



UNIVERSITÀ
DI CAMERINO

Classe XLI

**Tecnologie per la Conservazione e il Restauro dei
Beni Culturali**

Largo Cattaneo, 4
63100 Ascoli Piceno

APPUNTI LEZIONI DI LABORATORIO DI CHIMICA DEL RESTAURO

ANNO ACCADEMICO 2007-2008

Dr. GRAZIELLA ROSELLI

La pulitura di opere policrome

L'operazione di pulitura, in senso strettamente chimico, non è altro che la capacità di sciogliere un certo materiale superficiale, senza alterarne altri, localizzati in strati sottostanti.

Molti materiali presenti sulla superficie di opere policrome sono soggetti, a causa dell'invecchiamento, ad alterazioni strutturali.

A loro volta queste sono associate ad alterazioni cromatiche che possono modificare profondamente proprietà ottiche dello strato, cioè all'aspetto estetico dell'immagine, arrivando a comprometterne seriamente la leggibilità, e quindi la fruibilità.

L'ingiallimento di una vernice finale a seguito di esposizione prolungata alla luce, capace di innescare processi di fotossidazione del materiale resinoso costituente, è il classico esempio del caso dei dipinti mobili.

Il moderno, e ormai universalmente condiviso, concetto del restauro come intervento finalizzato esclusivamente al ripristino dell'integrità dell'opera d'arte per permetterne la fruibilità, impone a questo punto un intervento di pulitura dell'immagine, per rimuovere quei fattori di alterazione.

La pulitura è una delle operazioni svolte più frequentemente nel restauro, è una delle più complesse, per una serie di ragioni.

È un'operazione sostanzialmente irreversibile, perché tende a rimuovere materiali; in più avviene in una zona vitale del dipinto, quella a diretto contatto con lo strato del colore.

Tradizionalmente essa richiede l'uso di solventi organici, caratterizzati spesso da elevata tossicità e potenziale rischio per l'integrità dell'opera stessa. Tra tutte le svariate operazioni effettuate nel restauro è anche quella che ha l'impatto più immediato con l'interlocutore dell'opera d'arte, cioè l'osservatore: anche questo aspetto ha delle notevolissime implicazioni nel determinare i criteri che regolano le modalità di un intervento specifico.

Infine non è da sottovalutare come vi sia anche un fattore più propriamente estetico, che riconduce anche un intervento di restauro al gusto di quel particolare periodo storico in cui avviene l'intervento. Tutti questi fattori concorrono a rendere la pulitura di un'opera d'arte un'operazione particolarmente critica.

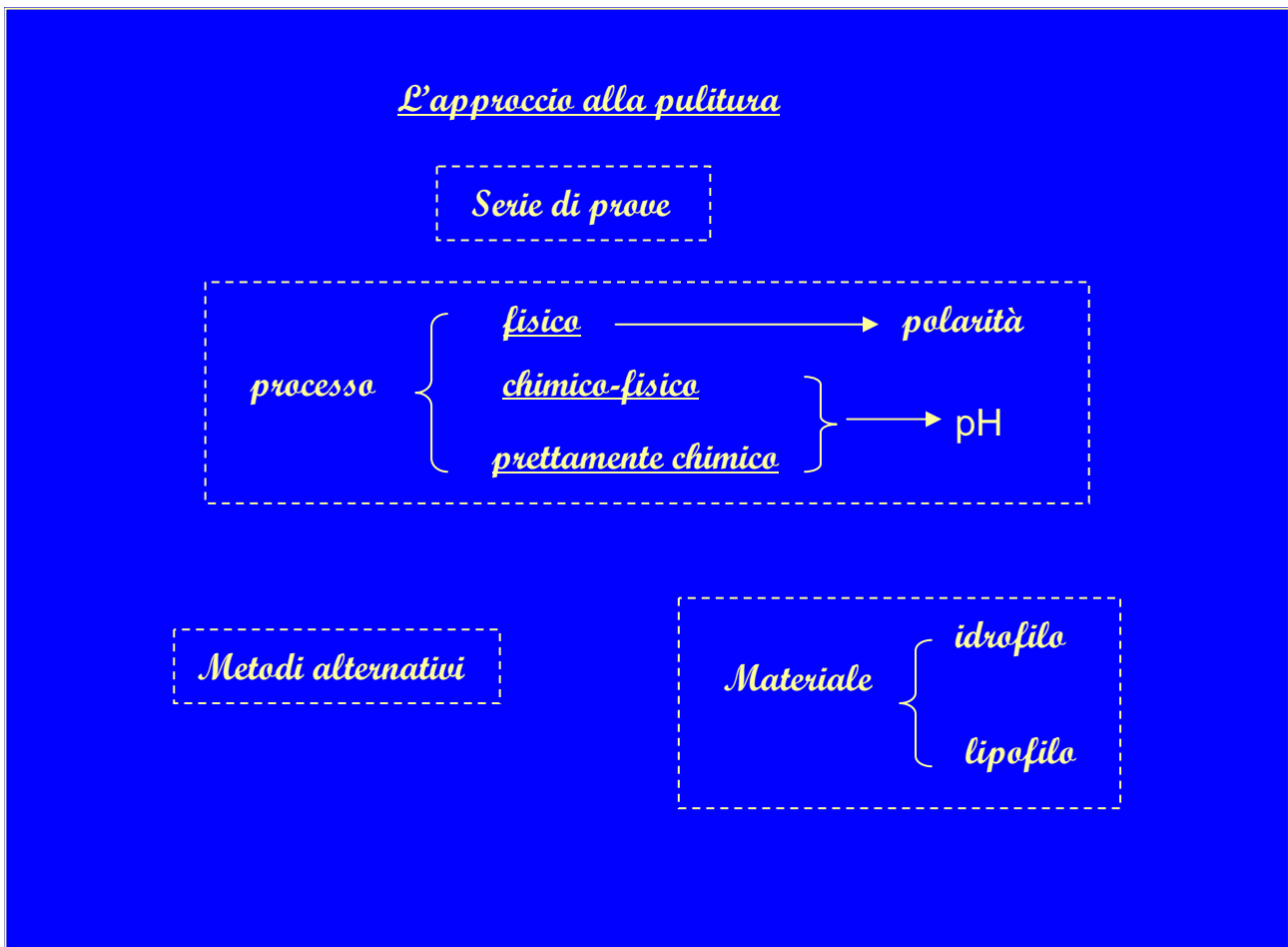
L'utilizzo dei solventi organici nella pulitura è pratica comune. Efficacia e rapidità di azione, a basso costo e l'apparente semplicità di utilizzo, rappresentano, soprattutto per il restauratore privato, requisiti fondamentali che non prevedono alternative. Per questi aspetti favorevoli in molti casi si trascurano quelli negativi: scarsa selettività nei confronti dei materiali che vengono esportati e di conseguenza, potenziale rischio per l'integrità strutturale dell'opera, per la salute dell'operatore e la sicurezza dell'ambiente di lavoro.

Proprio in risposta ai gravi problemi connessi all'uso di certi solventi organici, negli ultimi anni è aumentato l'interesse per metodi alternativi, soprattutto in paesi più attenti rispetto l'Italia a queste problematiche. In particolare, molta attenzione si è focalizzata sull'uso di sistemi a base acquosa, esenti dai problemi di tossicità associati a certi solventi organici, e contenenti principi attivi specifici in grado di agire con maggiore selettività, perciò più rispettosi dell'integrità dell'opera. L'uso di solventi organici per certe operazioni di restauro tra cui la pulitura, è inevitabile; ma sicuramente deve e può essere più limitato e razionale: se è verificata la compatibilità dell'opera da trattare con il mezzo acquoso, l'utilizzo di questi metodi può senz'altro rappresentare una valida alternativa.

