrica muy débil. El grupo metil puede funcionar como dador de electrones, pero el efecto se produce a corta distancia. Esto hace que los derivados iso y ter sean ligeramente más polares que las cadenas lineales. De todas formas se pueden clasificar entre los solventes no ionizantes y no disociadores. No tienen ningún efecto solvente sobre los electrolitos potenciales (sales, ácidos, bases).

Son apolares, muy poco polarisables y aproticos. No intercambian fácilmente electrones. En resumen, estos compuestos son especialmente inertes y se utilizan como diluyentes.

d.- Toxicidad

Estos compuestos son poco tóxicos. En fuertes dosis, pueden provocar irritaciones en las vías respiratorias y tener algunos efectos narcóticos. Como son muy buenos disolventes de las grasas, se debe evitar el contacto con la piel. A continuación se entregan las concentraciones máximas permitidas (MAC), es decir la concentración promedio del solvente en el ambiente, aplicable en una exposición repetida (8 horas por día - 5 días a la semana), durante una vida de trabajo profesional y sin producir un efecto nocivo (51).

(52)

Solvente	MAC en ppm
n-hexano	100
Heptano	500
Ciclohexano	300
Metilciclo Hexano	500
Octano	500

4.- Utilización

Los hidrocarburos alifáticos disuelven bien los compuestos que, al igual que ellos, contienen cadenas hidrocarbonadas. Es el caso de las materias grasas como grasas, aceites, ceras, parafinas, betunes, caucho natural,...

Siendo buenos solventes de las grasas, pueden servir para la limpieza en seco de textiles.

II.- Hidrocarburos no saturados

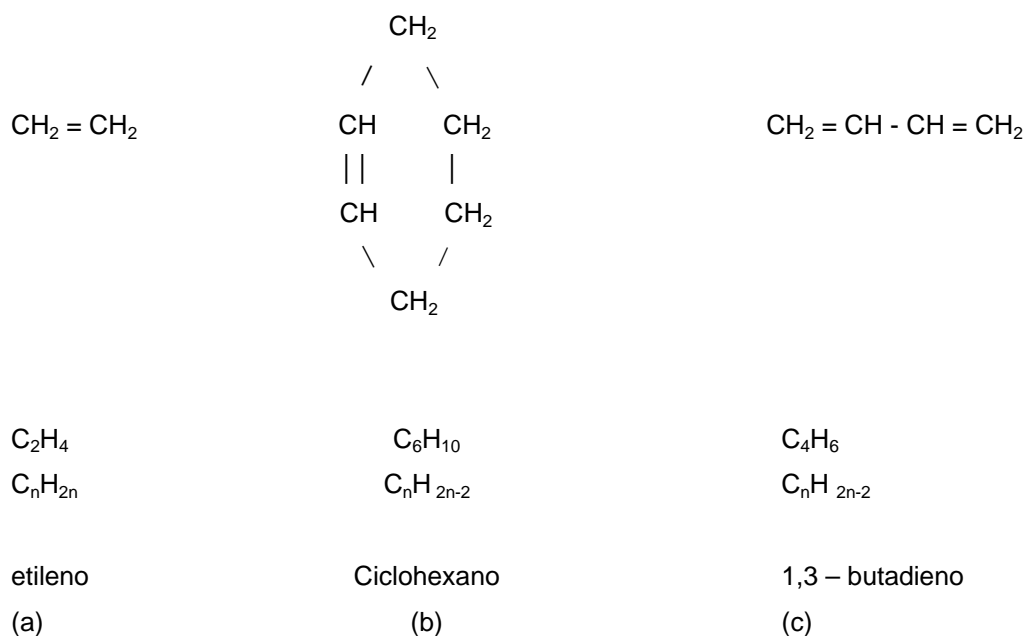
Este capítulo será breve, tomando en cuenta los inconvenientes presentados por sus componentes, lo que los hace poco recomendables en conservación.

1.- Nomenclatura y ejemplos

Los hidrocarburos no saturados etilénicos contienen uno o varios enlaces $C = C$.

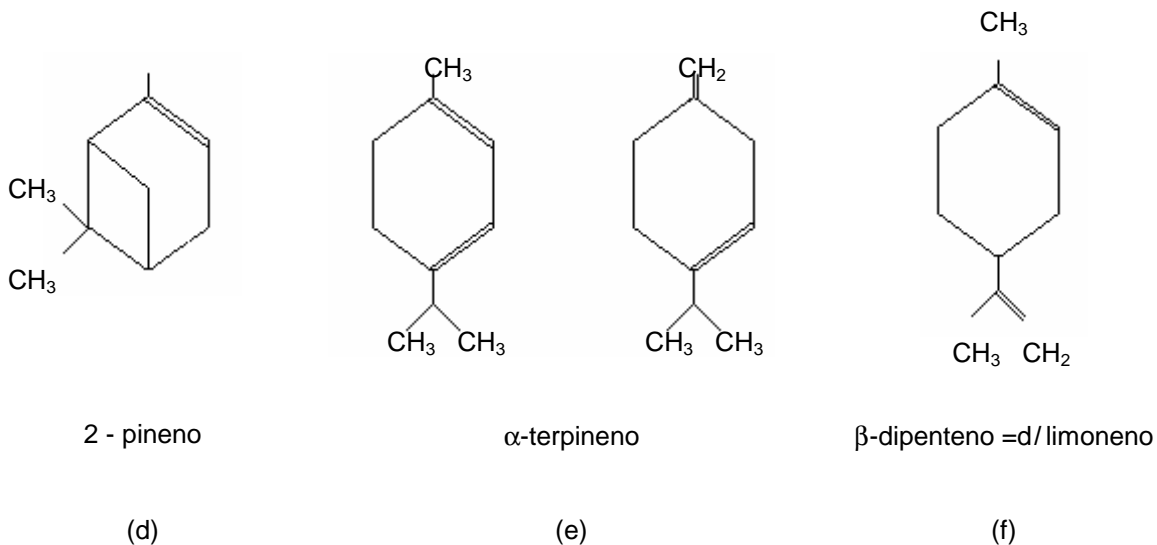
Son cadenas abiertas (alquenos) o cíclicas (cicloalquenos).

Cuando dos dobles enlaces $C = C$ están separados por un solo enlace simple $C - C$, se dice que los dobles enlaces son conjugados (c).



Estos dobles enlaces los hacen muy sensibles a las reacciones de oxidación y polimerización que originan productos coloreados e insolubles.

Se encuentran estos tipos de compuestos en la trementina (2-pineno (d), terpinenos α y β (e), dipentenos (f) y en la esencia de Aspic.



2.- Migración - Evaporación - Disolución

A pesar de su buen poder solvente, sobre todo en las resinas naturales, es mejor no utilizar estas sustancias en la limpieza de objetos de arte.

Las reacciones de oxidación y de polimerización forman compuestos oscuros e insolubles que quedan atrapados en los cuerpos porosos.

La trementina se estanca varios meses en los cuerpos porosos y puede provocar “ablandamientos” con consecuencias desastrosas en pinturas nuevas.

3.- Toxicidad (51)

Estos compuestos afectan el sistema nervioso central, son anestésicos e irritantes de las mucosas y de la piel. La esencia de trementina puede causar inflamación de los riñones.

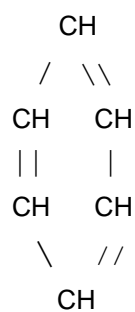
Solventes	MAC en ppm
esencia de trementina	100

III.- Hidrocarburos aromáticos

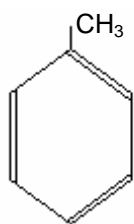
1.- Nomenclatura y ejemplos

Estos compuestos no saturados se caracterizan por la presencia de electrones deslocalizados en toda la molécula.

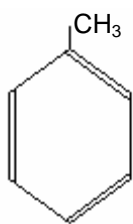
Se representan, la mayoría de las veces, con la vieja fórmula de Kekulé (a).



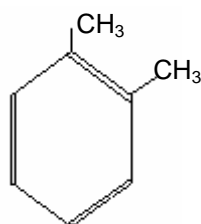
Benceno



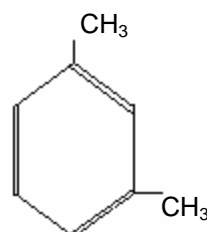
tolueno
(a)



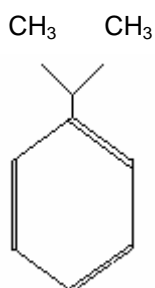
Ortho -
(b)



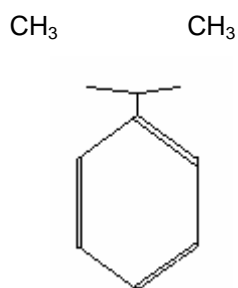
Meta - xileno



Para -
(c)



Cumeno (d)



Cimeno (e)

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad Cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n _D
benceno	0,60	29,6	80,1	100 (26°C)	94,3	2,3	0,0	1,5014
tolueno	0,54	29,1	110,6	20 (18,4 °C)	86	2,4	0,4	1,4969
o - xileno			144,4	5 (20,2 °C)	82,9	2,4	0,62	1,5029
m -xileno			139,1	5 (16,8 °C)	81,8			1,4945
p - xileno	0,57	28,6	138,3	5 (15,5 °C)	81,0		0,0	1,4932
cumeno	0,86	28,7	152,4	5 (26,8 °C)		2,3		1,4947
cimeno	1,00		176,7	5 (44,6 °C)		2,25		1,4947

a.- Migración

Tomando en cuenta su baja viscosidad y la tensión superficial bastante elevada, los solventes aromáticos son penetrantes.

b.- Evaporación

Los solventes aromáticos utilizados en conservación se evaporan rápidamente y permanecen poco tiempo en las capas pictóricas. En nuestros ensayos sobre capas pictóricas, el benceno fue eliminado completamente después de 8 minutos, el tolueno después de 100 minutos, el paraxileno después de 1 día, el cumeno después de tres días.

c.- Disolución

Con su constante dieléctrica baja y su débil momento dipolar, las interacciones de los hidrocarburos aromáticos con el soluto son relativamente débiles. Ellas resultan esencialmente de la polarización de las moléculas: Fuerzas de inducción y de dispersión.

Son poco ionizante, no ionizante, apolares, muy polarisables y dispersivas.

Desde el punto de vista del intercambio de electrones, pueden funcionar como dadores de electrones, son bases débiles y por lo tanto pueden también intervenir en los enlaces de hidrógeno como captadores de protones.

3.- Toxicidad

Los hidrocarburos aromáticos ejercen una acción depresiva en el sistema nervioso central. Son irritantes de la piel y de las mucosas. El benceno ataca la medula ósea.

Se debe evitar su uso.

Solvente	MAC en ppm
benceno	6
tolueno	200
xileno	200
cumeno	50

4.- Utilización

Los solventes aromáticos disuelven muy bien los aceites, las grasas y las ceras, las parafinas, cerasinas, betunes, etc., como los hidrocarburos saturados.

Gracias a su buena polaribilidad, disuelven también otros compuestos como ciertas resinas naturales frescas (colofonia, damar, elemi y mastic).

El cumeno, o p-metil isopropileno fue compuesto como sustituto de la trementina.

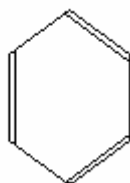
Estos solventes disuelven también la mayoría de las resinas sintéticas.

IV.- Hidrocarburos halógenos

1.- Nomenclatura y ejemplos

Entre los derivados halógenos (flúor, cloro, bromo, yodo) de los hidrocarburos, sólo los cloruros son solventes corrientemente utilizados en conservación.

CH_2Cl_2 diclorometano (a)	CHCl_3 cloroformo (b)	CCl_4 tetracloruro de carbono (c)	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ 1,2 - dicloroetano (d)
$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$ 1,1,1 - tricloroetano (cloroetano) (e)	$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ tricloroetileno (TRI) (f)	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ percloroetileno (PER) (g)	



Monoclorobenceno
(h)

2.- Migración - evaporación - disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad Cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	n_D^{20}
diclorometano	0,40	29,5	40,7	349	78,74	9,14	1,54	1,4244
cloroformo	0,51	28,2	61,3	159,6	59	4,90	1,1	1,4467
1,2 - dicloroetano	0,75	33,2	83,7	60 (18 °C)	77,3	10,5	1,75	1,4451
tetracloruro de C.	0,97	27,6	76,7	91	46,5	2,24	0,0	1,4630
1,1,1 - tricloroetano	0,76	26,7	74,1	100	54,2			1,4376
percloro-etileno	0,83	32,2	120,8	20 (26°C)	50,1	2,20		1,5035
cloro-benceno	0,72	33,7	131,8	8,76	77,6	5,53	1,55	1,5250

a.- Migración

Los hidrocarburos halógenos son solventes muy móviles.

Penetran fácilmente en los cuerpos porosos pero salen de ellos con la misma facilidad.

b.- Volatilidad - retención

Exceptuando el clorobenceno, la fase 1 es inferior a 15 minutos para todos los solventes aplicados en el cuadro. La fase 2 es igualmente corta. Entre los solventes clorados estudiados, es el clorobenceno el que permanece más tiempo en una pintura: un día.

c.- Disolución

Los enlaces C-Cl son susceptibles de ionizarse en $C^{\delta+} Cl^{\delta-}$ por la electronegatividad del cloro. En ciertas moléculas muy simétricas, estos dipolos se anulan (tetracloruro, trans-dicloroetano). Los halogenuros no simétricos pueden, igualmente, funcionar como dadores de electrones.

Los halogenuros saturados son poco ionizantes, no disociantes (el diclorometano y el 1,2-diclorometano lo son más que los otros), apolares por las simetrías y poco polares para los otros; poco polarisables. Algunos pueden formar débiles enlaces de hidrógeno. Pueden ser receptores de H^+ . El tetracloruro y el 1,2-dicloroetano son no coordinadores.

Los halogenuros aromáticos son muy polarisables.

3.- Toxicidad

Estos solventes son peligrosos para el hígado, los riñones y el sistema nervioso central. Por su poder desengrasante, se debe evitar el contacto directo con la piel.

Solvente	MAC en ppm
diclorometano	500
cloroformo	50
tetracloruro de carbono	10
1,2-dicloroetano	50
1,1,1-tricloroetano	350
1,1,2-tricloroetileno	100
percloroetileno	100
cloro benceno	75

4.- Utilización

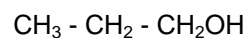
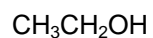
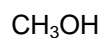
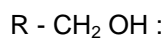
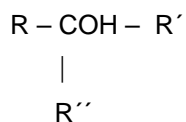
Los solventes clorados son utilizados en la industria por sus muy buenas propiedades solventes para las materias grasas (limpieza en seco). Disuelven ciertas resinas naturales, sobre todo las blandas, y mas dificilmente los copales duros, el sandarac, el shellac, etc.

V.- Alcoholes

1.- Nomenclatura y ejemplos (18, 49, 50)

Los alcoholes son derivados con uno o varios grupos hidroxilos, llevados por un carbono saturado.