L'approccio alla pulitura.

Correttamente, la pulitura di un'opera policroma dovrebbe iniziare con una serie di prove mirate a stabilire se la dissoluzione di quel certo materiale da assottigliare o da rimuovere (una vernice più spesso o comunque una qualunque sostanza filmogena superficiale) possa avvenire attraverso un processo semplicemente fisico, chimico-fisico, o prettamente chimico. Nel primo caso si tratta di determinare la polarità del materiale da rimuovere; nel secondo, e più ancora nel terzo, di determinare un valore di pH a cui questo materiale possa essere disciolto (o perlomeno rigonfiato e successivamente asportato meccanicamente).

A questo punto poi possono entrare in gioco tutte le possibilità alternative: l'azione emulsionante e detergente dei tensioattivi al posto del solvente ad alta polarità, e l'azione idrolitica degli enzimi al posto dei reagenti acidi e basici. Altrettanto importante è stabilire se un materiale sia idrofilo piuttosto che lipofilo, e possa quindi essere più facilmente rimovibile in ambiente anche solo parzialmente acquoso piuttosto che con solventi organici. Esaminiamo brevemente ciascuno di questi meccanismi.



L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome.

L'utilizzo dei solventi organici nella pulitura di opere policrome è pratica comune e le ragioni di ciò sono molteplici.

Efficacia e rapidità di azione, basso costo e apparente semplicità di utilizzo rappresentano, soprattutto per il restauratore privato, requisiti fondamentali che non prevedono alternative. Per questi aspetti favorevoli il più delle volte si trascurano quelli negativi.

L'uso dei solventi organici comporta infatti due tipi di problemi:

- uno legato alla loro potenziale tossicità per l'operatore e l'ambiente di lavoro,
- l'altro connesso al loro potenziale di rischio per l'integrità dell'opera stessa.

L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome

- *Efficacia*
- *rapidità di azione*
- *basso costo*
- *apparente semplicità di utilizzo*

problemi:

- *potenziale tossicità per l'operatore e l'ambiente di lavoro,*
- *potenziale di rischio per l'integrità dell'opera stessa.*

Innanzitutto, tutti i solventi organici dovrebbero essere considerati tossici: alcuni lo sono solo a seguito di esposizione a dosi rilevanti, mentre altri a seguito di esposizione anche a dosi anche relativamente piccole.

Solvente	Limiti a Lungo Termine	
	(ppm)	(mg/m ³)
Acetone	250	590
Alcool <i>sec</i> -Butilico	100	305
Alcool Etilico	1000	1900
Alcool Isoamilico	100	360
Alcool Isopropilico	400	980
Alcool Metilico	200AC	260AC
Alcool <i>n</i> -Propilico	200AC	500AC
<i>n</i> -Amilacetato	100	525
<i>sec</i> -Amilacetato	125	650
<i>n</i> -Amilmetilchetone	100	465
<i>n</i> -Butilacetato	150	710
<i>sec</i> -Butilacetato	200	950
Cicloesano	300	1050
Dietilchetone	200	705
Esano (isomeri)	100	350
Essenza Trementina	100	560
Etilacetato	400	1400
Etilmetilchetone	200	590
Isoamilacetato	100	525
Isobutilacetato	150	700
Isopropilmetilchetone	200	705
Isopropilacetato	250	950
Metilacetato	200	610
<i>n</i> -Propilacetato	200	840
Toluene	100	375
Xileni	100	435

Solvente	Limiti a Lungo Termine	
	ppm	mg/m ³
Alcool <i>n</i> -Butilico	50LM AC	150LM AC
Alcool Isobutilico	50	150
Ammoniaca (gas)	25	18
Butilmetilchetone	50	230
Diacetonalcool	50	240
Diisobutilchetone	25	150
Dipropilchetone	50	235
<i>n</i> -Esano	50	180
<i>n</i> -Eptano	85	350
Metilisobutilchetone	50	205
<i>Mineral Spirits</i>	85	350

Anche il modo in cui avviene l'esposizione, prolungata ed unica, oppure più breve ma periodica, contribuisce alla tossicità specifica di un solvente.

Tuttavia, non necessariamente la tossicità di un certo solvente ne deve precludere l'uso: se nei confronti di esso si possono adottare misure per l'immagazzinamento, l'utilizzo e l'eliminazione che assicurino adeguata protezione per l'operatore e per l'ambiente circostante (inteso come ambiente di lavoro e più in generale come ambiente, cioè ecosistema), l'utilizzo è possibile, purché si osservino rigorosamente le suddette condizioni.

In caso contrario no. Purtroppo però nella pratica quotidiana molti operatori non rispettano tali elementari norme e precauzioni per minimizzare l'esposizione o il contatto con i solventi e l'impatto ambientale di certi residui che vengono eliminati come rifiuti comuni.

Chiaramente il grado esatto di tossicità dipende dal tipo specifico di solvente: è comunque difficilmente comprensibile la disinvoltura con cui solventi cancerogeni, quali d'esempio gli idrocarburi clorurati, vengono ancora utilizzati nella pratica del restauro.

Ancora più incomprensibile e ingiustificabile è il fatto che certe scuole e centri di formazione tuttora ne insegnino l'uso.

Per quanto riguarda poi il secondo problema connesso all'uso dei solventi organici, cioè il

potenziale rischio per l'integrità dell'opera occorre ricordare che spesso i solventi, per la loro velocità di diffusione, arrivano in contatto con gli strati interni dell'opera (pellicola pittorica e preparazione) e lì possono avere azioni indesiderabili sui materiali costitutivi, materiali che invece vorremmo non venissero alterati dall'azione di pulitura superficiale.

Così l'azione dei solventi organici, soprattutto quelli polari più spesso usati nelle puliture di dipinti, rischia di essere in realtà molto più profonda e deleteria di quanto si possa giudicare da un semplice controllo visivo, tanto ancor più deleterio può essere un uso di quei solventi a carattere alcalino o acido, per la forte azione che possono avere, indiscriminatamente su tutti i materiali costituenti l'opera.

Molte volte, dunque, si utilizzano solventi in grado di solubilizzare materiali svariati, in diversi strati dell'opera: in certi casi solo l'esperienza e la corretta manualità dell'operatore possono dare la garanzia di limitare l'azione ai soli materiali che devono in effetti essere rimossi, senza intaccare quelli che invece devono permanere; in altre circostanze, invece, neanche questa esperienza può prevenire un danno all'opera, proprio perché l'indiscriminata azione solvente è indipendente dalle modalità operative.

Proprio in risposta ai gravi problemi connessi all'uso dei solventi organici, negli ultimi anni è aumentato l'interesse per metodi alternativi, soprattutto in paesi più attenti, rispetto all'Italia, a questa problematica.

In particolare, molta attenzione si è localizzata sull'uso di sistemi a base acquosa esenti dei problemi di tossicità associati ai solventi organici e contenenti principi attivi specifici in grado di agire con maggiore selettività, perciò più rispettosi dell'integrità strutturale dell'opera. Prima ancora di sviluppare queste alternative acquose è comunque opportuno considerare le varie possibilità all'interno degli stessi solventi organici, in modo da limitare quelli tossici e i più aggressivi, in favore di altri, magari meno noti nella pratica quotidiana del restauro, ma meno nocivi.

Un'altra possibilità, sempre all'interno dei solventi organici, è quella di ricorrere a particolari accorgimenti, come le soluzioni addensate, per modificare certi parametri critici, quali la volatilità e la diffusione, così da minimizzare il potenziale rischio per l'integrità dell'opera d'arte.

Metodi alternativi

- *Sistemi a base acquosa esenti dei problemi di tossicità associati ai solventi organici e contenenti principi attivi specifici in grado di agire con maggiore selettività,*
- *Soluzioni addensate*

Prima di procedere con la trattazione sistematica di vari solventi, è opportuno richiamare alcuni concetti fondamentali di chimica, per una migliore comprensione della parte seguente.

Elettronegatività e legame chimico.

Per i nostri scopi pratici possiamo semplicemente descrivere l'atomo come composto da:

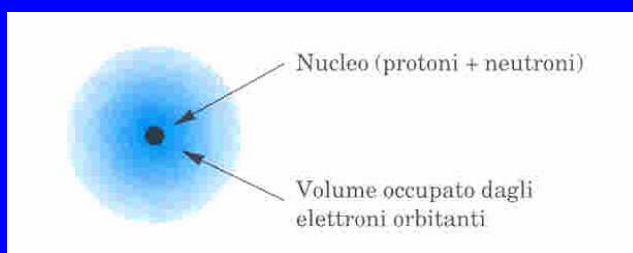
- una parte centrale, il nucleo, costituita da una o più particelle subatomiche, i protoni, aventi carica positiva paritaria;
- una o più particelle di carica negativa unitaria, gli elettroni, che ruotano intorno al nucleo.

In un atomo neutro, i protoni nel nucleo sono sempre in numero uguale a gli elettroni che ruotano intorno al nucleo.

Tra gli elettroni, cariche negative, il nucleo, carica positiva, si instaurano forze elettrostatiche di attrazione (come tra poli opposti di due magneti) compensate dalla forza centrifuga, associata alla rotazione di ciascun elettrone: così gli elettroni ruotano intorno al nucleo in zone di spazio ben definite, dette orbitali.

Generalità su solventi

Elettronegatività e legame chimico



*l'atomo è composto da:
una parte centrale, il
nucleo, costituita da una o
più particelle subatomiche, i
protoni, aventi carica
positiva paritaria;
una o più particelle di
carica negativa unitaria, gli
elettroni, che ruotano intorno
al nucleo.*

forze elettrostatiche di attrazione

Si definisce elettronegatività di un atomo la forza con cui il suo nucleo attrae gli elettroni. Alcuni valori sono indicati nella tabella.

Fluoro, ossigeno, azoto e cloro sono atomi molto elettroni negativi;

carbonio, zolfo e idrogeno mediamente;

gli atomi dei metalli sono così poco elettronegativi da essere addirittura definiti elettropositivi.

Gli atomi si combinano tra loro formando molecole attraverso il legame chimico, cioè mettendo in compartecipazione oppure acquistando e cedendo i loro elettroni (non tutti quelli presenti, solo i più esterni).

Elettronegatività

Si definisce elettronegatività di un atomo la forza con cui il suo nucleo attrae gli elettroni

H 2.1								
L -	B -		B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
N -	M -		A -	S -	P 2.1		Cl -	
K 0.8	C -					A -	S -	B -
							T -	I 2.5

ELEMENTO	EL.
K	Potassio 0.8
Na	Sodio 0.9
Ca	Calcio 1.0
Al	Alluminio 1.5
H	Idrogeno 2.1
C	Carbonio 2.5
S	Zolfo 2.5
N	Azoto 3.0
Cl	Cloro 3.0
O	Ossigeno 3.5
F	Fluoro 4.0

È appunto la differenza di elettronegatività tra i due atomi legati che influenza la posizione degli e elettroni di legame rispetto ai nuclei, e quindi determina di fatto il tipo di legame chimico che si instaura.

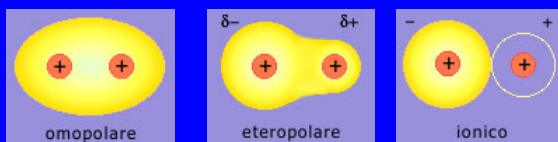
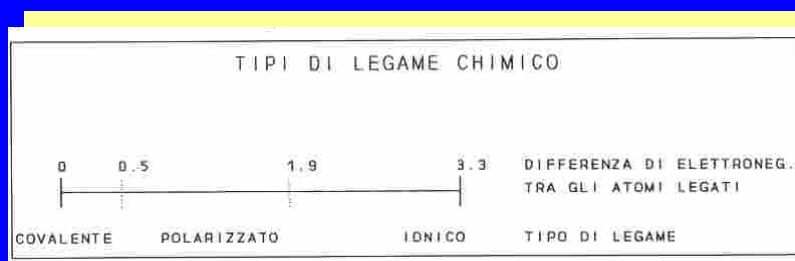
Se questa differenza è minima, si forma un legame simmetrico, detto il legame covalente; se è più elevata, il legame diventa asimmetrico e viene detto polarizzato, perché gli elettroni di legame sono più attratti dal nucleo più elettonegativo e quindi stanno più vicini ad esso formando un eccesso, cioè un polo, di carica negativa.

Al limite uno dei due atomi è tanto più elettonegativo dell'altro da arrivare a strappargli elettroni: il primo si trasforma allora in ione negativo (anione) e il secondo in ione positivo (catione). Questi due ioni restano a contatto per il fatto di avere cariche di segno opposto: si parla allora di legame ionico.

Ai fini pratici, per stabilire il tipo di legame fra due atomi è sufficiente calcolare il valore numerico della differenza di elettronegatività tra i due atomi legati, e poi basarsi sulle regole, convenzionalmente accettate, mostrate nello schema uno. Precisamente, se questa differenza è compresa tra 0 e 0,5 unità il legame è di tipo covalente; tra 0,5 e 1,9 unità, di tipo polarizzato; maggiore di 1,9 unità di tipo ionico.

Gli atomi si combinano tra loro formando molecole attraverso il legame chimico, cioè mettendo in compartecipazione oppure acquistando e cedendo i loro elettroni (non tutti quelli presenti, solo i più esterni).

È appunto la differenza di elettronegatività tra i due atomi legati che influenza la posizione degli e elettroni di legame rispetto ai nuclei, e quindi determina di fatto il tipo di legame chimico



se questa differenza è compresa tra 0 e 0,5 unità il legame è di tipo covalente; tra 0,5 e 1,9 unità, di tipo polarizzato; maggiore di 1,9 unità di tipo ionico.

Esemplifichiamo questi concetti.

Nello schema la molecola a sinistra, l'etano, è composta di soli carbonio e idrogeno.

Il legame C-C è covalente, in quanto coinvolge due atomi identici, di uguale e elettronegatività (e quindi con differenza di elettronegatività 0). Per quanto riguarda i sei legami C-H, considerando i valori di elettronegatività, 2,5 per il carbonio e 2,1 per

l'idrogeno, abbiamo che la differenza di elettronegatività per il legame C-H è pari a $2,5 - 2,1 = 0,4$; come mostrato nello schema sopra, il legame ha ancora carattere covalente. La molecola dell'etano è dunque covalente.

Se consideriamo la molecola a destra, l'etanolo, abbiamo due nuovi legami rispetto prima: un legame C-O e un legame O-H.

Visto che l'elettronegatività dell'ossigeno è elevata, 3,5 unità, questi due legami sono polarizzati (differenza di elettronegatività 1,0 per C-O e 1,4 per O-H). Il secondo, in particolare è più polarizzato. La molecola acquista dunque carattere polare: eccesso di elettroni (e quindi parziale carica negativa, indicata con simbolo δ^-) sull'ossigeno, più elettronegativo, e difetto di elettroni (e quindi parziale carica positiva, indicata con δ^+) sull'idrogeno, meno elettronegativo.