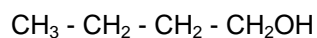
Se distinguen los alcoholes primarios, R-CH₂OH, secundarios, R-CHOH-R' y terciarios,



metanol

etanol

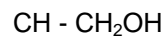
propanol



butanol



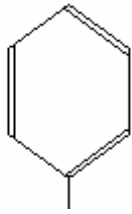
\



/

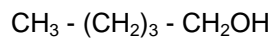


Isobutanol

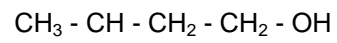


CH₂ OH

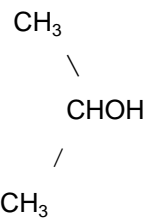
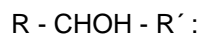
Alcohol bencílico



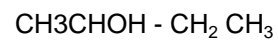
alcohol amílico



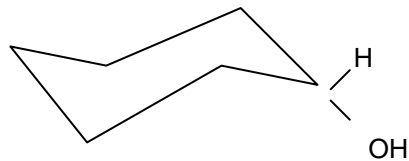
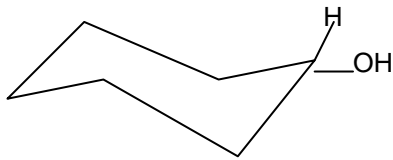
alcohol isoamílico



Isopropanol

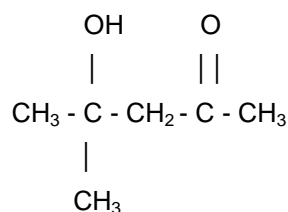


butanol
secundario

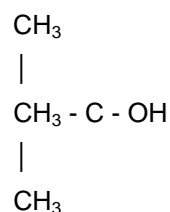


(ecuatorial - axial)

R - COH - R' :



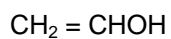
diacetona alcohol



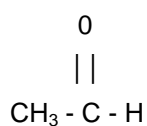
terciobutanol

Es el etanol (del árabe alkohol: materia sutil) que dio su nombre a la función. Estas soluciones acuosas provenientes de reacciones de fermentación, son conocidas desde la antigüedad. Tomando en cuenta su gran afinidad con el agua, el alcohol anhidrido (o absoluto) necesita una preparación especial. Las soluciones que se compran en el comercio contienen aproximadamente 5 % de agua (alcohol 95%). Se desnaturaliza con éter para hacerlo imposible de consumir.

Cuando un grupo hidroxilo es llevado por un carbono etilénico, el derivado es llamado ENOL, R - CH₂ = CHOH. Son derivados inestables que se transforman en derivados carbonilos.

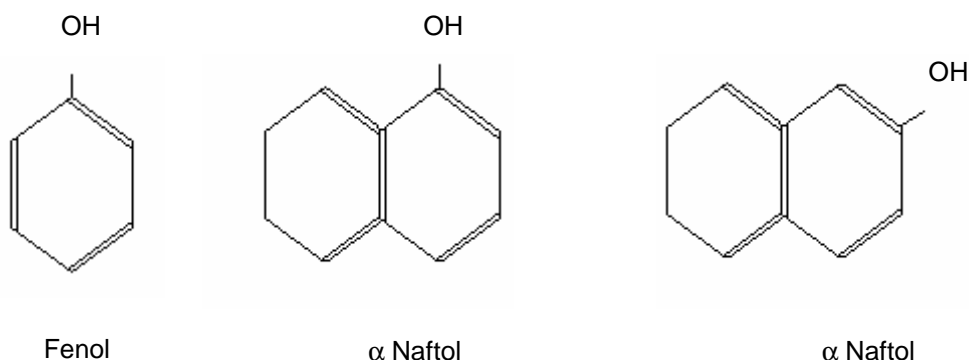


alcohol vinílico



acetaldehído

Cuando el hidróxido está unido a un ciclo aromático, el compuesto es un FENOL:



Estos compuestos son sólidos a temperatura normal. Están muy presentes en la naturaleza (proteínas, colorantes, etc.)

2.- Migración - evaporación – disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad Cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
metanol	0,52	23,8	65	100	262,8	31,2	1,65	1,3285
etanol	1,08	22,9	78	40	204,3	25,7	1,7	1,3611
n-propanol	2,25	24,2	97	20 (25°C)	163	20,1	1,7	1,3853
isopropanol	2,22	21,7	82	33	159,4	18,3	1,7	1,3771
butanol	2,96	25,1	118	4,39	143,3	17,1	1,7	1,3992
isobutanol	3,94	23,3	108	10 (21,9°C)	138,8	17,9	1,7	1,3962
butanol sec.	3,63	23,9	100	12,1				1,3949 (dl)
Terciobutanol	5,37	20,8	83	30,6	134,4	12,2	1,7	1,3847
alc. amílico	3,50	25,8	138	2,8	136	5,1		1,4100
alc. Isoamílico	4,65	24,2	132	2,3	120,6	14,1	1,7	1,4075
cicloexanol	56,2 (48)	34,2	161	1	105,4	15	1,7	1,465
alc. benzílico	6,39	41,1	205		108	13	1,7	1,5395
diacetona alc.	3,01	31,4	167	4	111		2,5	1,4242

a.- Migración

Los alcoholes alifáticos presentan tensiones superficiales comparables, pero una viscosidad creciente en relación al largo de la cadena carbonada. Su poder de penetración disminuye por lo

tanto, con el aumento del peso molecular. La diacetona alcohol puede ser considerada como muy penetrante.

b.- Volatilidad - retención

El general, la fase 1 es muy rápida (entre 30 minutos y 4 horas), salvo en el caso de la diacetona alcohol y el cyclohexanol.

La retención durante la fase 2 es menor en el etanol, seguida en orden, por el propanol, butanol, metanol e isopropanol. Las cantidades retenidas son inferiores al 3%. La duración de la evaporación es de algunos días, salvo para la diacetona alcohol, la cual según nuestras mediciones, permanece por más de 20 días.

Los alcoholes presentan fuertes interacciones intermoleculares que se traducen en elevados valores de calor latente de vaporización y bajas presiones de vapor saturantes.

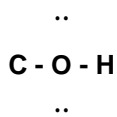
De pesos moleculares comparables, son por lo tanto mucho menos volátiles que los hidrocarburos alifáticos correspondientes e incluso que los derivados halogenados.

El metanol, en particular, presenta un muy alto valor de calor latente de vaporización. Su retención es elevada.

c.- Disolución

El grupo hidroxilo O-H se caracteriza sobre todo por su capacidad de formar enlaces de hidrogeno.

Los alcoholes pueden funcionar a la vez como dadores de protones, pero también como receptores, gracias a los dos pares de electrones libres del oxígeno. (electrones n):



De hecho, son ionizantes, coordinantes y próticos. Son igualmente disociantes tomando en cuenta su constante dieléctrica elevada. El metanol presenta el valor más elevado.

Son poco polarizables por su índice de refracción, salvo evidentemente en el caso del alcohol bencílico en que la proximidad del ciclo juega su papel.

3.- Toxicidad

Si bien los alcoholes son en conjunto poco peligrosos, se debe recordar que el metanol puede provocar, sobre todo por ingestión, alteraciones digestivas, metabólicas, neurofísicas y oculares. El ciclohexanol tiene una acción narcótica. Afecta el hígado, los riñones y el sistema vascular. El alcohol isoamílico tiene vapores tóxicos cuya inhalación prolongada conduce al coma.

Solvente	MAC en ppm (52)
metanol	200
etanol	1000
isopropanol	400
propanol	200
n-butanol	100
ciclohexanol	50

4.- Utilización

Los alcoholes de bajo peso molecular no son miscibles en los hidrocarburos alifáticos, con los cuales tienen muy poca posibilidad de interacción.

Por el contrario, gracias a sus características coordinantes y próticas, se clasifican entre los solventes más utilizados en conservación. Disuelven las resinas naturales, incluyendo el sandarac, los copales, la shellac, etc.

Son muy útiles para la eliminación de barnices. El alcohol n-butílico es utilizado en varias formulas industriales de pinturas, barnices y decapantes, pero es relativamente tóxico.

El alcohol benzílico es un solvente de la gelatina, y en caliente de la caseína.

La diacetona alcohol disuelve los aceites, grasas, ceras y resinas naturales. Su acción y su retención lo clasifican entre los decapantes.

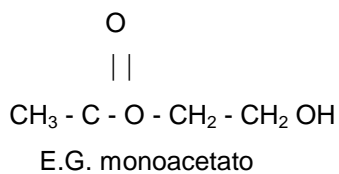
El fenol diluido en agua (3:1) es utilizado como diluyente en la separación de aminoácidos, para el análisis de proteínas (55).

V. b.- Glicoles - Polioles

1.- Nomenclatura - ejemplos

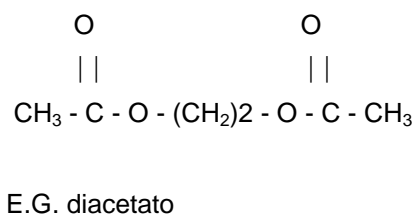
Solventes industriales importantes que tienen varias funciones hidroxilo. Casi todos derivados del etilenglicol.

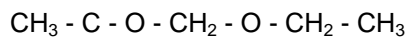
$\text{CH}_2 \text{OH} - \text{CH}_2 \text{OH}$
etilenglicol



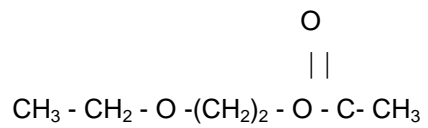
$\text{CH}_2 \text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 \text{OH}$
glicerina

$\text{CH}_2 \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
E.G monoetileter
"cellosolve"

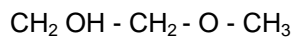




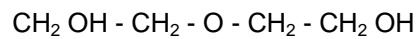
acetato de cellosolve



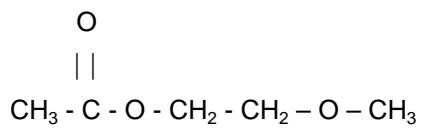
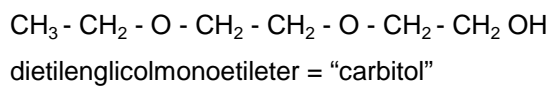
E.G. etoxietilacetato



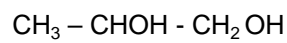
metilcellosolve



dietilenglicol



Acetato de metilcellosolve



Propilenglicol

2.- Migración - evaporación - disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
etilenglicol (E.G)	21	49,8	197	1 (54°C)	191	38,66	2,0	1,4318
dietilenglicol (E.G)	38	45,7	245,5	1 (92°C)	150		2,3	1,4472
trietilenglicol (E.G)	47,8	45,2	287	0,1 (83 °C)	179		3,0	1,4568
E.G acetato			182					
cellosolve	2,05	32	135	3,8				1,406
acetato de cellosolve	1,2	31,8	156	1,2				1,4030
carbitol	3,85 (25°C)	35,5	196	1 (45°C)	96,3			1,4273

a.- Migración

Tomando en cuenta su fuerte tensión superficial, los glicoles presentan una importante penetración capilar, matizada eso si por los compuestos de alto peso molecular y su gran viscosidad.

b.- Volatilidad - retención

La muy baja volatilidad de sus compuestos y su retención elevada, los clasifican entre los solventes más peligrosos desde el punto de vista de su utilización en los objetos de arte.

Su empleo es tan peligroso como es de eficaz su poder solvente.

Una vez aplicado sobre las pinturas, permanecen actuando en ellas durante varios meses, reblandeciendo los aglutinantes, los colorantes y barnices. Por otro lado y tomando en cuenta su fuerte nivel de higroscopicidad (el etilenglicol puede absorber hasta dos veces su peso en agua), pueden absorber la humedad ambiente, lo que representa un peligro para los aglutinantes y barnices y que favorece el incremento de moho.

Se desaconseja formalmente su utilización en cuerpos porosos.

c.- Disolución

Las propiedades son las mismas de los alcoholes: Polares, Ionizantes, coordinantes, próticos, disociantes y medianamente polarisables. Sus numerosas y diversas interacciones específicas los clasifican dentro de los solventes decapantes.

3.- Toxicidad

Tomando en cuenta su débil volatilidad, son muy peligrosos si se llegan a ingerir (riñones, edema pulmonar,...). La dosis letal de etilenglicol para el hombre es de 1,4 ml/kg.

Solvente	MAC en ppm
celosolve	200
acetato de celosolve	100
metilcelosolve	25
acetato de metilcelosolve	25

El etilenglicolmetileter (metilcelosolve) ha provocado graves intoxicaciones en la industria (anemia, retardo mental).

4.- Utilización

Estos alcoholes son miscibles en toda proporción en el agua. Se les puede mezclar sin problema con otros alcoholes, cetonas, pero no o con mucha dificultad con los hidrocarburos saturados y aromáticos, y sus derivados halogenados.

Los glicoles son utilizados como antieles y como agentes para humidificación. La industria de la pintura y de las materias plásticas los utiliza como solventes. Son utilizados sobre todo en la composición de las tintas y de los bolígrafos. Disuelven los aceites, la mayoría de las resinas naturales y sintéticas, la caseína, las dextrinas, la gelatina, etc.

Cabe volver a repetir que a pesar de su gran poder disolvente, estos solventes deben evitarse en la conservación ya que tienen niveles de retención muy altos en los cuerpos porosos.

VI.- Éteres - Óxidos

1.- Nomenclatura - ejemplos

Los éteres-óxidos son compuestos de fórmula:



Estos resultan de la unión de dos alcoholes con la eliminación de una molécula de agua. Los alcoholes pueden ser idénticos (éteres simples) o diferentes (éteres mixtos).

Los éteres sufren una auto oxidación más rápida a la luz que en la oscuridad.

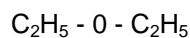
Forman casi siempre peróxidos inestables (posible explosión), que se descomponen espontáneamente en ácidos, alcoholes y éteres.

Su hidrólisis da como resultado agua oxigenada, aldehídos y alcoholes. Estos productos oxidantes pueden ser peligrosos para los aglutinantes, barnices, pigmentos, colorantes, fibras, etc.

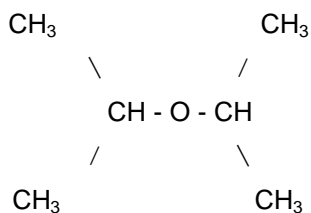
Es recomendable asegurarse de la ausencia de peróxidos en los solventes éteres que se utilizan.

Reaccionan con los derivados clorados que cambian sus cloros por radicales variados.

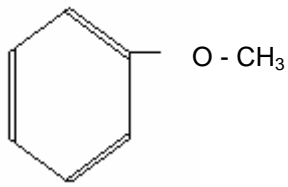
La reacción puede ser violenta.



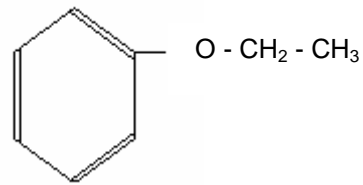
éter etílico



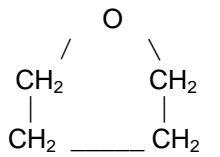
éter isopropílico



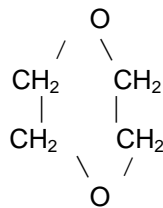
Metilfenileter



Etilfenileter (fenetol)



tetrahidrofurano



dioxano

Nota: Hemos incluido a los éteres de glicoles en el grupo de glicoles - polioles, ya que tienen propiedades muy similares.

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
éter etílico	0,24	18,6	34,6	400 (18°C)	86,08	4,4	1,25	1,3526
éter isopropílico	0,38	18,3	68,4	200 (30°C)	68		1,3	1,3679
éter n-butílico	1,6	22,9 (48)	142,4		68,8		1,3	1,3992
éter isoamílico		24,8 (48)	173,4	1 (18°C)	65,9	3,14		
tetrahidrofurano	0,51	28,2	66	76 (25°C)		7,58	1,7	1,4050
dioxano	1,15	33,7	101,3	40 (25°C)	98,6	2,23	0,4	1,4224
éter metil-fenil			155,4				1,27	1,5279
éter etil-fenil			170				1,0	1,5076

a.- Migración

A pesar de su débil viscosidad, los éteres alifáticos son poco penetrantes, ya que su evaporación es muy rápida. Por el contrario, el tetrahidrofurano, un éter cíclico, puede ser considerado como muy penetrantes.

b.- Evaporación

La fase 1 predomina en los éteres dietílicos y di-isopropílicos. Este último es el que tiene una evaporación más rápida (alrededor de 10 minutos). El tetrahidrofurano es retenido por alrededor de 14 días.

Los éteres alifáticos de bajo peso molecular son mucho más volátiles que los alcoholes correspondientes, ya que los OH responsables de las fuertes interacciones por los puentes de Hidrógeno ya no están presentes.

c.- Disolución

Los éteres contienen oxígenos portadores de electrones n no enlazantes C - O - C. Pueden por lo tanto funcionar como dadores de electrones. Por esto es que son ionizantes, coordinantes y aceptan protones.