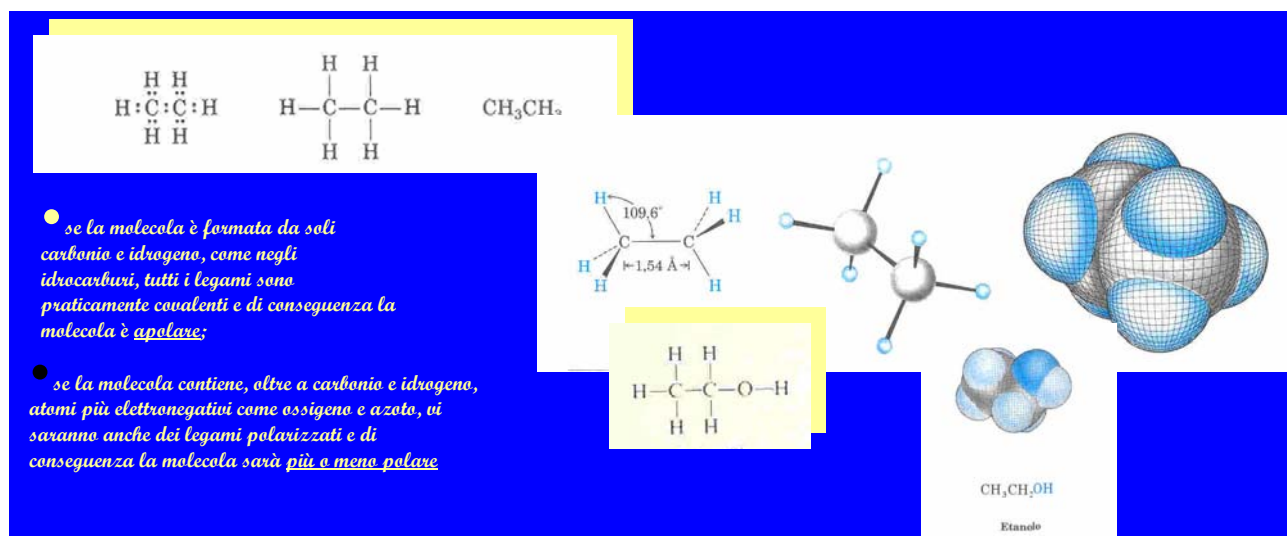
Il legame covalente ha carattere neutro, perché simmetrico rispetto a gli elettroni: non contiene poli di carica.

Quello polarizzato invece comporta un polo di carica positiva (sull'atomo meno elettronegativo) e uno negativo (sull'atomo più elettronegativo). Nel legame ionico infine non ci sono più atomi neutri legati tra loro ma ioni: un catione (derivato dall'atomo meno elettronegativo) e un anione (derivato dall'atomo più elettronegativo).

Il legame covalente impartisce alla molecola che lo contiene carattere non polare, che diciamo con una sola parola: apolare.

Quello polarizzato dà carattere polare (molecole di questo tipo vengono definite dipoli).

Se invece sono presenti ioni, la molecola viene definita ionica.



Limitandoci a considerare molecole organiche, possiamo dunque generalizzare dicendo che:

- se la molecola è formata da soli carbonio e idrogeno, come negli idrocarburi, tutti i legami sono praticamente covalenti e di conseguenza la molecola è apolare;
- se la molecola contiene, oltre a carbonio e idrogeno, atomi più elettronegativi come ossigeno e azoto, vi saranno anche dei legami polarizzati e di conseguenza la molecola sarà più o meno polare (come l'etanolo nello schema sopra).

Con ragionamento analogo stabiliamo che la molecola di acqua contenendo due legami ossigeno e idrogeno, con differenza di elettronegatività 1,4 e quindi polari, ha carattere decisamente polare.

Usiamo dunque l'acqua come termine di riferimento e diciamo che una sostanza polare ha un certo carattere idrofilo, cioè affine all'acqua; viceversa, una molecola apolare non

ha affinità per l'acqua e ha carattere idrofobo. Possiamo anche usare altri due termini che spostano il termine di riferimento dall'acqua alle sostanze grasse (i cosiddetti lipidi): una sostanza idrofila è anche lipofoba, cioè non ha affinità per sostanze grasse, viceversa una sostanza idrofoba è lipofila, cioè affine a sostanze grasse.

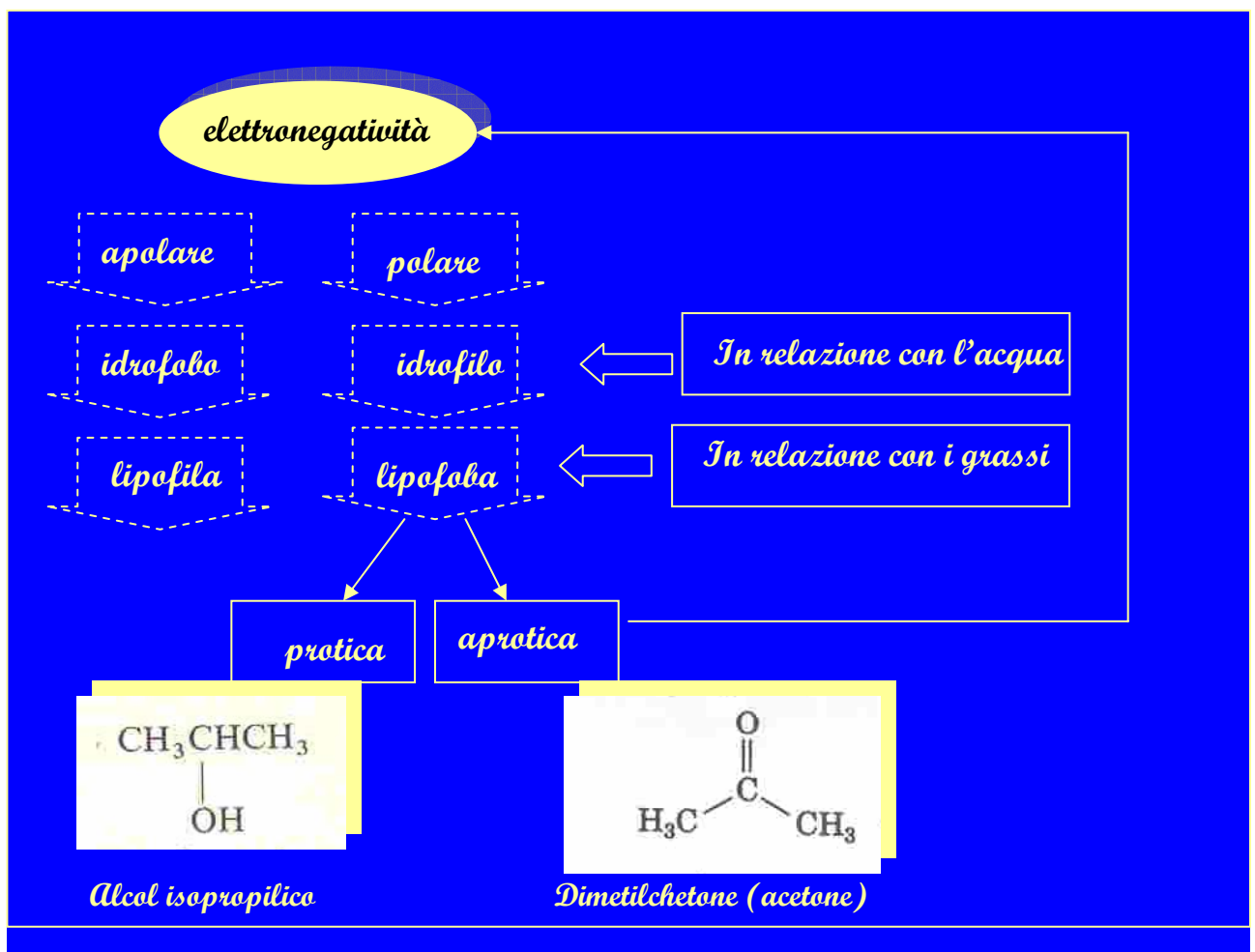
Una sostanza organica polare ha sempre un certo carattere idrofilo e un certo caratteri lipofilo: a seconda che prevalga il primo o il secondo una sostanza sarà, rispettivamente, idrosolubile o non idrosolubile; in quest'ultimo caso sarà lipo solubile, solubile cioè nei liquidi apolari come gli idrocarburi, e gli oli, i grassi.

Se una molecola organica è polare, essa viene ulteriormente differenziata in protica e aprotica (cioè non protica).

Questa differenza è basata sul fatto che considerando all'atomo più elettronegativo nella molecola (solitamente O o N) vi sia o no almeno un atomo di idrogeno ad esso direttamente legato.

Nello schema, in tutte e due le molecole l'atomo più elettronegativo è l'ossigeno: però nella molecola di sinistra, l'alcol isopropilico, c'è un atomo di idrogeno direttamente legato al ossigeno stesso mentre nella molecola di destra, l'acetone, non c'è.

La prima molecola è quindi polare protica, la seconda polare aprotica. Questa differenziazione è importante ai fini delle proprietà della molecola: una polare protica è sempre più idrofila e quindi più facilmente idrosolubile, di una simile ma aprotica, perché può formare legami a idrogeno più forti con le molecole di acqua.



I legami intermolecolari.

I legami chimici che si instaurano fra atomi a formare molecole vengono anche definiti legami primari o legami intramolecolari. Si dà il nome di legami intermolecolari, o legami secondari, a quelle forze associative che tengono unite tra loro le varie molecole di una sostanza. Dobbiamo tener presente che questi, pur essendo definiti legami, non coinvolgono più compartecipazione o scambio di elettroni tra atomi: sono forze intermolecolari più o meno intense, che si possono verificare o no, a seconda della natura specifica delle molecole e della distanza relative a cui essi si trovano. Possono essere di tipo polare o di tipo apolare.

Forze di tipo polare.

Richiedono ovviamente la presenza di gruppi polari nelle molecole, e sono ulteriormente differenziate in forze polari e forze di legame a idrogeno.

Le forze di tipo polare risentono di due contributi:

- le forze di orientazione (o dipolo-dipolo, o forze di Keesom) e
- e forze di induzione (di polo-dipolo indotto, o forze di Debye). Le prime, che sono simmetriche, richiedono che entrambe le molecole siano polari, mentre alle seconde, che sono asimmetriche, basta che lo sia una delle due: l'altra deve solo essere polarizzabile.

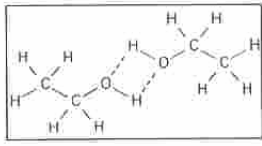
In altre parole, la seconda molecola, che presa a se stante non è polare, lo diventa temporaneamente, quando è in presenza della prima.

Per quanto riguarda le **forze di legame a idrogeno**, invece, richiamiamo brevemente il concetto di legame a idrogeno: è una forza di associazione tra molecole che si instaura tra un atomo di idrogeno legato a un atomo molto elettronegativo (soprattutto ossigeno ed azoto) e un altro atomo avente un doppietto di elettroni libero, cioè non impegnato in un legame, come ossigeno, azoto, fluoro, e cloro.

Ad esempio, come mostrato nello schema, nel caso di due molecole di etanolo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ avremo la situazione seguente, con la possibilità di formazione di due legami a idrogeno. Come abbiamo detto sopra sono in generale le molecole polari protiche ad avere la capacità di formare legami a idrogeno più forti.

Forze di tipo apolare. Sono anche dette forze di dispersione (oppure dipolo-indotto dipolo-indotto, dipolo temporaneo, o forze di London), ed esistono tra tutte le coppie adiacenti di atomi o molecole. La rotazione degli elettroni genera infatti un campo magnetico in grado di polarizzare elettroni a breve distanza. Valgono per molecole polari o apolari, ma per queste ultime rappresentano l'unico contributo alle forze coesive tra molecole, e quindi vengono tradizionalmente considerate come forze di tipo apolare (per molecole contenenti essenzialmente legami tra atomi di simile elettronegatività, tipicamente il legame tra carbonio e idrogeno negli idrocarburi).

Queste forze associative di tipo polare e apolare valgono, ovviamente con diverso contributo relativo, per tutte le molecole: sono consistenti per materiali allo stato solido, di entità minore, ma sempre rilevante, per quelli allo stato liquido, e praticamente inesistenti per quelli allo stato aeriforme (gas e vapori).



legami intermolecolari

legami primari

legami intramolecolari

*Coinvolgono la
compartecipazione o lo
scambio di elettroni tra
atomi*

legami secondari

legami intermolecolari

*No compartecipazione o
scambio di elettroni tra
atomi*

*una forza di
associazione tra
molecole che si
instaura tra un atomo
di idrogeno legato a
un atomo molto
elettronegativo*

*forze di legame
a idrogeno*

tipo polare

tipo apolare

forze polari

*forze di orientazione (o
dipolo-dipolo, o forze di
Keesom)*

*forze di induzione
(dipolo-dipolo indotto, o
forze di Debye).*

*forze di dispersione
(oppure dipolo-
indotto dipolo-
indotto, dipolo
temporaneo, o forze
di London)*

I solventi.

Nei capitoli seguenti, i solventi verranno distinti in classi a seconda del loro modo di azione: quelli neutri, quelli dipolari aprotici, quelli acidi o alcalini e l'acqua. Qui però possiamo cominciare a mettere in luce certe loro caratteristiche più generali.

Evaporazione.

Riguarda il passaggio (cambiamento di stato) dallo stato liquido a quello di vapore. È un fenomeno puramente fisico, che non comporta alcun cambiamento nella struttura molecolare, e quindi a livello chimico.

In generale, i liquidi apolari (ad es. Gli idrocarburi) sono più volatili di queglii polari (ad esempio di alcoli): questi ultimi infatti sono costituiti da molecole fortemente associate tra loro.

Per passare allo stato di vapore, dove le molecole sono non associate, si devono rompere queste forze di associazione, e questo richiede energia (in forma di calore da somministrare).

In più al contrario le molecole apolari sono poco associate tra loro nello stato liquido, e quindi passano più facilmente, cioè con meno energia, allo stato di vapore. Tra i parametri fisici utili per prevedere la volatilità di un liquido ci limitiamo a considerarne due:

- il punto di ebollizione e
- la tensione di vapore.

Un liquido volatile deve possedere alta tensione di vapore e basso punto di ebollizione. Tutti i parametri chimico fisici a cui facciamo riferimento hanno valori tabulati facilmente reperibili nella generale letteratura chimica o in quella più specifica per il restauro. Piuttosto che considerare singolarmente i vari parametri fisici da cui dipende l'evaporazione, conviene utilizzarne un altro, più sperimentale, la velocità di evaporazione. Si sono considerati solventi diversi che evaporano da recipienti aperti all'aria: il più volatile, l'etere etilico, ci mette il minor tempo, e ad esso si è dato il valore di riferimento, velocità uno.

Rispetto a questo riferimento si sono misurati i tempi impiegati da quantità uguali di solventi diversi.

Queste velocità di evaporazione sono elencate nella tabella 1.