Son poco disociadores por su débil constante dieléctrica (contrariamente a los alcoholes correspondientes) y también menos polares que los alcoholes. El momento dipolar varía con el ángulo C - O - C y también por causa del efecto de los dipolos inducidos en los CH₃ que se opone al dipolo COC.

El carácter dador de electrones varía según la disponibilidad del par de electrones llevados por el oxígeno. Estudios de espectrometría infrarroja han mostrado que los éteres de fenoles son menos básicos que los éteres alifáticos, y que los éteres cíclicos (tetrahidrofurano) son más básicos que

los éteres "abiertos". En los éteres acíclicos, el rango de basicidad decreciente, generalmente encontrado es $\text{Me}_2\text{O} > \text{Et}_2\text{O} > \text{Pr}_2\text{O}$.

3.- Toxicidad

El éter etílico es conocido por sus propiedades anestésicas. Los éteres en general, ejercen una acción irritante en las vías respiratorias, los ojos, la piel y las mucosas. El dioxano y el tetrahidrofurano pueden también atacar el hígado y los riñones.

Solvente	MAC en ppm
etileter	400
diisopropileter	500
dioxano	50
tetrahidrofurano	200

4.- Utilización

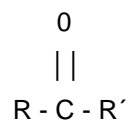
Los éteres alifáticos son muy buenos solventes de aceites, grasas y ceras. El éter isopropílico puede ser utilizado para la eliminación de la cera de abeja superflua después de su fijación.

Si se les mezcla con hidrocarburos aromáticos, se obtienen buenos solventes para resinas naturales no envejecidas.

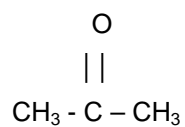
El dioxano es utilizado como solvente de resinas celulósicas (acetatos, etil - bencil). Disuelven también algunos colorantes y compuestos inorgánicos. El tetrahidrofurano es comúnmente utilizado para disolver altos polímeros y en particular, el cloruro de polivinilo.

VII.- Cetonas

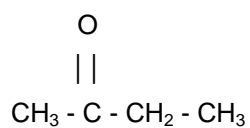
1.- Nomenclatura - ejemplos



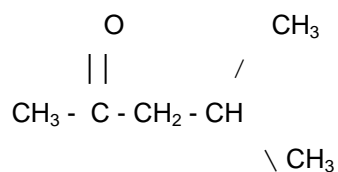
Las cetonas contienen el grupo carbonilo (C=O)



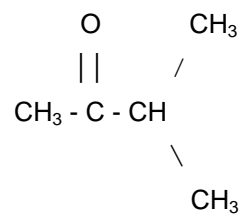
acetona



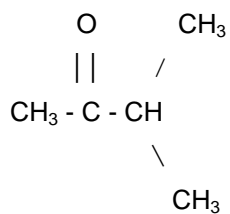
metiletilcetona



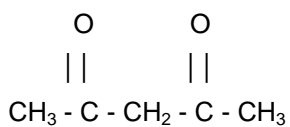
metilisobutilcetona



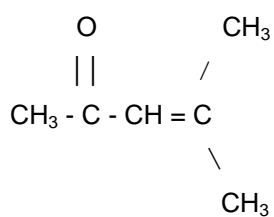
metilisopropilcetona



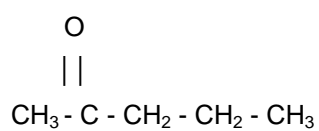
2 - pentanona
metilisopropilcetona



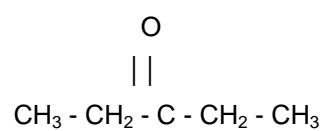
acetilacetona o 2,4 - pentanediona



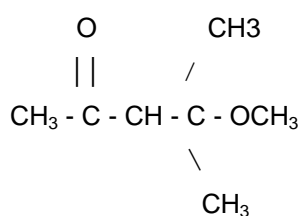
oxido de mesitilo



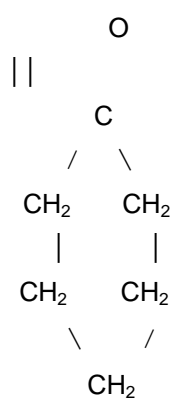
2 - pentanona
metilpropilcetona



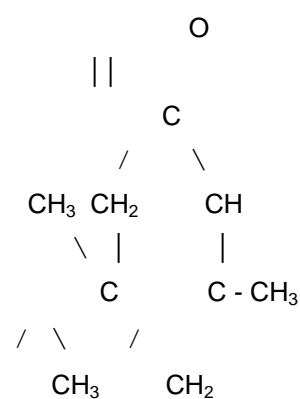
3 - pentanona



pentoxona



ciclohexanona



isoforona

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
acetona	0,31	24,9	56,2	185	125,3	21,45	2,7	1,3588
metiletil	0,36	25,2	79,5	100 (25°C)	106	25,45	2,7	1,3785
metilisopropil			89	20 (18°C)	89,9		2,7	1,3878
metil n-butil	0,63		127	10	83	12	2,7	1,4024
metilisobutil	0,53	24,3	116	15	87	13,11	2,7	1,3958
metilamil	0,81		150	3	83			1,410
acetilacetona	0,66	31,3	140,5					1,4512
ciclohexanona	2,10	34,8	159	5 (26°C)	98	18,20	2,7	1,4500
oxido de mesitilo	0,88	29,2	129	8,7	86	15		1,444
2-pentanona	0,46	24,9	102	10 (17,9°C)	91			1,3895
3-pentanona	0,45	25,4	101,5	30	91	15		1,3905
pentoxona			159	2,6	79			1,4181
isoforona	2,62	31,7	215	0,3				1

a.- Migración

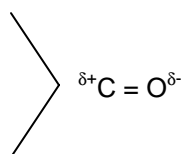
Considerando la baja viscosidad y la tensión superficial media, las cetonas son en general clasificadas como penetrantes.

b.- Volatilidad - Retención

En su conjunto, las cetonas estudiadas presentan en la fase 1, una evaporación muy rápida (menos de media hora). La cantidad de retención en el transcurso de la fase 2 es débil (menos del 3%) y la duración es corta, 4 días para la metil-isobutilcetona que es una cetona más volátil.

c.- Disolución

El enlace carbonilo C = O forma un dipolo, en razón de la electronegatividad del oxígeno, los electrones π del doble enlace son más atraídos hacia el oxígeno que hacia el carbono :



Por otro lado, el oxígeno tiene dos pares de electrones no enlazantes: Puede funcionar como dador de electrones n. Las cetonas son por lo tanto dipolares, ionizantes, disociantes, coordinantes, receptoras de protones y, tal como lo indican los índices de refracción, poco polarisables.

3.- Toxicidad

Como son muy olorosas, la intoxicación debiera ser poca ya que se percibe su presencia inmediatamente. Pueden provocar alteraciones digestivas, irritaciones (ojos, vías respiratorias, piel) y tienen una acción narcótica.

Solvente	MAC en ppm
acetona	1000
metiletilcetona	200
metil -n - propil -	200
metil - n - butil -	100
metilisobutil -	100
isoforona	5
ciclohexanona	50
1 - metilciclohexanona	50

4.- Utilización

Las cetonas figuran entre los solventes más utilizados industrialmente. Son buenos solventes de las materias grasas, aceites, ceras..., de ciertas resinas naturales (no la shellac), numerosos polímeros sintéticos (acetato de celulosa, etilcelulosa, PVA, metil metacrilato...) y colorantes (tintas).

La metiletilcetona es muy utilizada para la fabricación de cola a base de caucho nitrilo y neopren, para las nitrocelulosas y las resinas vinílicas.

Se utiliza de preferencia con acetona (ver capítulo 3) ya que produce menos blanqueamiento. La ciclohexanona se incluye en la formulación de numerosos solventes para pintura, barniz y tintas. Su toxicidad hace su utilización poco recomendable.

La isoforona es un muy buen solvente de numerosas resinas naturales y sintéticas pero tomando en cuenta el sistema

O

||

C - C = C , es muy sensible a la oxidación y amarillea rápidamente. Es por lo tanto recomendable no utilizarla en conservación. Se puede hacer la misma observación en lo concerniente al óxido de mesitilo. La acetilacetona tiene también tendencia a amarillear.

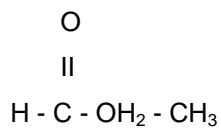
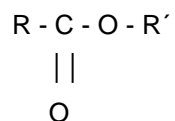
El pentoxona es muy utilizada en la industria de las pinturas ya que permite obtener mezclas poco viscosas y poco volátiles a la vez.

VIII.- Esteres

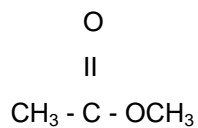
1.- Nomenclatura - ejemplos

Los ésteres resultan de una reacción entre un alcohol y un ácido con eliminación de agua.

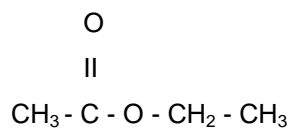
Responden a la formula general de:



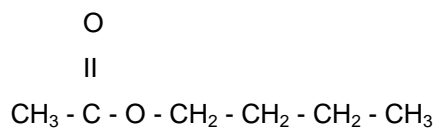
formiato de etilo



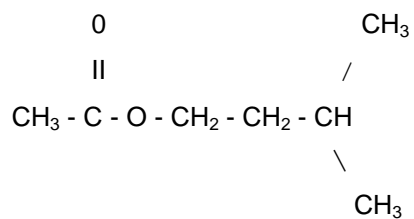
acetato de metilo



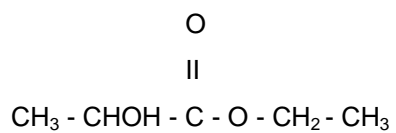
acetato de etilo



acetato de butilo



acetato de isoamilo



etil - 2 - hidroxipropoato

El acetato de amilo comercial es una mezcla de isómeros, de los cuales el más importante es el acetato de isoamilo.

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
formiato de etilo	0,36	24,5	54,3	200	97	9,1	1,9	1,3597
formiato de amilo	0,8	25	123,5			7,7	1,9	1,398
acetato de metilo	0,35	25,7	57,8	200 (24°C)	104,4	7,3	1,7	1,3593
acetato de etilo	0,41	24,7	77,1	100 (27°C)	87,6	6,4	1,8	1,3725
acet. de propilo	0,58	24,6	101,6	20 (16°C)	80	8,1	1,9	1,384
acet.de isopropilo	0,46	22,9	88,8	40 (17°C)	79,4		1,9	1,3772
acet. de butilo	0,64	25,7	126,5	10	73,9	5,1		1,3951
acetato de amilo	0,87	25,8	142,1		69	4,81	1,8	1,4005
propionato de butilo			146,5				1,9	1,401
propionato de amilo	0,94		160		63	4,25		1,406
lactato de etilo	2,6	30	154,5	1,8			1,9	1,4118
malonato de etilo			198-199					1,4143

a.- Migración

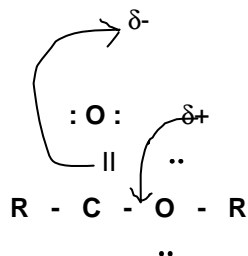
Tomando en cuenta la tensión superficial media (alrededor de 25 dyn/cm) y su débil viscosidad, los esteres tienen una capacidad de penetración en los cuerpos porosos, comparable a la de las cetonas.

b.- Evaporación

La fase 1 es inferior a 10 minutos para el formiato de etilo y los acetatos de metilo, etilo e isopropilo. Es de una hora para el acetato de butilo y de 4 horas para el acetato de amilo. La retención durante la fase 2 es débil (1 a 2 %). La duración de esta fase 2 es generalmente corta (de 30 minutos hasta algunas horas). Podemos señalar dos solventes ésteres que son retenidos más tiempo: El acetato de amilo (alrededor de 4 días) y el malonato de etilo (varios meses).

c.- Disolución

Los ésteres son solventes bastante inertes. Son poco disociantes, poco ionizantes, poco polarizables. Poseen pares de electrones no enlazantes sobre los átomos de oxígeno, pero es necesario tomar en cuenta una cierta deslocalización de los electrones al interior del grupo.



Pueden funcionar como aceptadores de protones.

3.- Toxicidad

En fuerte concentración, los ésteres presentan una acción anestésica. El acetato de metilo libera metanol en el organismo.

En conjunto, la mayoría de los ésteres alifáticos y aromáticos utilizados en la industria son poco tóxicos.

Solvente	MAC en ppm
formiato de metilo	100
formiato de etilo	100
acetato de metilo	200
acetato de etilo	400
acetato de propilo	200
acetato de butilo	200
acetato de amilo	100

4.- Utilización

Los ésteres constituyen una importante categoría de solventes para la industria de pinturas, tintas, en perfumería, cosmetología y farmacia.

Fueron los primeros solventes de las resinas nitrocelulósicas y son excelentes solventes para un gran número de resinas naturales y sintéticas no envejecidas.

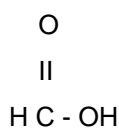
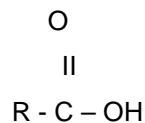
Los acetatos son los más utilizados, sobre todo el acetato de etilo que se adiciona comúnmente al alcohol, por ejemplo, para disolver el acetato de celulosa (5 a 30 %) y las resinas naturales.

Los propionatos presentan una volatilidad más débil que la de los acetatos y un poder solvente ligeramente inferior. Pueden ser útiles para fabricar barnices que deben secar en atmósfera húmeda, ya que evitan la condensación de agua que acompaña un secado demasiado rápido.

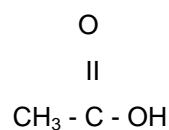
IX.- Ácidos carboxílicos

1.- Nomenclatura y ejemplos

Los ácidos carboxílicos contienen el grupo CARBOXILO.



ácido fórmico



ácido acético

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
ácido fórmico	1,8	37,6	100,7	40				1,3714
ácido acético	1,22	27,8	118,2	11,7	97,1	6,4	1,5	1,3718

a.- Migración

El ácido fórmico y el ácido acético son muy penetrantes.

b.- Evaporación

La evaporación es muy lenta desde el inicio; casi no hay fase I . La retención es muy elevada, lo que hace a estos compuestos muy peligrosos y utilizables nada más que en poca cantidad.

En nuestras experiencias, la muestra tratada no ha todavía recuperado su peso inicial, después de 9 meses de espera. La diferencia de peso (alrededor 0,02 %) podría deberse a la formación de formiato y acetatos (sales o esteres).

c.- Disolución

Los ácidos carboxílicos forman, como su nombre lo indica, parte de la categoría de los ácidos. Es útil recordar en algunas palabras la significación de este término.

El agua pura contiene una muy pequeña proporción de iones formados por disociación según la ecuación:



y que se escribe comúnmente:



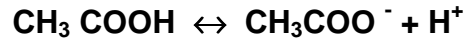
H_3O^+ , el ión de hidrógeno se llama también protón.

Como el agua pura es neutra, la cantidad de iones positivos es igual a la cantidad de iones negativos. A una temperatura de 25°C, su concentración es de 10^{-7} iones g / L.

Se puede demostrar que en toda solución acuosa diluida, el producto de las concentraciones de iones H^+ y OH^- es constante e igual a 10^{-14} iones g / l.

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \text{ iones g/l M}$$

Cuando se introduce un ácido, por ejemplo ácido acético, este en parte se disocia y agrega iones H^+ en agua.



El número de iones OH^- en el agua debe disminuir para que el producto $[OH^-] \times [H^+]$ quede igual a 10^{-14} iones g / l. Entonces la solución se vuelve ácida.

Para hacerlo más fácil, se ha establecido una escala más práctica, con la ayuda de los valores del pH (Sorensen).

$$pH = \log_{10} \frac{1}{[H^+]}$$

- Las soluciones son ácidas con el pH de 0 a 6
- Neutras con el pH 7
- Básicas entre los pH 8 a 14.

La fuerza de un ácido está ligada a su grado de disociación en el agua y se caracteriza por la constante de equilibrio de la reacción de disociación a temperatura constante:



$$\frac{[H^+] \times [A^-]}{[AH]} = K_a \text{ constante de disociación}$$

$$pK_a = \frac{1}{\log_{10} K_a} = -\log K_a$$

Cuando el ácido es débil, es poco disociado y k_a es pequeño.