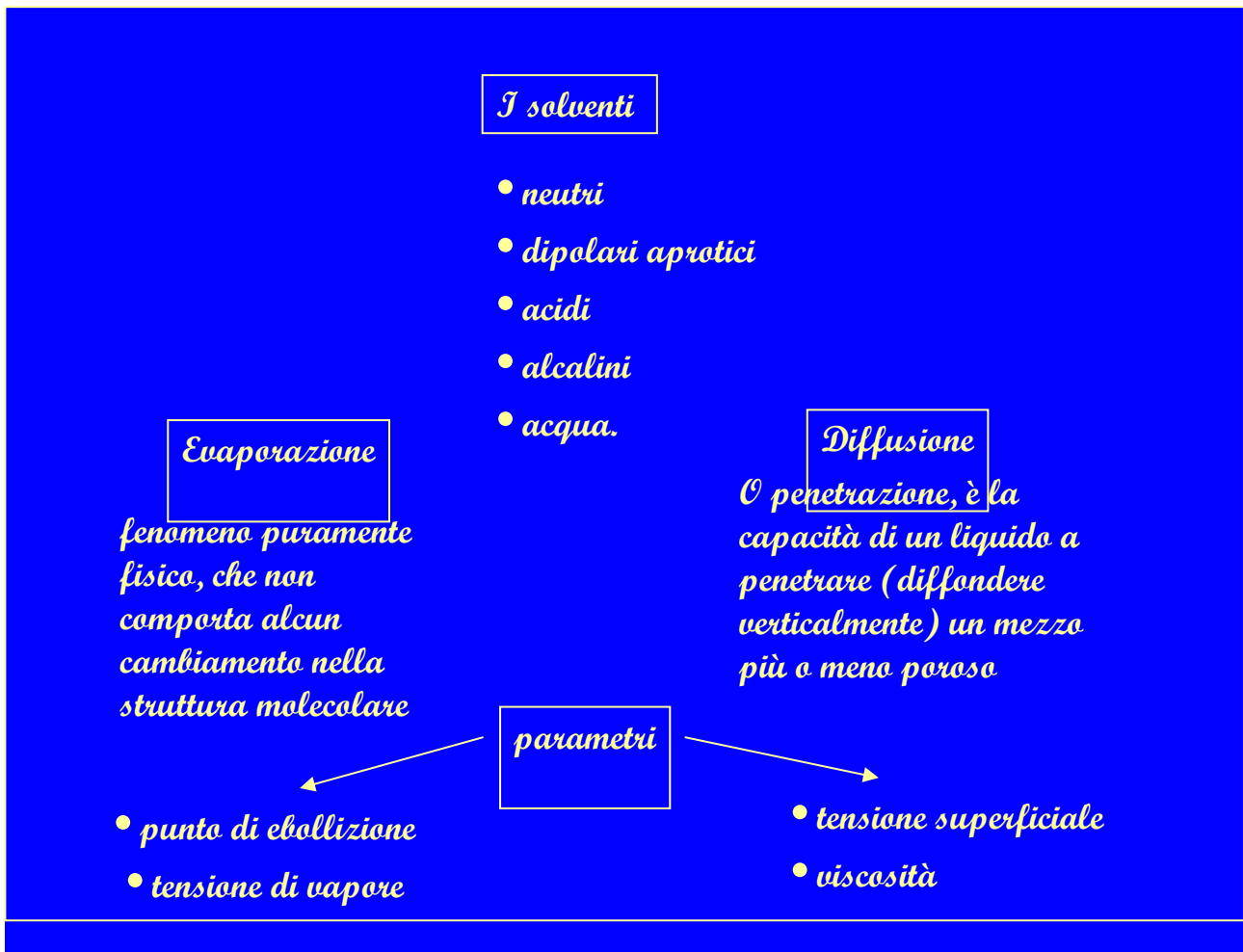
Diffusione.

O penetrazione, è la capacità di un liquido a penetrare (diffondere verticalmente) un mezzo più o meno poroso.

Anche questo è principalmente un fenomeno fisico. La velocità con cui un liquido penetra è regolata principalmente da due parametri fisici:

- la tensione superficiale e
- la viscosità

In questo caso la relazione è la seguente: un liquido di bassa viscosità e alta tensione superficiale ha una forte capacità di penetrazione. Tra i comuni solventi, i più penetranti sono: l'acqua, seguita da ammine, ammidi e acidi carbossilici; i meno penetranti sono idrocarburi saturi ed eteri.



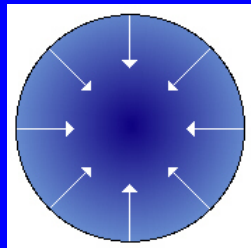
In particolare è importante considerare l'effetto della tensione superficiale sulle proprietà di un liquido, come mostrato nella figura.

Una goccia di liquido ad alta tensione superficiale (acqua), deposta su una superficie levigata, tende ad assumere una forma quasi sferica: di conseguenza, la zona di contatto con una superficie è molto limitata (e quindi il potere bagnante è basso, e la diffusione sotto la superficie è elevata). Al contrario, un solvente a bassa tensione superficiale ha caratteristiche opposte.

È evidente che nel caso specifico della pulitura dei dipinti, buon potere bagnante e bassa penetrazione sono caratteristiche particolarmente apprezzabili, perché assicurano che l'azione solvente sarà prevalentemente superficiale piuttosto che in profondità, negli strati sottostanti la vernice.

Effetto della tensione superficiale sulle proprietà di un liquido

SUPERFICIE	SOLVENTE CON TENSIONE SUPERFICIALE	
	ALTA	BASSA
POTERE BAGNANTE	SCARSO	FORTE
DIFFUSIONE	FORTE	SCARSA
RISALITA CAPILLARE	FORTE	SCARSA



Le Curve di Evaporazione/ Ritenzione.

Quando consideriamo il caso di un solvente applicato alla superficie di un'opera policroma, come in un'operazione di pulitura dell'immagine, siamo nella situazione più generale di un liquido applicato alla superficie di un corpo poroso.

A parte il vetro, o il metallo o certe materie plastiche, tutte le opere sono infatti da considerare come corpi porosi: dipinti su tela, tavola, carta, muro.

In questo caso, come mostrato nello schema, si possono verificare due file diversi fenomeni: una parte del solvente evapora e una parte penetra, o diffonde, attraverso la superficie negli strati più interni.

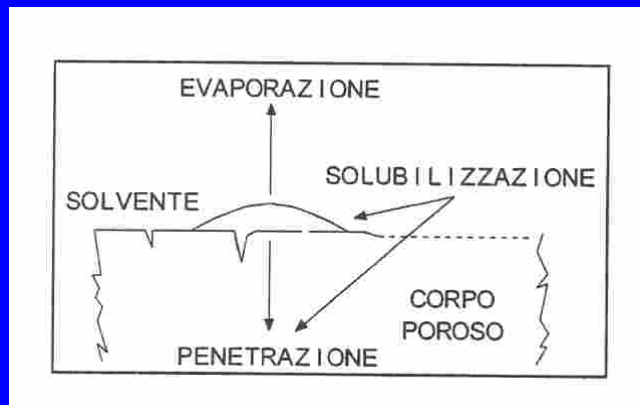
Il solvente, in superficie o all'interno degli strati, può disciogliere materiali con cui arriva a contatto.

Evaporazione e diffusione si influenzano a vicenda. Non siamo infatti nelle condizioni in cui un liquido in un recipiente evapora liberamente, ma in presenza di un solvente che è penetrato, almeno parzialmente, in strati porosi, e che dovrà nuovamente tornare in superficie per poter evaporare.

Non è dunque così semplice prevedere la volatilità nel caso specifico dell'applicazione di un solvente alla superficie di un dipinto.

Non abbiamo un modello teorico che possa aiutarci a prevedere il risultato della combinazione di questi diversi fenomeni.