Constantes de disociación K_a (25° C) (46)

Solvente	ácido fórmico	ácido acético
agua	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
agua 90 % + metanol 10 %		$1,25 \cdot 10^{-5}$
agua 80 %+ metanol 20 %		$8,34 \cdot 10^{-6}$
benceno		muy pequeño para ser medido.

El ácido fórmico es por lo tanto más fuerte que el ácido acético, lo que se debe al efecto inductivo del grupo CH_3 .

En otros solventes distintos del agua, la disociación dependerá de la basicidad del solvente.

Esta basicidad puede ser vislumbrada según la definición de Bronsted, según la cual:

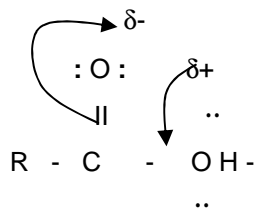
LAS BASES SON ACEPTADORAS DE PROTONES

o de Lewis:

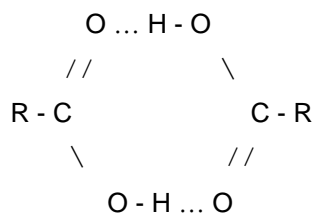
LAS BASES SON DADORAS DE ELECTRONES.

Para los ACIDOS entonces, la definición de Bronsted los describe como DADORES DE PROTONES y la de Lewis como ACEPTADORES DE ELECTRONES.

Los ácidos carboxílicos pueden presentar una estructura dipolar por deslocalización de electrones:



Son próticos pero también aceptadores de protones. Se encuentran de hecho, casi siempre, bajo forma de dímero.



Como conclusión, los ácidos carboxílicos son ionizantes, dipolares, poco polarisables, próticos.

3.- Toxicidad

El ácido fórmico es un poderoso irritante de la piel y de las mucosas. El ácido acético produce irritaciones cutáneas, oculares, de las mucosas respiratorias y erosión de los dientes. Habitualmente, el sentir la irritación ocular sirve de advertencia antes de alcanzar dosis realmente peligrosas.

Solvente	MAC en ppm
ácido fórmico	5
ácido acético	10

4.- Utilización

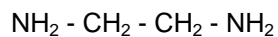
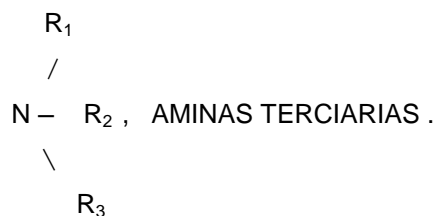
La adición de ácidos carboxílicos es eficaz cuando se busca eliminar capas a base de proteínas o de calcarios (cf. Capítulo III).

El ácido acético muy diluido es agregado a la cola animal para mejorar la penetración durante la fijación. Normalmente se preparan la cola dejando inflar 750 gr. de cola animal en 1500 ml de vinagre comercial durante un año en un lugar oscuro. Luego de esto, el pH de esta solución es 4, lo que corresponde a una viscosidad débil de la gelatina (min. A pH 5). Por otro lado, el ácido acético forma con el agua un azeótropo (30% ácido acético + 97 % de agua) con un menor punto de ebullición que los dos componentes, a 76,6 °C, lo que es favorable para el secado.

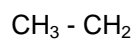
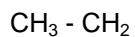
X.- Aminas

1.- Nomenclatura - ejemplos

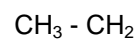
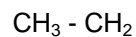
El grupo amino está constituido de un átomo de nitrógeno que tiene dos átomos de hidrógeno NH_2 , aminas primarias, un átomo de hidrógeno NH , AMINAS SECUNDARIAS, o tres radicales hidrocarbonados



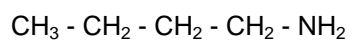
etilendiamida



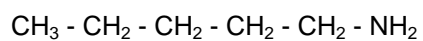
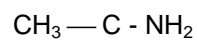
dietilenamina



triethylamina

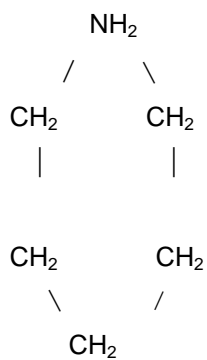


n - butilamina

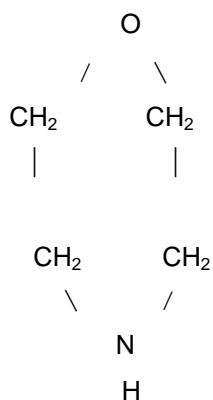


n - amilamina

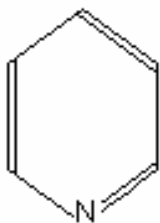
terciobutilamina



ciclohexilamina



morfolina



piridina

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	Tensión superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
etilendiamina			116 - 117					1,4540
trietilendiamina			89 - 90					1,4003
n-butilamina			78				1,3	1,4010
terciobutilamina			46,4				0,7	1,37
n-amilamina	1,018	24,4	104	35 (26°C)	108		1,3	1,4068
ciclohexilamina			134,5					1,4565
morfolina	2,23	37,5	129				1,58	1,4540
piridina	0,97	38	115,5	20 (20°C)			2,2	1,5102

a.- Migración

No tenemos datos registrados para las aminas alifáticas, ya que su efecto corrosivo habría dañado nuestros aparatos de medida.

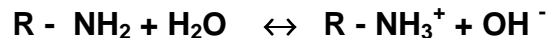
La amilamina es medianamente penetrante. La porfolina y la piridina son fuertemente penetrantes.

b.- Evaporación

Las aminas se evaporan muy lentamente, también aquellas cuya temperatura de ebullición es baja (ter-butilamina: 46,4°C). La retención es muy elevada (más de un 10 %, durante un mes para la n-butilamina). También se debe tomar en cuenta la fijación de agua debido a su alta higroscopicidad. El amoníaco [6N] presenta una retención menor (menos de 3% después de 15 horas).

c.- Disolución

Las aminas son bases. Las aminas primarias son incluso bases más fuertes que el amoníaco. Como para los ácidos, la fuerza de una base está ligada a su grado de disociación en el agua y se caracteriza por la constante de equilibrio de la reacción de disociación a temperatura ordinaria:



$$K_b^1 = \frac{[\text{R} - \text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K_b = K_b^1 [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

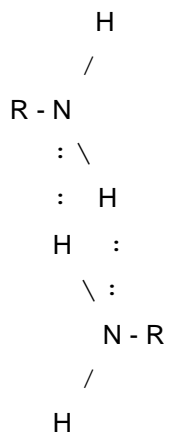
La disociación de una amina en otro solvente que el agua se hace también pidiendo prestado un protón al solvente.

La basicidad es más fuerte en la medida que el K_b es grande o el pK_b pequeño:

base (57)	K_b (25°C)	pK_b
NH_4OH	$1,79 \times 10^{-5}$	4,75
metilamina	$4,34 \times 10^{-4}$	3,36
dimetilamina	$5,20 \times 10^{-4}$	3,28
trimetilamina	$5,45 \times 10^{-5}$	4,26
etilamina	$5,6 \times 10^{-4}$	3,25
dietilamina	$3,65 \times 10^{-8}$	7,44
trietilamina	$5,63 \times 10^{-4}$	3,24
n - butilamina	$4,09 \times 10^{-4}$	3,39
isobutilamina	$3,1 \times 10^{-4}$	3,51
sec - butilamina	$3,6 \times 10^{-4}$	3,44
ter - butilamina	$2,8 \times 10^{-4}$	3,55
anilina	$3,82 \times 10^{-10}$	9,42
piridina	$1,71 \times 10^{-9}$	8,77 (20°C)
morfolina		9,61

Las aminas aromáticas son bases mucho más débiles que las alifáticas, ya que el par de electrones libres del nitrógeno está deslocalizado en el ciclo aromático.

Las aminas pueden servir de captadoras de protones en los enlaces de hidrógeno. Gracias a su par de electrones no enlazados, pero las aminas primarias y secundarias pueden también dar protones y actuar como solventes PROTICOS. Para estas últimas, existe la AUTOASOCIACION.



Habrá también asociación de aminas con todo solvente dador de protones (Alcoholes) o captor de protones (Cetonas).

Las Aminas son entonces, ionizantes, poco polares, poco disociantes, medianamente polarizables y dispersivas, coordinantes (dadores n).

Las AMINAS primarias y secundarias son próticas.

3.- Toxicidad

Los vapores y las soluciones provocan una intensa acción irritante en la piel, los ojos y las vías respiratorias. Las aminas aromáticas son cancerígenas.

Solvente	MAC en ppm
anilina	5
dimetilamina (gas)	10
etilamina	10
dietilamina	25
etilendiamina	10
ciclohexilamina	10
isopropilamina	5
butilamina	5

4.- Utilización

La utilización de las aminas es poco recomendable en conservación. Presentan numerosos peligros para las obras y para el operador. Son muy tóxicas, penetrantes, corrosivas e higroscópicas. Atacan los aceites incluso envejecidos, las resinas terpénicas y numerosos pigmentos y colorantes.

En el caso de muy antiguos repintes que resisten a todos los otros solventes, es necesario a veces decidirse a utilizar un solvente alcalino. Es entonces preferible emplear el amoníaco, ya que es menos básico y su retención es menor.

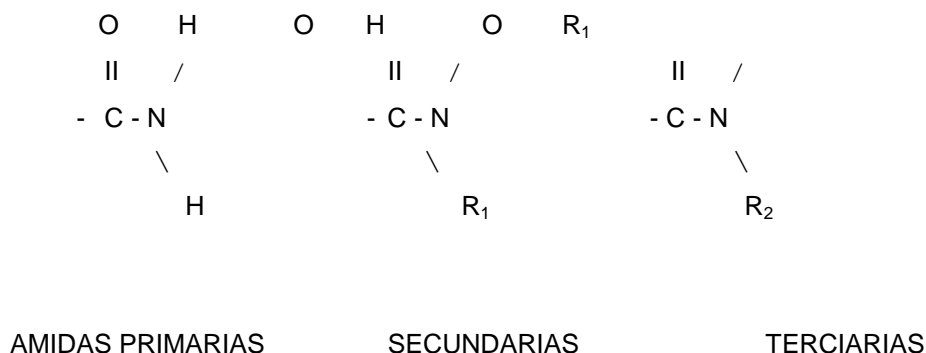
La piridina ha sido utilizada (59) para eliminar encolados a la shellac sobre cerámicas. La piridina disuelve colorantes como el índigo y hasta compuestos inorgánicos (ex.: Carbonato de zinc).

XI. Amidas carboxílicas

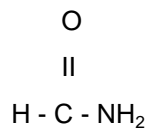
1.- Nomenclatura - ejemplos

El reemplazo del grupo OH de un ácido carboxílico por un átomo de nitrógeno sustituido, forma el grupo AMIDA.

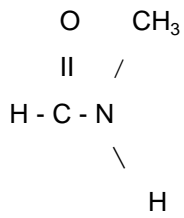
Según los substituyentes del nitrógeno, se distinguen las amidas primarias, secundarias y terciarias.



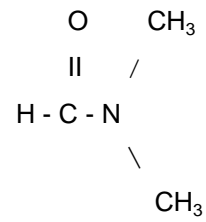
Los "aminoácidos", que constituyen bases de proteínas, son amidas. Las amidas cíclicas son llamadas lactamas.



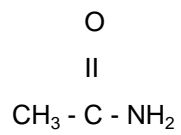
formamida



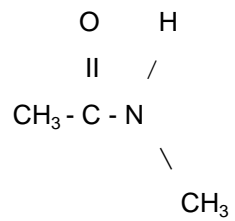
N - metilformamida



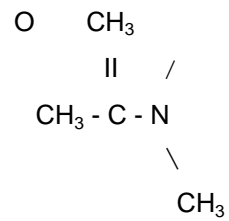
dimetilformamida



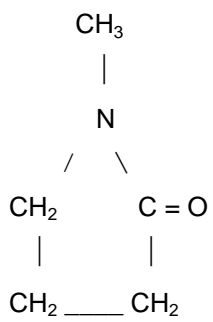
acetamida (sólida)



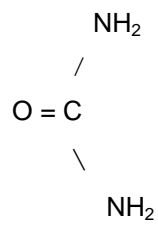
N - metilacetamida



dimetilacetamida



N - metilpirrolidona
(lactama)



urea

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
formamida	3,30	58,35	210			109,5	3,71	1,4475
Nmetilformamida			180,5			182,4	3,8	1,4310
dimetilformamida	0,80	37,9	153	3,7		36,7	3,8	1,4269
N-metilacetamida			202,4			175,7	4,3	1,4277
dimetilacetamida	0,92	38,1	165,5				3,8	1,4356
N-metilpirolodona		42,9	204			33	4,1	1,4666

a.- Migración

Entre todos los solventes utilizados en conservación las amidas se clasifican entre los más penetrantes.

b.- Evaporación

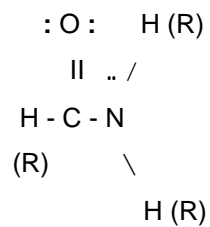
Las amidas primarias y N-monosustituidas, siendo fuertemente autoasociados son poco volátiles (cf. Interacciones específicas o disolución).

La formamida no presenta prácticamente fase I. Su evaporación es muy lenta desde el inicio y su retención muy elevada. Este solvente es por lo tanto muy peligroso y es recomendable evitarlo sobre capas pictóricas.

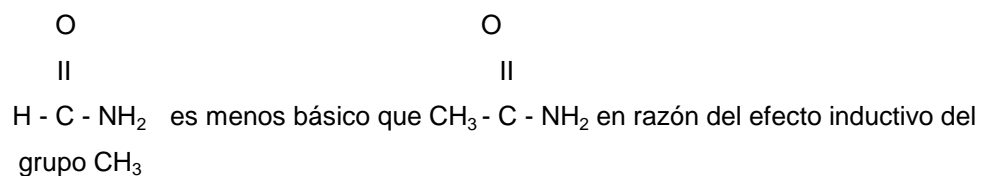
La dimetilformamida es igualmente poco volátil pero su retención disminuye notablemente después de algunas horas.

c.- Disolución

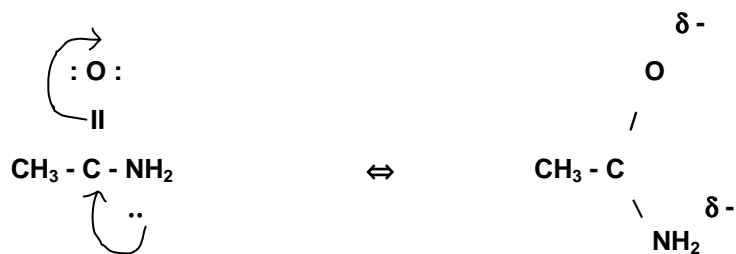
Las amidas presentan constantes dieléctricas muy elevadas: Son por lo tanto muy disociantes. Sus momentos dipolares las cataloga también entre los compuestos muy polares y son por lo tanto polarizables.



El oxígeno tiene dos pares de electrones no enlazantes, el nitrógeno un par. Pueden por lo tanto jugar un rol de Base, (según Lewis) - son solventes coordinantes. La asociación amida - ácida se hace sobre todo con el oxígeno (60). La basicidad de las amidas depende de su sustitución.