Curve di Evaporazione/ Ritenzione



Curve di Evaporazione/ Ritenzione di Masschelein-Kleiner

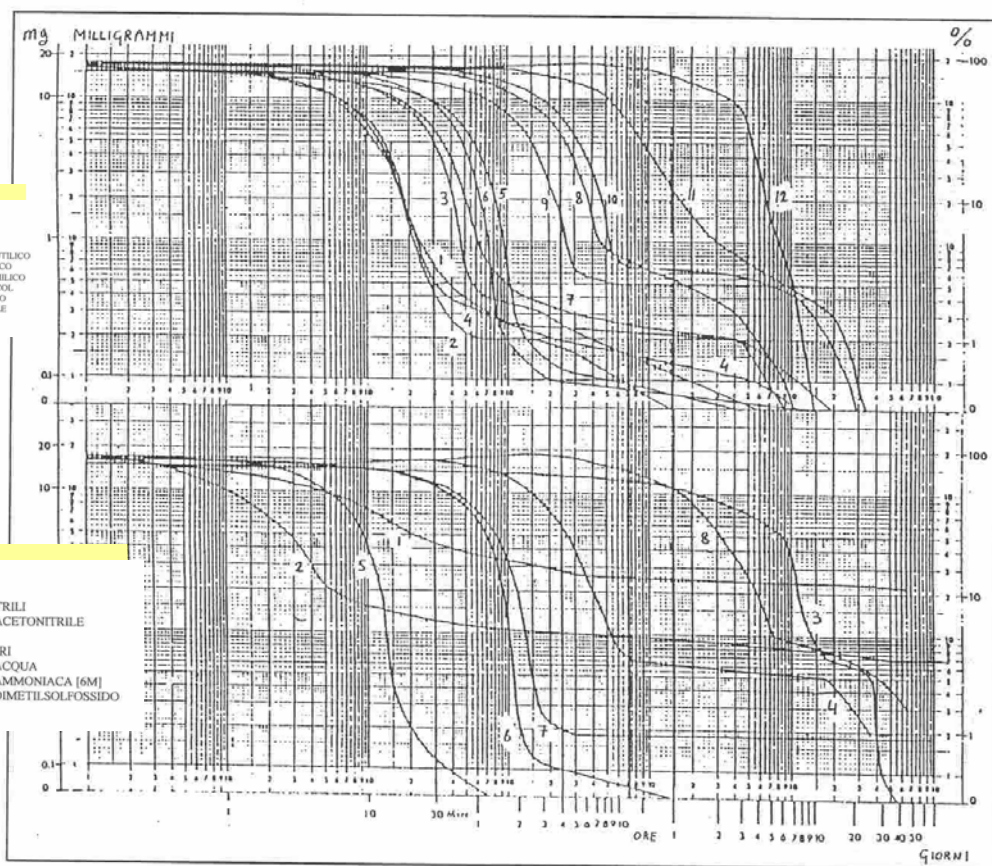
Un ottimo approccio sperimentale alla comprensione di questo fenomeno è quello adottato da Masschelein-Kleiner, che ha misurato per un certo numero di solventi delle Curve di Evaporazione/Ritenzione.

Queste curve sono state ottenute nel modo seguente. Utilizzando un dipinto, datato 1896, composto di preparazione a biacca, strato di colore a olio composto di blu di prussia e di biacca, vernice mastice in olio, si sono preparati frammenti di forma standard. Su ciascuno sia è deposta la stessa quantità iniziale di solvente, 20mg.

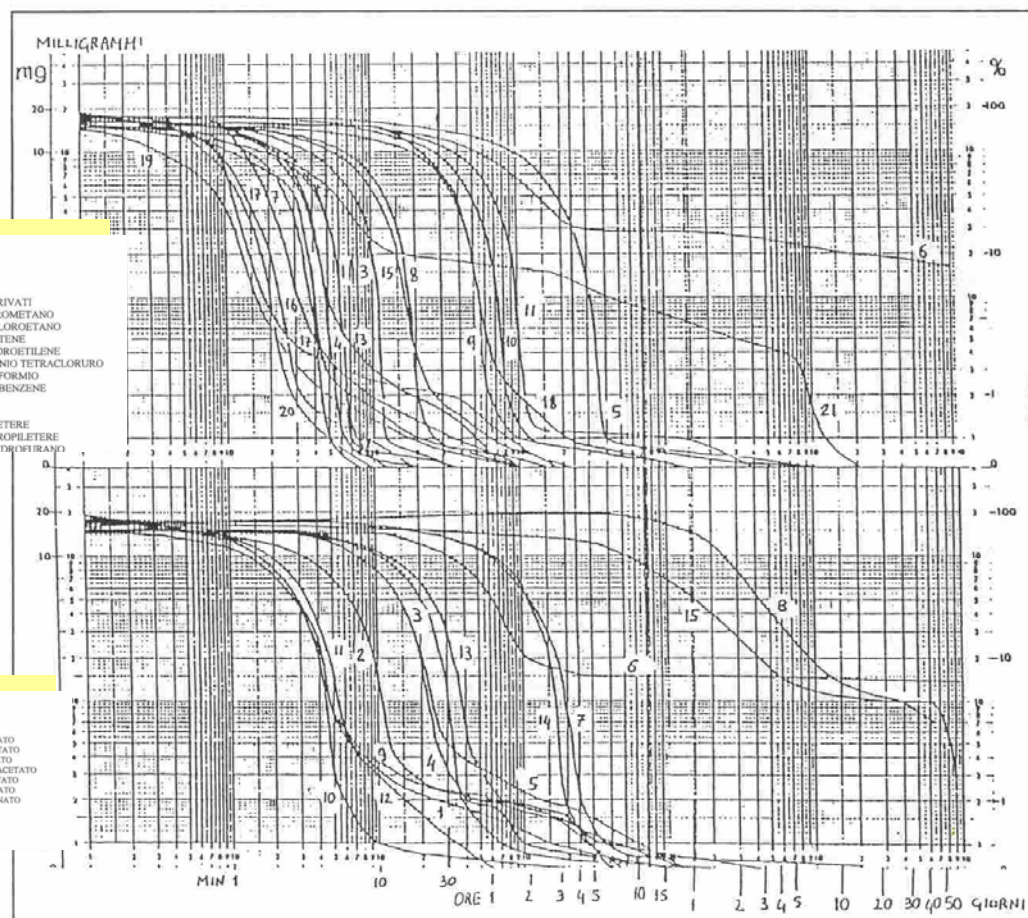
Pesando ogni campione all'inizio e continuando a seguirne il peso nel tempo con una termobilancia, si è potuto determinare con sufficiente precisione la quantità di solventi ancora presente sul campione (e quindi quella già evaporata) in funzione del tempo.

Le Curve di Evaporazione/Ritenzione sono riprodotte nella figura 1. Facciamo notare che la scala degli assi verticali è una scala logaritmica, non lineare: a intervalli uguali sulla scala non corrispondono dunque intervalli uguali della grandezza rappresentata, cioè la concentrazione e il tempo.

A tutt'oggi questi dati rappresentano il modo migliore per prevedere se un solvente sia più o meno ritenuto negli strati più interni a seguito dell'applicazione su una superficie pittorica, in quanto rappresentano effettivamente la combinazione di evaporazione e penetrazione.



Curve di Evaporazione/Ritenzione. Da: Masschelein-Kleiner, © IRPA-KIK, Bruxelles.



Curve di Evaporazione/Ritenzione. Da Masschelein-Kleiner, © IRPA-KIK, Bruxelles

A tutt'oggi questi dati rappresentano il modo migliore per prevedere se un solvente sia più o meno ritenuto negli strati più interni a seguito dell'applicazione su una superficie pittorica, in quanto rappresentano effettivamente la combinazione di evaporazione e penetrazione.