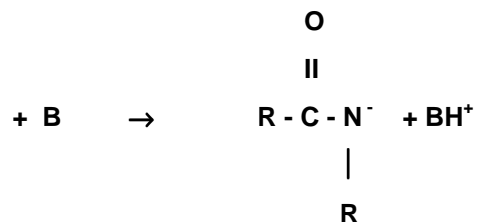
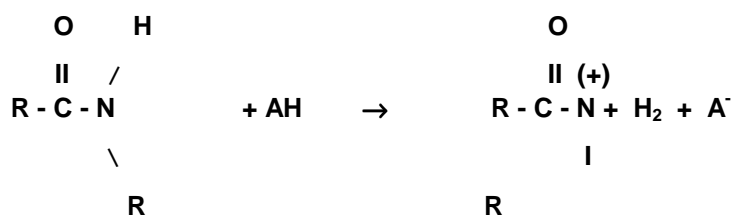


En solución acuosa. Las amidas son por otro lado prácticamente neutras, ya que existe una deslocalización de los electrones no enlazantes del nitrógeno:



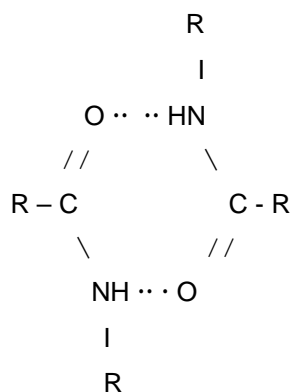
El orbital básico del hidrógeno es conjugado con el orbital π del grupo carboxilo, lo que provoca la rigidez del enlace “peptídico” CO - NH y una basicidad inferior a la de las aminas.

Las amidas que tienen un átomo de hidrógeno sobre el nitrógeno son los solventes anfóteros. Pueden funcionar ya sea como ácidos, ya sea como bases (formamida, N-metilformamida, N-metilacetamida, acetamida).



Las amidas pueden, por otro lado, comportarse como captadoras de protones por sus pares de electrones libres y, los que presentan hidrógenos sobre el nitrógeno pueden ser próticas (amidas primarias y N-monosustituidas).

Aquí también, los datos de la literatura argumentan en favor de la fijación del protón sobre el oxígeno más que sobre el hidrógeno. Las amidas primarias y N-monosustituidas pueden auto-asociarse.



Esta autoasociación juega un rol considerable en las propiedades de las proteínas y de las poliamidas sintéticas (nylon).

Cuando se mezclan las amidas con otro solvente, receptores de protones, deben ser muy básicos para romper esta auto-asociación y la concentración de la amida debe ser muy baja. Por el contrario, si el solvente es dador de protones, la ruptura de la auto asociación es más frecuentemente observada.

Los lactamas (ej. 2-pirolidona) forman auto-asociaciones muy estables cuando los ciclos son pequeños (forma cis). La protonación se produce también sobre el oxígeno.

Si se quiere mezclar una amida con otro solvente para la limpieza de obras de arte, se pondrá atención en evitar solventes proticos (ej. alcohol) ya que se produciría una competencia para la asociación con el sustrato a disolver, lo que disminuiría la eficacia de la solubilización.

3.- Toxicidad

La formamida es un irritante moderado de la piel y de las mucosas.

La exposición prolongada de la dimetilformamida, provoca alteraciones digestivas, insomnio, intolerancia al alcohol e irritaciones cutáneas.

Solvente	MAC en ppm
dimetilformamida	20
dimetilacetamida	10
acetamida	carcinógeno

4.- Utilización

Tomando en cuenta su fuerte poder penetrante y sus múltiples interacciones específicas posibles, las amidas son solventes extremadamente eficaces, catalogados como decapantes, ya que reblandecen los aceites incluso después de un envejecimiento prolongado. Su utilización no es recomendable para la limpieza de pinturas recientes, hasta el siglo XVIII incluido.

La formamida disuelve la caseína, la glucosa, los taninos, el almidón, la lignina, pero también las sales inorgánicas, cloruros de cobre, zinc, estaño, cobalto, hierro, aluminio, níquel, los acetatos de metales alcalinos y algunos sulfatos y nitratos.

Se emplea como plastificante de papeles, colas animales y vegetales.

La dimetilformamida es a veces llamado el "solvente universal orgánico". Disuelve una gran cantidad de resinas naturales, comprendidas la shellac y los copales, y reblandece los aceites, incluso los muy antiguos. Es necesaria para remover la mayoría de los repintes al aceite.

Es recomendable agregarle un solvente más volátil pero no proticos como el tolueno, un solvente clorado o acetato de etilo.

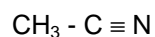
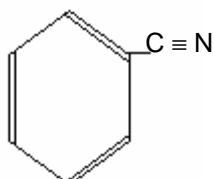
La dimetilacetamida puede servir de solvente electrolítico no acuoso.

La urea es utilizada para reblandecer la celulosa en la industria de los papeles, gracias a su fuerte poder captador de protones.

XII. Nitrilos

1.- Nomenclatura - ejemplos

Los nitrilos son compuestos que contienen el grupo ciano:



acetonitrilo

benzonitrilo

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	20 n D
acetonitrilo	0,32	30,2	81,6	60 (16°C)	174	37,5	3,5	1,3442
benzonitrilo			190,7			25,2	3,9	1,5289

a.- Migración

El acetonitrilo es catalogado como solvente muy penetrante.

b.- Evaporación

El acetonitrilo se evapora rápidamente (una hora aproximadamente) y no presenta prácticamente, de fase II y por lo tanto muy poca retención.

c.- Disolución

Los nitrilos son muy disociantes, dipolares y los derivados aromáticos son polarizables.

Sin embargo, y tomando en cuenta la presencia del átomo de nitrógeno que posee un par de electrones no enlazantes, estos son básicos según la definición de Lewis, pero la basicidad está fuertemente disminuida por la proximidad del triple enlace: El K_b es muy débil para ser medido.

Son aproticos pero pueden aceptar un protón.

3.- Toxicidad

Estos compuestos, tan interesantes desde el punto de vista de los solventes, son desgraciadamente muy tóxicos. Pueden penetrar en el organismo por inhalación, ingestión y por la piel. La intoxicación se manifiesta con nauseas, astenia y dificultades respiratorias pudiendo ser mortal.

Solvente	MAC en ppm
acetonitrilo	20

Es por lo tanto poco aconsejable su utilización si no es de absoluta necesidad.

4.- Utilización

El acetonitrilo disuelve un gran número de compuestos orgánicos (grasas, aceites, alquitranes, esteroides, colorantes...) e inorgánicos (nitrato de plata, bromuro de magnesio...).

XIII.- Derivados Nitro -

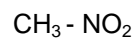
1.- Nomenclatura - ejemplos

Se distinguen cuatro tipos de compuestos:

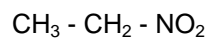
Los nitratos, los nitritos, los derivados nitro- y nitroso.



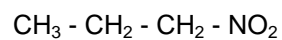
En lo que concierne a solventes, sólo los derivados nitro- presentan interés.



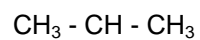
nitrometano



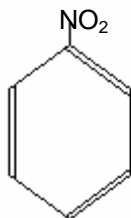
nitroetano



1 - nitropropano



2-nitropropano



Nitrobenceno (esencia de mirbano)

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	n _D ²⁰
nitro-metano	0,62	37	101,1	27,8		38,6	3,1	1,3935
nitro-etano	0,66	31	114,0	15,6				1,3916
1 - nitro-propano		30 (56)	131,6	7,5	10,37 (25°C)		3,19	1,4015
2 - nitropropano		30 (56)	120,3	12,9	9,88 (25°)		3,7	1,3941
nitro -benceno	2,03		210,8			34,8	4,0	1,5525

a.- Migración

Los derivados nitro- son muy penetrantes.

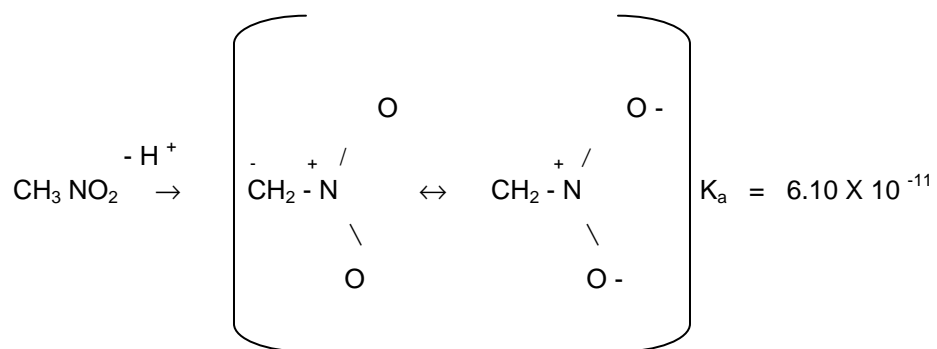
b.- Evaporación

No se han realizado hasta ahora mediciones con estos compuestos.

c.- Disolución

Los derivados nitro- son disociantes y polares. Los aromáticos son muy polarizables.

La electronegatividad de los dos oxígenos dan al enlace hidrógeno-carbono adyacente un carácter ácido: (50)



3.- Toxicidad

La toxicidad de los derivados nitro- aumenta con el peso molecular. Pueden provocar náuseas, cefaleas y en el caso más grave metemoglobinemia.

El nitrobenceno es particularmente tóxico.

Tomando en cuenta los peligros, es recomendable evitar la utilización de estos solventes.

Solvente	MAC en ppm
nitrometano	100
nitroetano	100
1 - nitropropano	25
2 - nitropropano	carcinógeno
nitrobenceno	1
nitrotolueno	5

4.- Utilización

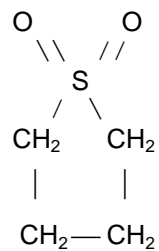
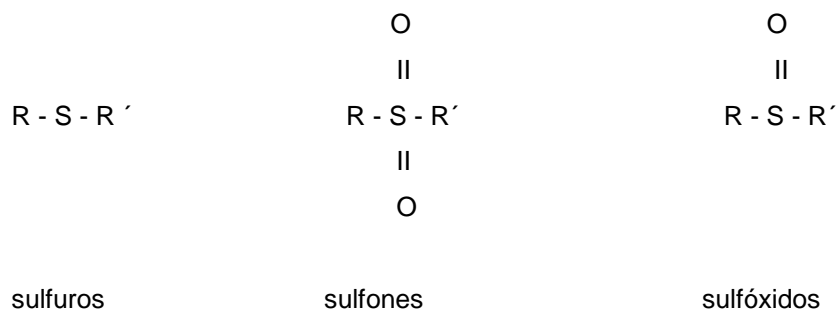
A pesar de su toxicidad, las nitroparafinas son utilizadas en la industria, sobre todo con cetonas o alcoholes.

Disuelven las materias grasas, ciertos colorantes y varias resinas sintéticas (epoxi, poliuretano. Nitrocelulosa - ciertas resinas acrílicas y vinílicas). El empleo de la nitroparafina con pigmentos de plomo o con aminas, presenta peligros de explosión.

XIV.- Compuestos de azufre

1.- Nomenclatura - ejemplos

Ciertos compuestos de azufre son interesantes como solventes:



tetrametilensulfono

2.- Migración - Evaporación - Disolución

Solvente	Penetración		Volatilidad - Retención			Interacciones específicas		
	viscosidad cp. 20 °C	T. superficial dyn/cm 20°C	T° ebullición 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal / g	Cte. dieléctrica	momento dipolares debyes	n_D^{20}
CS ₂ dimetil	0,36	29,8	46,2	400 (28°C)	84	2,6	0,0	1,6255
sulfoxi - de DMS	2,1	45,1	189	0,4	162	48,9	3,9	1,4783
sulfolano	10,3 (30°C)		283			44	4,8	1,4817

a.- Migración

Tomando en cuenta la viscosidad media y su tensión superficial muy elevada, el DMS se ubica entre los solventes más penetrantes citados en el presente trabajo.

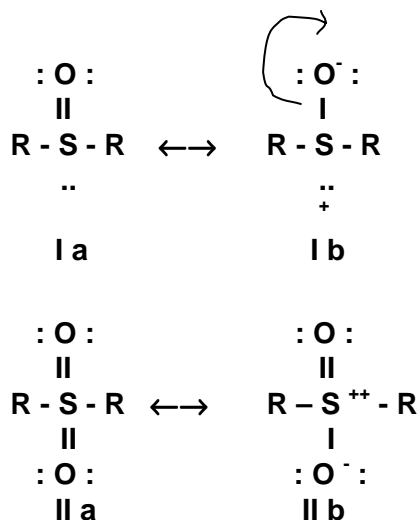
b.- Evaporación

La dimethylsulfoxida es catalogada entre los solventes de retención muy elevada y de larga duración

c.- Disolución

Los sulfones y sulfóxidos son muy polares y muy disociantes.

La contribución de las formas dipolares (Ia) y (Ib) es importante (50).



Los pares de electrones no libres presentes sobre los átomos de oxígeno y de azufre forman bases según Lewis y captadores de protones.

Estos solventes son fuertemente higroscópicos.

3.- Toxicidad

El DMSO puede provocar urticarias, náuseas, pero su toxicidad es limitada.

El sulfuro de carbono por el contrario, tomando en cuenta su volatilidad, provoca náuseas, narcosis, alteraciones psíquicas, alteraciones de la visión, pérdida del deseo sexual, coma...

Solvente	MAC en ppm
CS ₂	10

4.- Utilización

Tomando en cuenta sus fuertes constantes dieléctricas, los sulfones son utilizados como fluidos dieléctricos para condensadores.

Son incluidos en la composición de ciertos decapantes. Sirven como solvente en tintas, detergentes, bactericidas, insecticidas y agentes curtidores.

El DMS forman complejos con los metales.

CAPITULO 3

Aplicaciones

I.- Criterios para la selección de los solventes

1.- El objeto u obra de arte

El respeto por el objeto u obra de arte es evidentemente el primer criterio de toda intervención.

Tomando en cuenta el riesgo que significa cualquier limpieza, esta solo puede ser llevada a cabo con una justificación clara, tanto desde el punto de vista estético como el material.

Es indispensable realizar testeos preliminares que permitan garantizar la inocuidad de la operación.

Para mayor seguridad, se excluyen de oficio los solventes que pudiesen representar peligro para el objeto, no solo en lo inmediato sino que también a largo plazo. Por esto se ha descartado la utilización de solventes de muy fuerte y larga retención (Glicoles, formamida, trementina, butilamina,...) en los cuerpos porosos.

Los solventes inestables a la luz y que tienen tendencia a amarillear o a polimerizar son también eliminados (compuestos etilénicos como el dipenteno, trementina, acetilacetona, N-metil-pirrolidona,...). Estas reglas son aplicables a todo objeto poroso, pinturas, esculturas policromadas, pinturas murales, etc...

En el área de los textiles, el solvente más adecuado es el agua. Pero hay fibras muy alteradas o de mala coloración que son demasiado sensibles. Entonces hay que recurrir a solventes orgánicos pero evitando los solventes clorados, tomando en cuenta una eventual acidez y la liberación de ácido clorhídrico.

Los solventes a base de agua deben ser utilizados con extrema prudencia, ya que numerosos materiales pueden sufrir deterioros.

2.- El operador

La mayoría de los solventes presentan diferentes grados de toxicidad que exigen ciertas precauciones.

Es razonable excluir ciertos productos verdaderamente peligrosos como el benceno (MAC 6), la butilamina (MAC 5), el CS₂ (MAC 10), los derivados nitro- y nitrilo, el tetracloruro de carbono (MAC 10), el isofrono (MAC 10).... (Ver el capítulo II).

Deben evitarse el contacto cutáneo prolongado (se deben usar hisopos y guantes) y debe garantizarse una buena ventilación del lugar.

En el caso en que se trabaje con grandes cantidades de solvente, por ejemplo para el tratamiento de grandes superficies, es necesario interrumpir regularmente el trabajo para permitir al operador de renovar el aire de sus pulmones!

El uso de máscara es a veces recomendado ya sea para personas muy sensibles, o en el caso en que se deban utilizar de una forma prolongada solventes peligrosos como el metanol, solventes clorados y solventes aromáticos.

3.- El objetivo

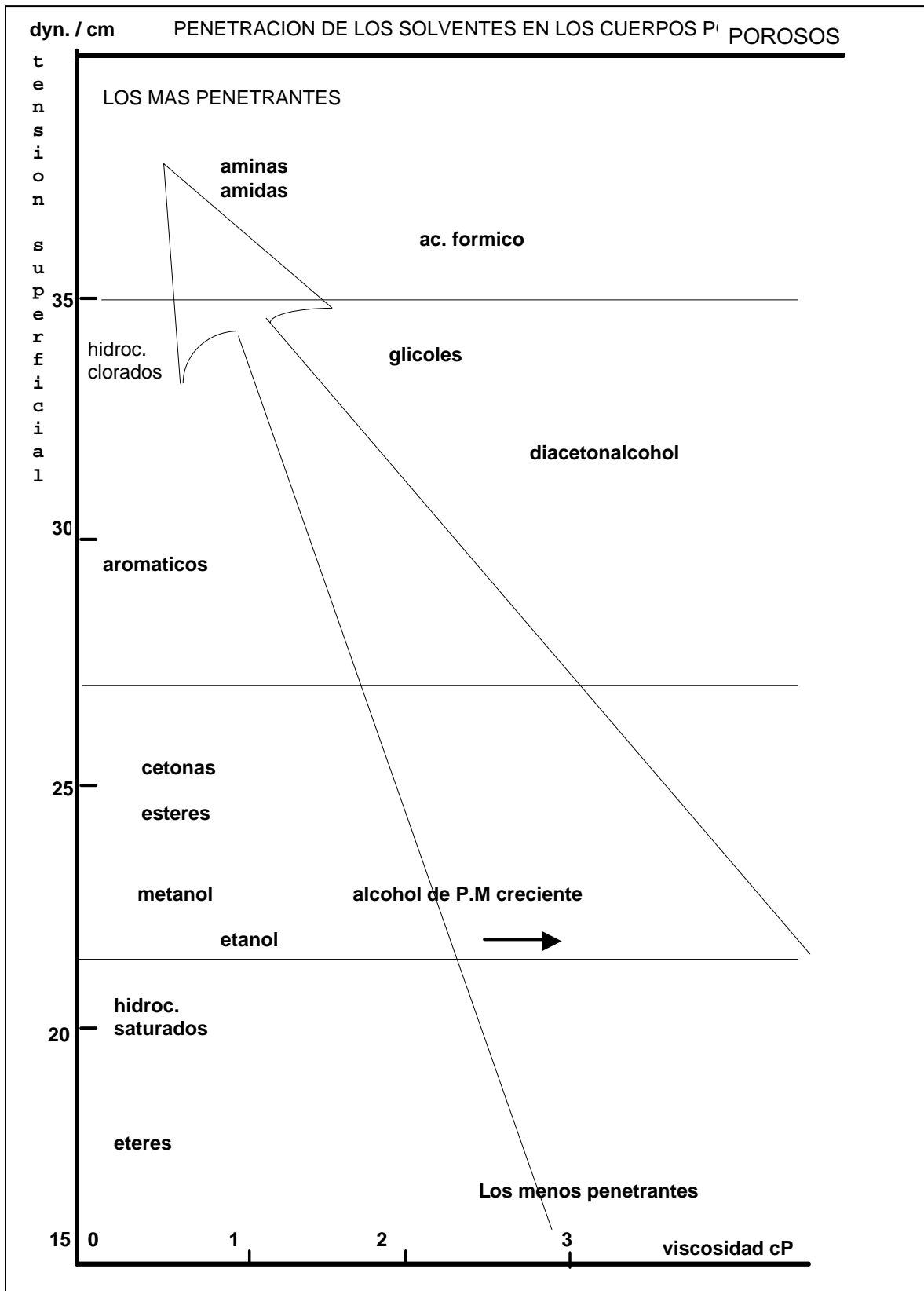
En el caso de las pinturas y de las esculturas policromadas, las principales aplicaciones de los solventes son:

- a.- La limpieza de manchas y suciedad superficial.
- b.- La eliminación del barniz.
- c.- La eliminación de repintes.

Los solventes son utilizados también para disolver colas destinadas a impregnación, fijado de levantamientos, etc... En estos casos, el solvente vehicula un soluto cuyas propiedades contribuyen a la migración y volatilidad.

Según el caso, habrá interés por utilizar solventes de acción superficial (limpieza de suciedad) o más profunda (remoción de repintes).

La naturaleza de los materiales a eliminar condicionará también la selección de los solventes que presenten interacciones específicas más favorables.



II.- Clasificación de los solventes

1.- Poder de penetración - retención

Se describieron en el capítulo 1, los principales fenómenos responsables de la penetración de los líquidos en cuerpos porosos.

Hemos establecido que una clasificación de las capacidades de penetración puede ser establecida como una buena aproximación para los solventes utilizados en conservación basándose en 2 medidas físicas: La viscosidad y la tensión superficial.

Así como lo muestra el cuadro, se clasifican las aminas, amidas y el ácido fórmico entre los solventes más penetrantes.

Los hidrocarburos clorados y aromáticos entre los muy penetrantes.

Los ésteres, las cetonas y los alcoholes entre los penetrantes y los hidrocarburos saturados y los éteres de pequeño peso molecular entre los menos penetrantes.

El poder de penetración de un solvente debe ser considerado al mismo tiempo que la duración y la cantidad de su retención en el cuerpo poroso.

Los solventes más peligrosos para los materiales pictóricos originales, evidentemente son los que siendo muy penetrantes, presentan también una fuerte y larga retención.

Categoría I

“Decapantes”

Muy penetrantes - Retención elevada y larga

Trementina, THF, Glicoles, Diacetonaalcohol, Formamida, DMS,
Butilamina - t-butilamina DMF, Acido fórmico, Acido acético.

Categoría II

Solventes “Medios”

Penetrantes medios - Retención media

Cetonas, Alcoholes, Esteres, agua.

Categoría III

Solventes “ Móviles”

Muy penetrantes - Retención débil y corta.

Derivados halogenados, aromáticos.

Categoría IV

Solventes “Volátiles”

Poco penetrantes - Retención débil y corta

Hidrocarburos saturados, éter de pequeño P.M

Para evitar interacciones incontrolables y cuya probabilidad aumenta con el tiempo que dura el contacto, es aconsejable evitar lo más posible la utilización de solventes de retención muy elevada y de larga duración.

En el caso en que no se puede evitar el empleo de solventes de alta retención (remoción de ciertos repintes), es prudente dosificarlos lo más posible y de limpiar cuidadosamente el excedente con varios hisopos secos. No es malo completar este tratamiento con el empleo de un secador de pelo. No es realmente efectivo recurrir a “enjuagues”. Esto no hace más que aumentar la cantidad de solventes que penetran en las capas porosas y que tendrán que salir.

Si la capa se ha reblandecido y no es posible utilizar un hisopo seco, puede eventualmente utilizar otro con un solvente de menos retención. En ese caso se debe tener cuidado con los pasmos y verificar con anterioridad en el triángulo de solubilidad, para confirmar que la mezcla formada sea inofensiva.

Por otro lado, parece peligroso generalizar el método de regeneración ("Re-forming"). Es particularmente peligrosa cuando se practica con decapantes como la diacetonalcohol y el acetato de cellosolve (62, 63, 64) o la dimetilformamida (67). Incluso con solventes menos peligrosos, este método aumenta anormalmente la cantidad de materia extraña introducida en la pintura. Sería prudente, según nuestra opinión, reservar este tratamiento a casos bien particulares donde los métodos clásicos no han dado resultado y después de haber testeado la inocuidad del proceso para el estrato original (sobre todo en los glasis).

Los solventes de retención media conforman la mayoría y serán elegidos preferentemente. Son convenientes en la mayoría de los tratamientos, tomando en cuenta su diversidad.

Los solventes de retención débil pueden jugar un rol muy útil en las mezclas.

Señalemos entonces para terminar, que es recomendable barnizar dos meses después un cuadro que ha sido sometido a la acción de los solventes. De no ser posible, es mejor realizar un barnizado por aspersión, para así obtener una capa menos continua que permita la evaporación de los eventuales solventes residuales.

2.- Interacciones específicas

Como lo vimos en el capítulo 1, la solubilidad de una sustancia A en el solvente B, está ligada a las interacciones específicas que pueden establecerse entre A Y B.

Recordemos que las principales fuerzas de interacciones son :

- a.- Fuerzas de orientación, entre moléculas que a consecuencia de una ubicación no simétrica de las cargas eléctricas, presentan un momento dipolar.
- b.- Las fuerzas inducidas entre moléculas dipolares y no polares. La polaribilidad de la molécula sin dipolo permanente favorece la formación de un dipolo inducido.
- c.- Las fuerzas de dispersión entre moléculas no dipolares.
- d.- Las fuerzas de enlaces de hidrógeno o toma común de un átomo de H entre un dador de protón y un captor de protón que tenga un par de electrones libres.
- e.- Las fuerzas coulombianas entre iones. Los solventes que consiguen superar estas poderosas fuerzas de interacción con llamados disociadores.
- f.- Las fuerzas de transferencia de carga entre un dador y un receptor de electrones. Estos solventes son llamados coordinadores porqué forman enlaces de coordinación con el soluto. Como

es el poder dador de electrones el que determina la aptitud para ionizar los componentes disueltos, también suelen ser ionizantes.

A continuación, se detallan para cada familia de solventes, las interacciones específicas posibles (a, b, c, d, e, f) y las sustancias susceptibles a ser disueltas.

SOLVENTE	INTERACCIONES	SOLUTOS
hidrocarburos saturados	(c)	parafinas, grasas, ceras, betunes, color. carotenoides, caucho natural, policiclohexano, butilmetacrilatos.
hidrocarburos aromáticos	(b) (c); (d) (f): poco	idem (cf. + alto) + resinas naturales frescas (no shellac, copales, sandarac). La mayoría de las resinas sintéticas.
derivados clorados	(c); (a): poco (b): aromático	idem (cf. + alto)
esteres	(c); (a) (b) (e): muy poco (d) capt. H: poco	idem (cf. + alto) + qq colorantes
éteres	(c); (f); (d) capt. H (a) (e): muy poco	idem (cf. + alto) no las resinas sintéticas
alcoholes : metanol etanol otros diacetonalcohol	(c) (d) (e) (f) idem idem + (a)	idem (cf. + alto) + shellac, sanradac, copales frescos, PVA, ciertos acrílicos.
cetonas	(a) (c); (d) capt. H (e) (f)	idem (cf. + alto). La mayoría de las resinas naturales y sintéticas (no shellac) , colorantes, tintas, pinturas al óleo recientes.
glicoles, polioles, éteres y ésteres.	(a) (b) (c) (d) (e) (f) higroscópico	decapantes muy peligrosos : EVITARLOS
amidas	(a) (b) (c) (d) DMF capt. H. (e) (f)	decapantes: evitar formamida, evitar en pinturas recientes, incluidas las del siglo XIX.
aminas	(b) (c) (d) (f)	peligrosas, tóxicas, evitar
ácidos carboxílicos	(a) (d) (f)	proteínas

Donde: (a) fuerzas de orientación, (b) fuerzas inductivas, (c) fuerzas de dispersión, (d) uniones de hidrógeno, (e) fuerzas coulumbianas, (f) fuerzas de transferencia de carga.

3.- Utilización práctica

Los problemas planteados por los laboratorios nos incitaron a establecer un método que permitiese una elección sistemática y racional de los solventes.

Establecimos una lista de solventes a probar sucesivamente para responder a los problemas más corrientes: limpieza de suciedades superficiales, remoción de barnices resinosos y remoción de repintes.

Los solventes son utilizados puros o en una mezcla voluntariamente simple de dos compuestos o un máximo de tres.

Es un error pensar que las diferentes características de los solventes que componen una mezcla se suman, ya que pueden potenciarse algunas como anularse otras, perjudicando la acción disolvente. Más allá de dos componentes, resulta muy difícil determinar claramente las características de la mezcla.

Tomando en cuenta la complejidad de los mecanismos puestos en acción, es ya muy difícil prever la acción de mezclas binarias y más allá de dos constituyentes, se pierde rápidamente toda posibilidad de razonamiento.

Por experiencia se ha determinado que es recomendable trabajar con mezclas simples que contengan un solvente activo (categoría I o II) diluido en un solvente móvil (categoría III) o volátil (categoría IV).

Este tipo de mezcla tiende a ajustarse para la solución de un problema y según el efecto observado se podría aumentar o disminuir la concentración del solvente activo.

Si bien a continuación se propone una lista para realizar un test de solvente, está no puede considerarse como definitiva ni como la solución milagrosa a todos los problemas de solventes en conservación. Se trata de un acercamiento lo más lógico posible y que de hecho ha demostrado ser eficaz. Sin embargo, la lista fue modificada numerosas veces a raíz de nuevas experiencias y esperamos poder mejorarla.

OBJETIVO	N°	SOLVENTES	PROPORCIONES	CATEGORIAS
limpieza superficial	1	isooctano	puro	IV
	2	diisopropileter	puro	IV
	3	white - spirit	16 % de aromáticos	(IV - III)
	4	p - xileno	puro	III
	5	p - xileno + tricloroetano	50 / 50	IV + III
eliminación de un barniz resinoso	6	isooctano + isopropileter	50 / 50	IV + III
	7	tolueno + isopropanol	50 / 50	III + II
	8	isooctano + éter + etanol	80 / 10 / 20	IV + IV + II
barniz resinosos en capas espesas	9	isooctano + éter + etanol	55 / 15 / 30	IV + IV + II
	10	acetato de etilo + metiletilcetona	50 / 50	II + II
	11	isopropanol + metilisobutilcetona	50 / 50	II + II
eliminación de repintes oleosos	12	dicloroetano + metanol	50 / 50	III + II (I)
	13	tolueno + DMF	75 / 25	III + I
	14	tricloroetano + diacetona alcohol	75 / 25	III + I
	15	tricloroetano + DMF	50 / 50	III + I
	16	acetato de etilo + DMF	50 / 50	II + I
	17	isopropanol + amoniaco + agua	90 / 10 / 10	II + I + II
	18	isopropanol + amoniaco + agua	50 / 25 / 25	II + I + II
eliminación de una cola o de un repinte proteico	19	dicloroetano + formiato de etilo + ácido fórmico	50 / 50 / 2	III + II + I
eliminación de una cola o de un repinte polisacárido	20	tolueno + isoprop + agua	50 / 65 / 15	III + II + II
	21	metiletilcetona + agua	25 / 75	II + II
	22	acetato de etilo + THF + agua	5 / 35 / 45	II + I + II
	23	ác. acético + agua	5 / 95.	I + II

Se pueden ubicar puntos de referencias pero cada obra: cuadro y escultura, podrá presentar problemas particulares. Se debe por lo tanto, al empezar los tests, dosificar nuevas mezclas mejor adaptadas al problema.

Un químico podrá ayudar al restaurador en la elección.

Se puede reparar que en el cuadro no se incluye la acetona. Hemos constatado que este solvente provoca comúnmente blanqueamientos. Tal vez a causa de su fase I muy rápida, por lo que preferimos la metiletilcetona.

Destacamos también que los solventes resinosos tienen f_d (parámetros de solubilidad para las fuerzas de dispersión) en acuerdo con el valor propuesto por Feller (42). $F_d = 75$ y la de los solventes de Ruheman (69),

$f_d = 72.8 \pm 12.6$. Para los barnices en capas espesas, las mezclas tienen valores f_d más bajos, alrededor de 50.

Los test se realizan en tres etapas:

1.- Depósito de una gota del solvente con ayuda de un tubo capilar (diámetro aproximado de la gota: 2 mm).

Observación binocular: la disolución conlleva la formación de una aureola.

2.- Test con aguja en el lugar de la gota: Se puede constatar el grado de resblandecimiento, ya sea de la capa a disolver, ya sea de la capa subyacente.

3.- Prueba con hisopo. Debe conservarse este como registro del resultado obtenido.

Está de más señalar que estas pruebas deben ser realizadas en lugares correctamente elegidos. Estos resultados deben ser significativos, sin poner en peligro la integridad estética de la obra.

Para una pintura, por ejemplo, se pueden elegir las zonas de los bordes. Una zona clara (celestes del cielo), zona roja y zona oscura (tierras). La zona clara permite discernir la acción disolvente gracias al contraste.

Los rojos y las tierras deben ser probados enseguida ya que en la mayoría de los casos son poco resistentes a la acción de los solventes. El color de los hisopos debe ser cuidadosamente observado para verificar que no haya remoción de los pigmentos.

Es preferible no hacer ensayos en la extremidad de los bordes que han sido protegidos por el marco. El barniz presenta comúnmente en este lugar, una mejor solubilidad, tomando en cuenta la menor alteración existente.

El protocolo de los ensayos se presenta de la siguiente manera:

SOLVENTE	AUREOLA A LA GOTA	AGUJA	OBSERVACIONES	ISOPOS
1		duro	es necesario frotar	

Podremos anotar en la columna, las observaciones y los diversos efectos que pueda tener el solvente:

Por ejemplo, si produce blanqueamiento, cristalizaciones, si penetra rápido o lentamente, si se produce hinchazón, si hay que utilizarlo frotando, o cualquier otra observación.

Cada obra de arte es un problema único y particular y debe abordarse sin idea preconcebida, partiendo siempre desde cero.

Debe tomarse el tiempo necesario para realizar el test de solubilidad con los solventes menos peligrosos.

Los riesgos deben ser reducidos al mínimo necesario y suficiente.

Una limpieza es siempre una agresión.

Ciertas capas pictóricas presentan una sensibilidad anormal a los solventes. Incluso las pinturas antiguas de más de 200 años, ocasionalmente dan resultados sorprendentes.

Los laboratorios de la National Gallery of London han descrito recientemente (68) el caso del pintor George Stubbs (1724-1808) en que los aglutinantes contienen una materia grasa no secante y de bajo punto de fusión que hace a sus obras muy sensibles a la acción de los solventes.

En caso de algún problema, si usted tiene la posibilidad, no dude en acudir a un laboratorio.

III.- Ejemplos

1.- Eliminación de la suciedad

a.- Pinturas

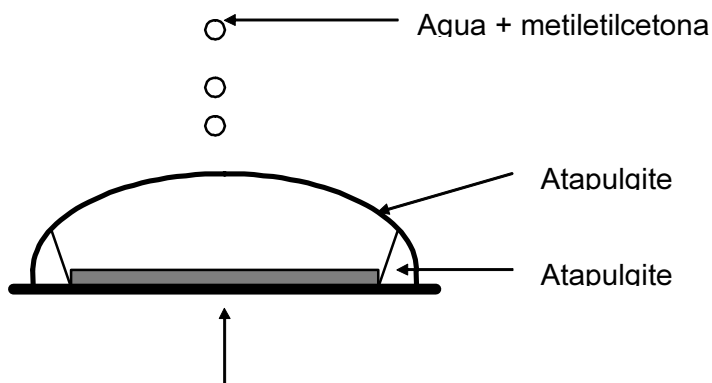
Las pinturas que han sido expuestas en una atmósfera contaminada presentan suciedad que contiene sobre todo materias grasas, nicotina y una variedad de polvo de origen mineral. Para eliminarlas, la saliva, la cebolla y otras verduras han sido muy utilizados y todavía son aplicados por algunos artesanos.

Es necesario reconocer que el efecto de la saliva es real pero que también presenta problemas por la incorporación de microorganismos! Es por lo tanto mejor reemplazar esta “secreción glandular” por agua desmineralizada a la cual se le agregará una pequeña cantidad (1 gota por 1) de detergente no iónico. La limpieza será seguida de un tratamiento con agua pura y se pondrá atención de repasar la superficie de la obra con un hisopo seco para controlar lo más posible la posibilidad de humedad residual.

Un resultado equivalente puede ser obtenido con white spirit o isooctano. Hay que, igualmente, terminar la operación pasando un hisopo seco para evitar blanqueamiento, particularmente en atmósferas húmedas.

Otro tipo de suciedad y aureola, muchas veces muy molestas, puede ser provocada por escurrimiento ocasional de agua. En este caso, hay que comúnmente utilizar solventes a base de agua para restablecer el movimiento de las materias que el agua desplazó.

Un *cartón para fresco* del artista Puvis de Chavanne representando la “Leyenda de Santa Genoveva” (Bruselas, Museos Reales de Arte e Historia) nos presentó un problema. Largas huellas ocasionadas por el agua pudieron ser eliminadas, depositando sobre éstas compresas de una arcilla muy absorbente: La atapulgita.



Se impregna esta arcilla con una mezcla de agua y metiletilcetona (3 : 1) para mojar la superficie de la aureola, pero dejando un contorno de arcilla seca. La suciedad migra por capilaridad y absorción hacia la arcilla. Esta última finalmente se elimina por aspiración, cuando está completamente seca.

Otro sistema fue utilizado para suprimir las aureolas sobre un pieza que pertenece al Museo etnológico de Amberes. El mismo solvente fue aplicado con un pequeño pincel duro (seda de puerco 4 mm) y el exceso de aglutinante, una cola proteica que tenía la capacidad de hincharse con el agua y que se había acumulado en la aureola pudo ser redistribuida.

Cuando los escurrimientos de agua se producen sobre los barnices a base de resinas naturales, se provocan generalmente trazos blanquecinos (19). La solución consiste en devolverle al barniz su superficie homogénea y plana, ya que este efecto óptico está causado en gran parte por la difusión de la luz sobre las microasperezas y las microfisuras que se han formado. Es necesario, por lo tanto, volver a disolver el barniz en la superficie para permitir que se uniformice. La evaporación del solvente debe ser suficientemente lenta para que este tratamiento resulte.

Se han obtenido buenos resultados, aplicando con pincel, sobre las huellas, una mezcla de isopropanol + 2,4 - pentanodiona (2 : 1). Actualmente hemos renunciado a la utilización de este solvente, ya que hemos constatado su tendencia a amarillear y su fuerte retención. Es posible reemplazarlo por la metilisobutilcetona.

b.- Esculturas

La suciedad y manchas acumuladas sobre las esculturas que han permanecido en el exterior suelen provocar problemas. De esta forma, un Cristo sentado en el calvario, piedra policroma del siglo XVI y que pertenece al Centro Público de Asistencia Social de Brujas, presentaba una espesa y dura suciedad de color negruzco. Los solventes debían ser elegidos respetando la última capa de pintura, la cual se había decidido conservar.

El mejor resultado fue logrado con la aplicación de una mezcla de tricloroetano + p. xileno (1 : 1).

En otro caso, una "María Magdalena" del siglo XVII (Bruselas, Museos Reales de Arte e Historia), de estilo español y que estaba desapareciendo bajo una capa de suciedad grasa, fue limpiada mediante la aplicación de agua desmineralizada mezclada con un detergente neutro, aplicada en compresas de carboximetilcelulosa durante 5 minutos. Es importante hacer notar el uso de las compresas para así evitar la abrasión, sobre todo si la superficie presenta una textura importante. Este proceso presenta sin embargo una gran desventaja como es no permitir la observación directa del proceso.

Es por lo tanto indispensable ajustar perfectamente la elección del solvente y la duración de su aplicación. Es recomendable limitar la superficie de las primeras compresas.

Antes de utilizar un solvente acuoso sobre una escultura policroma, es absolutamente necesario realizar un test de superficie muy reducida pero tomando en cuenta todos los materiales que se deben limpiar. La capa pictórica (azurita), las hojas metálicas y la preparación, presentan muy corrientemente aglutinantes o adhesivos muy sensibles al agua, al punto que imposibilitan su utilización.

c.- Pinturas murales - papeles pintados - cueros

La limpieza de las pinturas murales provoca restricciones por la toxicidad de los solventes, tomando en cuenta la amplitud de las superficies a tratar. Afortunadamente, resultados muy satisfactorios pueden ser con frecuencia obtenidos si se utiliza agua con un detergente no iónico en pequeña cantidad (0,25 %). Es necesario por supuesto poner especial cuidado en un buen enjuague y secado para eliminar, en la medida de lo posible, cualquier huella de detergente y agua en la pintura. Este método puede servir también para la limpieza de cueros pintados (“cueros de Malines”), realizando las pruebas correspondientes, por supuesto.

A veces, la sensibilidad de la pintura no permite el empleo de agua. Hay que recurrir entonces, a solventes no hidrófilos lo menos tóxicos posibles, por ejemplo, el white spirit.

Para los papeles pintados, las gomas de diversas durezas pueden ser de gran utilidad.

d.- Materiales pétreos

Un estudio detallado sobre la limpieza de materiales pétreos ha sido publicado recientemente (65 - 66).

Los autores distinguen dos tipos de suciedad: La suciedad superficial, depósito superficial de materia no incrustada en el soporte, que no modifica el material propiamente dicho (polvo, tierra,...), del material depositado o mancha, materia extraña que penetra con más o menos fuerza en el material y no sólo modifica el aspecto (aceite, alquitrán, herrumbre,...).

Otras modificaciones de superficie particulares de los materiales pétreos son predecibles, entre otras las eflorescencias, las pátinas, etc...

Nuestra experiencia en esta área es limitada. En el caso citado anteriormente, de las pinturas murales, se trató casi siempre de limpieza de esculturas en piedra manchadas.

Recurrir a los detergentes puede ser nocivo para materiales muy porosos, en los cuales se depositaran después polvo y suciedad. Se deben utilizar, entonces, en una débil concentración y poniendo cuidado en eliminar bien los restos con sucesivos enjuagues. De preferencia deberán utilizarse detergentes neutros no iónicos.

La utilización de compresas puede ayudar a la eliminación de manchas grasas, por ejemplo: atapulgita + p. xileno.

Recientemente, una muy bella escultura de alabastro que representa a San Martín (Halle, St. Martinuskerk) fue limpiada con la ayuda de una mezcla de isooctano + isopropanol (1 : 1). En ciertas áreas muy manchadas, se tuvo que utilizar una mezcla de etanol y agua (9 : 1), que exige precauciones, tomando en cuenta la sensibilidad del alabastro al agua.

2.- Eliminación de barnices

a.- Pinturas

Los barnices a base de resinas naturales se retiran con los siguientes solventes, por orden de mayor acción:

isooctano + isopropanol (1 : 1)

tolueno + isopropanol (1 : 1)

isooctano + etanol + éter (80 : 20 : 10) o (55 : 30 : 15)

Estos solventes respetan los glaciares antiguos (hasta el siglo XVIII) pero es siempre necesario realizar un test, sobre todo en los colores tierra, verdes y rojos.

De esta forma, un barniz antiguo muy amarillado donde se identificó la presencia de resina de pino, de mastic y de aceite, cubría una "Adoración de los pastores" del siglo XVI, de la escuela de Lambert Lombart, perteneciente a la iglesia de Saint Denis en la ciudad de Liege. El solvente seleccionado fue una mezcla de isooctano + etanol + éter (80 : 20 : 10).

Otro ejemplo interesante es el caso de la remoción de un barniz de una "Crucifixión" del siglo XVI, proveniente de una capilla privada en Gingelom. La mezcla de tolueno e isopropanol (1 : 1) eliminó fácilmente el barniz pero dejando rastros de color marrón, insolubles. Este fenómeno es

muy frecuente y seguramente correspondía a restos de un barniz más antiguo, atrapado en los intersticios de la superficie. Como se identifica comúnmente aceite, podría tratarse, ya sea de un antiguo barniz graso o de los residuos de un antiguo pulido al aceite. En el caso descrito, se utilizó una mezcla de tolueno + dimetilformamida (3 : 1), un solvente normalmente utilizado para la remoción de repintes oleosos.

Los barnices a base de policiclohexanona (AW2, Ketona N) presentan solubilidades muy diferentes según las condiciones climáticas que han intervenido en el transcurso del proceso de envejecimiento. A un cuadro de Permeke, titulado “El pescador y su mujer” (Colección del Crédit Communal), se le pudo remover el barniz con una mezcla de isooctano + isopropanol (1 : 1). Por el contrario, un barniz aplicado en aproximadamente la misma época, sobre una obra de D. Bouts, titulada “La prueba de fuego” (Museo de Bellas Artes de Bruselas), ya no era soluble más que en una mezcla de “decapante” que contenía amoniaco (isopropanol + amoniaco + agua, en una proporción de 50 : 25 : 25).

Pareciera ser que los barnices muy espesos, que se encuentran en obras de América central y América del Sur, presentan una solubilidad muy reducida que podría explicarse por un envejecimiento acentuado por el clima. En esas circunstancias, estuvimos obligados a utilizar un solvente, normalmente reservado para la remoción de los repintes al aceite. La mezcla utilizada fue de acetato de etilo + dimetilformamida, para eliminar el barniz de una “Cristo de los terremotos” de la escuela del Cuzco (siglo XVII).

Para terminar, citaremos un caso totalmente excepcional donde se utilizó una mezcla muy penetrante de compresas de metanol + dicloroetano, para eliminar el espeso barniz que alteraba una acuarela (“Tuchleim”), atribuida a D. Bouts. La gran fragilidad de la capa pictórica no permitió la acción mecánica de frotar el hisopo (60).

b.- Esculturas

Los barnices presentan habitualmente los mismos problemas que en el caso de las pinturas. Nos hemos encontrado algunos casos particulares. Podemos señalar una capa de naturaleza proteica muy manchada que se han encontrado en repetidas ocasiones en las láminas de oro y plata. ¿Serviría tal a dar un tono mate al metal? Sea cual sea el objetivo, en su actual estado, altera la intención y expresión originales. Para eliminarlo, es necesario hidrolizar estas proteínas con un ácido . Se utiliza en este caso una mezcla azeotrópica de diclorometano + formiato de etilo + ácido fórmico (50 : 50 : 2). La acción es muy superficial, tomando en cuenta la gran volatilidad de la mezcla. Esto reduce los riesgos, ya que la acción es perfectamente controlable.

Otro problema particular se nos planteó, para la eliminación de una capa de goma laca muy oscura que había sido utilizada para aislar ciertos moldes de yeso, de estatuillas de Santa Gertrudis de Nivelles. Afortunadamente, la goma laca estaba todavía susceptible a hincharse con la aplicación prolongada (30 minutos) de compresas impregnadas de metanol. Una vez hinchada por el solvente, la capa de barniz fue fácil de remover. Recordemos en este sentido el artículo de S.O. Koob (61) que preconiza la piridina para retirar adhesiones con goma laca. Nosotros preferimos no utilizar este solvente extremadamente tóxico y de un olor muy desagradable. Si es necesario recurrir a productos básicos, elegiremos de preferencia el amoníaco más o menos diluido y no bases orgánicas (aminas) que son notoriamente más peligrosas.

3.- Remoción de repintes

La eliminación de un repinte exige una seria justificación desde el punto de vista estético e histórico, una evaluación económica del trabajo de reintegración cromática y una minuciosa determinación de los solventes adecuados.

Hay que recurrir en efecto a “decapantes”, es decir sustancias que actúan sobre el aglutinante de una pintura. Es por lo tanto de vital importancia, confirmar que la acción de este no afecte al aglutinante de la pintura original.

El original es frecuentemente más débil que el repinte. Esta fragilidad puede provenir de un defecto de adhesión de la capa pictórica a su soporte, que puede causar levantamientos, ampollas y desprendimientos.

Es necesario entonces fijar la pintura antes de efectuar cualquier remoción.

El estado de la superficie de la capa pictórica original puede ser también la causa de algunas dificultades. Este fue el caso de la obra titulada “Interior de granja” (“Intérieur de ferme”) de un pintor anónimo del siglo XIX (Colección liégeoise). Un espeso repinte de color marrón recubría una capa azul muy granulosa. Este repinte estaba profundamente adherido en los intersticios de la capa original que presentaba desgraciadamente una solubilidad casi idéntica a la del repinte. En este caso, es mejor abstenerse de realizar alguna intervención.

Afortunadamente, este tipo de problemas no es siempre imposible de solucionar. Cuando la capa pictórica es mucho más antigua que el repinte, se puede hacer uso de compresas para reblandecer los residuos atrapados en la textura original. Es en este caso frecuentemente necesario concluir la eliminación con bisturí.

Ocurre también que el repinte sea menos soluble que el original: Es comúnmente el caso de las pinturas del siglo XIX y XX. La única posibilidad es encontrar un solvente muy volátil que permita limitar la acción en profundidad (ver más adelante). Esta operación es sin embargo siempre peligrosa y amerita la intervención de un restaurador experimentado.

Repintes oleosos

Proponemos dos tipos de mezclas. Una volátil y de acción breve y otra de acción lenta y penetrante. Las mezclas del primer tipo contienen amoníaco:

isopropanol + amoníaco + agua (90 : 10 : 10) - (50 : 25 : 25).

Las mezclas del segundo tipo contienen diacetonalcohol o dimetilformamida.

Las mezclas del segundo tipo contienen diacetonalcohol o dimetilformamida:

tolueno + DMF (75 : 25)

tricloroetano + diacetonalcohol (75 : 25)

tricloroetano + DMF (50 : 50)

acetato de etilo + DMF (50 : 50)

Repintes proteicos

Estos repintes son habitualmente sensibles a los solventes ácidos:

diclorometano + formiato de etilo + ácido fórmico (50 : 50 : 2)

a.- Pinturas

La mezcla que contiene amoníaco (90 : 10 : 10) es utilizada frecuentemente. Citemos entre otros la remoción de un repinte ubicado sobre un obra titulada "San Blaise", pintura anónima de siglo XV (Museo de Neuchatel).

Una caso más reciente, fue el "Tríptico de la crucifixión" (Tryptique de la crucifixion) de Pieter Aertsen, siglo XVI (Centro público de asistencia social, Anvers), que necesitó una mezcla de tricloroetano + diacetonalcohol (75 : 25) sobre las batientes y una mezcla ácida de diclorometano + formiato de etilo + ácido fórmico (50 : 50 : 1) en el panel central.

b.- Esculturas

Las policromías repintadas de esculturas son frecuentemente realizadas en numerosas y espesas capas difícilmente solubles.

En numerosos casos, la solubilización, como se hizo referencia en la parte de los repintes, exige la utilización de solventes tan peligrosos que es recomendable hacer uso del bisturí, por lo menos en las capas más cercanas al nivel elegido.

No es raro encontrar pinturas particularmente duras, probablemente a base de caseína. En este caso ha sido necesario utilizar una mezcla excepcional que no está registrada en el cuadro general (ver pág. 127): 1,1,1 - tricloroetano + dimetilformamida + NH_4OH (25 % NH_3) (1 : 3 : 1) para reblandecer una capa extremadamente dura aplicada sobre una "Santa Elena" del siglo XVI de la iglesia de Zoutleeuw, (Léau).

4.- Varios

a.- Manchas de betún

Los betunes son sustancias que presentan una extraordinaria facultad de migración en los cuerpos porosos (19). Deben ser eliminados completamente, ya que sino se corre el riesgo de ver reaparecer con el tiempo manchas que corresponden a los residuos olvidados en las capas más profundas. El fenómeno es lento pero inexorable.

Un vándalo deterioró, hace algunos años, una pintura mural de J. Folon Titulada "Ciudad mágica" ("Magic City") en una estación del metro en Bruselas. Esta pintura con aglutinante acrílico es extremadamente delgada. Frágil y su superficie es mate. Si bien el betún de las manchas se solubilizaba fácilmente en isooctano, su remoción implicaba la de la capa pictórica y por lo tanto un importante trabajo de reintegración cromática posterior.

El mismo problema se produce cuando un pintor ha tenido la mala idea de emplear betunes como pigmentos. En el caso de Mellery en cuyas telas se aprecia hoy en día una apariencia oscura que las hace completamente ilegibles. Todas nuestras tentativas de extracción han sido en vano y la gran sensibilidad de la capa pictórica hace por lo demás muy peligrosa la operación.

b.- Manchas de ácido sulfúrico

Otro caso de vandalismo fue cometido sobre una pintura mural al aceite realizada por P. Delvaux, titulada "El viaje legendario" ("Le voyage légendaire" en el casino de Chaudfontaine). Cuando llegamos al lugar, la pintura, que había sido ya abundantemente enjuagada con agua, presentaba largas huellas de escurrimiento de color mate. El ácido había atacado varios pigmentos, sobre todo los azules, verdes y grises. Manchas oscuras se apreciaban al término de cada escurrimiento y en esas áreas la alteración penetraba profundamente en la pintura. Manchas húmedas persistían y su pH era todavía claramente ácido (pH 5). Después de realizar varias pruebas, determinamos la neutralización con la ayuda de una solución saturada de bicarbonato de sodio para luego enjuagar la zona con agua destilada y secar. Posteriormente se decidió eliminar las partes oscuras de la capa pictórica dañada ya que se transparentaban en los retoques. La mezcla utilizada fue de isooctano + isopropanol (1 : 1) , que fue suficiente para remover esta pintura reciente y además, degradada.

c.- Eliminación de colas

La cola animal se solubiliza generalmente en mezclas que contengan ácidos, como el diclorometano + formiato de etilo + ácido fórmico (50 : 50 : 2), o ácido acético + agua (5 : 95). Tuvimos sin embargo que recurrir a otro procedimiento para eliminar un resane de mala calidad y muy duro, en una obra de M. Seghers titulada "Naturaleza muerta" ("Nature morte") de la iglesia de San Nicolás de Perk. La enzima de papina fue la que dio el mejor resultado. Disolvimos para esto 50 mg en 50 ml de tampón ftalato (pH 5.0). Para este proceso es importante tener cuidado para que la solución de enzima no alcance la preparación a base de cola animal, ya que esto provocará descamamiento.

Las antiguas manchas de cola celulósica, utilizadas sobre los papeles han comúnmente amarilleado y provocado manchas muy notorias.

Un dibujo realizado a la pluma por P. Delvaux, representando una "Bajada de la cruz" ("Descente de la croix" - colección privada) pudo ser librada de estas manchas con aplicación reiterada de metanol y extracción con ayuda de papeles absorbentes ubicados a los dos lados del original.

El empleo de malos papeles colantes o papeles adhesivos de mala calidad provoca manchas aún más frecuentes. Estas se eliminan habitualmente con xileno o acetato de etilo.

Bibliografía

- (1) P. BOUSQUIE, "Texture et porosité des roches calcaires". Thèse présentée à l'Université P. et M. Curie – Paris VI (1979).
- (2) S. MARTINUZZI, " Cours de physique", Ediscience, Paris (1973).
L. MASSCHELEIN – KLEINER et J. DENEYER, "Contribution à l'étude de solvants utilisés en conservation". ICOM Committee for Conservation 6e. Triennial meeting, Ottawa (1981)
- (3) L. MASSCHELEIN – KLEINER et J. DENEYER, "Contribution à l'étude de solvants utilisés en conservation". ICOM Committee for Conservation 6e. Triennial meeting, Ottawa (1981)
- (4) C.A. JOUENNE, "Céramique générale, notions de physico-chimie", Gauthier-Villars, Paris (1960) II, p.144.
- (5) H. SCHOELLER, "Les eaux souterraines", Masson et Cie, Paris (1962), p.145.
- (6) Cf. (4), p. 298.
- (7) D. HUMMEI, " Identification and analysis of surface-active agents by I.R. and chemical methods ", Interscience J. Wiley and Sons, New York (1962).
- (8) Cf. (4), p. 316.
- (9) Cf. (5), p. 55.
- (10) Cf. (1), p. 115
- (11) D.A. Rose, "Water movement in unsaturated porous materials", RILEM 29 (1965).
- (12) L. de BROUCKERE, "Etude des systèmes colloïdaux", Desoer, Liège (1945), p.16.
- (13) Cf. (12), p. 38.
- (14) Cf.(2), p. 203.
- (15) L.A. van der MEER – LERK et M.M. HEERTJES, "Mathematical model of growth of blisters in varnish films on different substrates", J. Oil. Col. Chem. Assoc. 62 (1979), 256 – 63.
- (16) L. de BROUCKERE, "Chimie Générale", Desoer, Liège (1952).
- (17) E. HENRIOT (rédigé par L. GROVEN) "Cours de physique générale", deuxième partie, Energétique, B – Thermodynamique – Office des cours U.L.B. (1938), 327.
- (18) W. MASSCHELEIN, "Molécules organique hydroxylées", chap. V dans "Monographies de Chimie Organique", VII, Structures et Propriétés moléculaires, Masson, Paris (1970), 329 – 420.

- (19) L. MASSCHELEIN – KLEINER, "Liants, vernis et adhésifs anciens", Cours de conservation 1, IRPA, Bruxelles (1978) 27 - 29.
- (20) C.D. HODGMAN, "Handbook of Chemistry and physics" The Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland USA (1963) 2527 – 2535 et 3214.
- (21) C. M. HANSEN, Official Digest 37 (1965) 57.
- (22) C. M. HANSEN, "A mathematical description of film drying by solvent evaporation", J. Oil Col. Chem. Assoc., 51 (1968) 27 – 43.
- (23) C. M. HANSEN, "Vinylchloride retention of coating formed from solutions", J.Oil. Col. Chem. Assoc., 60 (1977) 245 – 248.
- (24) D. J. NEWMAN et C.J. NUNN, "Solvent retention in organic coatings", Progress in Org. Coatings, 3 (1975) 222 – 243.
- (25) G.M. SLETMOE, "The evaporation of non hydrogenbonding solvents from resin films", J. of Paint Technology 38 (1966) 642 – 653.
- (26) M. DAUCHOT – DEHON et E. DE WITTE, "Estude du temps de séchage du vernis Paraloid B72 sur les peintures", ICOM Committee for Conservation, 5^e. réunion triennale, Zagreb (1978) 78/16/2.
- (27) M. YASEEN et H. E. ASHTON, "Solvent retention in phenolic varnish films", J. Oil. Col. Chem. Assoc., 53 (1970) 977 – 988.
- (28) T.H.DURRANS, revised by E. H. DAVIES, "Solvents", Chapman and Hall, Ltd, London (1971).
- (29) M. DAUCHOT – DEHON, "Les effets de solvants sur les couches picturales. 1. Alcools et acétone", Bulletin IRPA/KIK , XIV (1973/74) 89 – 104.
- (30) Cf. (5), p.417.
- (31) R.L. FELLER, N. STOLOW et E.H. JONES, "On picture varnishes and their solvents", The Press of Case Western Reserve University – Cleveland and London (1971).
- (32) Cf. (12), p. 6.
- (33) G. CHAMPETIER et H. RABATE, "Physique des peintures, vernis et pigments" Tome II, Dunod, Paris, (1962) p. 301.
- (34) K.S. PITZER et L. BREWER, "Thermodynamics" Mc Garw Hill, New York (1961).
- (35) H. BURREL, "Trends in solvent science and technology" dans R.W. TESS "Solvents, Theory and practice", Advances in Chemistry series, Amer. Chem Soc., Washington D.C. (1973).
- (36) W. J. ROFF et J.R. SCOTT, "Fibres, films, plastics and rubbers" Butterworths, London (1971) p. 509.
- (37) J.H. HILDEBRAND et R. L. SCOTT, "The solubility of non-electrolytes", Reinhold, New York (1950).

- (38) J.D. CROWLEY, G.S. TEAGUE et J.W. LOWE, "A three dimensional approach to solubility", J. of Paint Techn. 38 (1966) 269 – 280.
- (39) C.M. HANSEN, "The three dimensional solubility parameter, key to paint component affinities", J. of Paint Techn. 39 (1967) 104 – 117.
- (40) J.P. TEAS, "Graphic analysis of resin solubilities", J. of Paint Techn. 40 (1968) 19 – 25.
- (41) J. DAYANTIS, "Le paramètre de Hildebrand, solubilité des polymères", Plastiques modernes et élastomères 29 (1977) 58 – 62.
- (42) R. FELLER, "The relative power needed to remove various aged solvent-type-coatings", Conserv. Restor. Pict. Art, (1976) 158 – 61.
- (43) G. TORRACA, "solubility and solvents for conservation problems". ICCROM (1975).
- (44) L.S. MORA, P. MORA et PHILIPPOT, "Le nettoyage des peintures murales", Bulletin IRPA/KIK, XV (1975) 240 – 261.
- (45) H. AHMAD et M. YASEEN, "Estimation of the solubility parameters of low molecular weight compounds by a chemical group contribution technique". J. Oil. Chem. Assoc., 60 (1977) 99 – 103 et 488 – 494.
- (46) C. REICHARDT, "Effets de solvants en chimie organique", Flammarion Science, Paris (1971).
- (47) M. JULIA, "Mécanismes électroniques en chimie organique", Gauthier-villars, Paris (1961).
- (48) C. MARSDEN et S. MANN, "Solvents guide". Cleaver-Hume Press Ltd, London (1962).
- (49) V. GRIGNARD, "Traité de Chimie organique III. Hydrocarbures aliphatiques et cycliques, IV. Hydrocarbures cycliques, V. Combinaisons organométalliques alcools, éthers". Masson, Paris (1949).
- (50) D.J. CRAM et G. S. HAMMOND, "Organic Chemistry". Mc Graw Hill, New York (1964).
- (51) R. LAUWERYS, "Précis de toxicologie industrielle et des intoxications professionnelles". Duculot, Gembloux (1972).
- (52) DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, "Maximum concentrations at workplace". Report n° XV. Commission for investigation of health hazards of Chemical Compounds in the Work Area, Bonn (1979).
- (53) A. I. VOGEL, "A textbook of practical organic chemistry". Longmans, London (1957).
- (54) P. G. STECHER, "The Merck Index", Merck and Co, Rahway (1968).
- (55) L. MASSCHELEIN – KLEINER, J. HEYLEN et F. TRICOT – MARCKX, "Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens", Studies in Conserv. 14 (1969) 75 – 82.

- (56) T. H. DURRANS, "Solvents" , Chapman and Hall, London (1971).
- (57) C.D. HODGMANS, "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Publ. Co, 44e éd. (1963), Cleveland USA.
- (58) P. MAITTE, "Ethers" dans (49) p. 837.
- (59) G. VERA et L. MASSCHELEIN, Rapport de stage (1970 – 71). Non publié.
- (60) L. MASSCHELEIN – KLEINER, N. GOETGHEBEUR, L. KOCKAERT, J. VYNCKIER et R. GHYS, "Examen et traitement d'une détrempe sur toile attribuée à Thierry Bots, La Crucifixion de Bruxelles, Bulletin IRPA/KIK, XVII (1978 – 79) 5 – 21.
- (61) S. P. KOOB, "The removal of aged shellac adhesive from ceramics", Studies in Conservation 24 (1979) 134 – 135.
- (62) E.H. JONES, "Investigations on the removal of aged varnish Coatings" in (31) pp. 171 – 191.
- (63) E.H. JONES, "The effect of aging and Re-forming on the ease of solubility of certain resins". Recent Advances in conservation, London (1963) 79 – 83.
- (64) K. RAFT, "An examination of the value of the re-forming, technique in practice", Studies in Conservation 25 (1980) 137 – 140.
- (65) P. de HENAU, R. GERARD, E. MEERT et A. PIEN, "Renovation, nettoyage et assèchement des bâtiments anciens" . Centre Scientifique et Technique de la Construction (GSTC), Colloque ODEMA, Bruxelles, 7 – 10 octobre 1980.
- (66) ANONYME, "Ravalement des façades, choix méthodes de nettoyage". CSTC, note d'information technique 121 (1978).
- (67) H. LANK et V. PEMBERTON – PIGOTT, "The use of dimethylformamide vapor in reforming blanched oil paintings" dans N. BROMMELLE et P. SMITH (eds), "Conservation and restoration of pictorial art" . Butterworths, London (1976) 103 – 109.
- (68) R. WHITE, A. ROY, J. MILLS et J. PLESTERS, "George Stubb 's Lady and Gentleman in a Carriage", a preliminary note on the technique. National Gallery Technical Bulletin 4 (1980) 64.
- (69) H. RUHEMAN, "The cleaning of Paintings", Praeger, N. Y. (1968).



CHILE

Centro Nacional de Conservación y Restauración

Dirección de Bibliotecas, Archivos y Museos

Tabaré 654, Recoleta - Santiago de Chile

Fono (56 2) 7382010 Fax: (65 2) 7320252 / E-mail: cncr@cncr.cl