In base a questi studi i solventi possono essere classificati come:

- a ritenzione molto forte (glicoli ed essenza di trementina);
- a ritenzione forte (alcoli superiori, ammidi, ammine);
- a ritenzione media (alcoli, chetoni tranne l'acetone, esteri, alcuni idrocarburi aromatici);
- a ritenzione debole (idrocarburi saturi e alcuni aromatici, idrocarburi clorurati, eteri, acetone).

Ricordiamo a questo punto che idealmente si dovrebbero usare nel restauro solo solventi volatili a bassa ritenzione proprio per impedire che la frazione di solvente penetrata sia ritenuta negli strati più interni dove potrebbe esplicare un'azione indesiderata, dannosa per l'integrità degli strati.

Come si può vedere dalla relativa curva, l'essenza di trementina, un solvente comunemente utilizzato da molti restauratori, è ancora presente per circa 10% dopo un periodo di oltre 50 giorni.

Torneremo comunque più oltre su questo importante aspetto.

I solventi possono essere classificati

- *a ritenzione molto forte (glicoli ed essenza di trementina)*
- *a ritenzione forte (alcoli superiori, ammidi, ammine)*
- *a ritenzione media (alcoli, chetoni tranne l'acetone, esteri, alcuni idrocarburi aromatici)*
- *a ritenzione debole (idrocarburi saturi e alcuni aromatici, idrocarburi clorurati, eteri, acetone)*

Si dovrebbero usare nel restauro solo solventi volatili a bassa ritenzione

Potere solvente

Rappresenta la capacità di un liquido, che definiamo allora solvente, a sciogliere una certa sostanza solida, che definiamo soluto, formando una soluzione

Il problema della solubilità nel restauro è complesso : per cercare di razionalizzarlo sono state proposte molte teorie.

Lo affronteremo suddividendo i vari solventi in classi, in base al loro modo d'azione nei confronti della solubilizzazione

I solventi organici neutri.

Il processo fisico della solubilizzazione.

Il termine neutro si riferisce al fatto che i solventi considerati polari o apolari, non hanno caratteristiche acide o basiche. Precisamente, solventi organici neutri sono, tra quelli più comunemente utilizzati nell'restauro: gli idrocarburi (saturi, insaturi, aromatici e terpenici), gli idrocarburi clorurati, gli esteri, i chetoni, e gli alcoli.

L'abilità di questi liquidi a sciogliere un certo materiale solido si esplica principalmente grazie ad un meccanismo di tipo fisico, che coinvolge solo i legami inter-molecolari, senza agire sui legami chimici intra-molecolari. In generale, come schematizzato dallo schema, in un ipotetico solido M da disciogliere vi sono interazioni M-M tra le sue varie molecole; analogamente, le molecole del solvente S sono tenute insieme dalle forze di attrazione S-S. Affinché S riesca a disciogliere M, occorre:

- rompere le interazioni S-S e M-M e instaurarne nuove del tipo S-M che siano più forti delle due precedenti.

Generalmente spieghiamo questo fatto dicendo che ci deve essere affinità tra il solvente e il materiale da disciogliere.

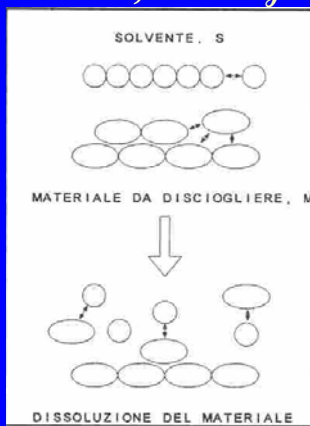
Un modo più scientifico di interpretare questa affermazione consiste nell'esaminare più da vicino la natura di queste interazioni intermolecolari. Le forze di interazione tra le varie molecole possono essere di tipo polare o di tipo apolare: perché un solvente riesca a disciogliere un certo materiale solido, la polarità delle due sostanze deve essere simile.

solventi organici neutri

Il termine neutro si riferisce al fatto che i solventi considerati polari o apolari, non hanno caratteristiche acide o basiche

Nel restauro sono utilizzati : gli idrocarburi (saturi, insaturi, aromatici e terpenici), gli idrocarburi clorurati, gli esteri, i chetoni, e gli alcoli.

Il meccanismo di solubilizzazione è di tipo fisico, cioè coinvolge solo i legami inter-molecolari, senza agire sui legami chimici intra molecolari



perché un solvente riesca a disciogliere un certo materiale solido, la polarità delle due sostanze deve essere simile.

I parametri di solubilità.

Sono disponibili una serie di parametri che riflettono l'influenza di queste forze polari e apolari nel processo della solubilità.

Tutti questi parametri, occorre averlo ben presente, sono comunque delle semplificazioni e sono dunque affetti da una certa approssimazione: di fatto rappresentano utili modelli per fare delle ragionevoli previsioni. Particolarmente utile per noi sono i tre valori percentuali (il che vuol dire la loro somma sarà sempre 100) noti come parametri di solubilità f_d , f_p e f_h ; f_d interpreta le forze di dispersione, f_p quelle polari e f_h quelle di legame a idrogeno.

I parametri di solubilità

Sono una serie di parametri che riflettono l'influenza di queste forze polari e apolari nel processo della solubilità

parametri di solubilità

- f_d interpreta le forze di dispersione (per le molecole apolari)
- f_p interpreta le forze polari (per tutte le molecole polari)
- f_h interpreta le forze di legame a idrogeno. (in particolare per le molecole polari protiche)

I valori di questi tre parametri sono stati calcolati per un gran numero di solventi: la tabella II ne riporta un certo numero, quelli più comunemente utilizzati nel restauro. Come si può notare, per ciascun solvente la somma di questi tre valori è uguale a 100.

I valori di questi parametri sono calcolati da altre grandezze fisiche: senza entrare nel dettaglio diciamo che questi calcoli sono suscettibili di errore e, magari, a una nuova esecuzione.

Possono dunque esistere diverse raccolte di valori, anche sensibilmente diverse tra loro.

I valori inizialmente pubblicati da Teas nel 1968, sono stati successivamente aggiornati.

Il fatto che esistano diversi set di questi parametri origina purtroppo una certa confusione: non deve dunque sorprendere se autori diversi riportano valori diversi degli stessi solventi (si vedano ad es. (3) e (4)). I valori riportati nella tabella sono ricavati da Barton, tranne quelli contrassegnati dall'asterisco, che sono valori più vecchi di Teas, mai aggiornati.

Il primo di questi tre parametri, f_d , è quello che di fatto specifica quanto un solvente sia polare. E dobbiamo ricordare che f_d indica la apolarità: valori alti corrispondono dunque a bassa polarità, e viceversa.

Notiamo, dai valori tabulati che l'esano ha il massimo valore f_d , 100 e l'acqua il minimo, 18. Non esiste uno zero: il minimo, il solvente più polare, proprio l'acqua. Abbiamo già spiegato (cap. 1) le ragioni di ciò: le forze di dispersione valgono per tutte le molecole polari o apolari, ma per queste ultime rappresentano l'unico contributo alle forze coesive tra molecole, e quindi vengono tradizionalmente considerate come forze di tipo apolare.

Non c'è dunque da stupirsi se anche l'acqua, il liquido più polare, abbia un contributo di forze di dispersione.

La prima grande utilità di questi parametri è che ci permettono di mettere i solventi in ordine di polarità: tra i due estremi, acqua ed esano, troveremo tutti gli altri solventi.

solvente	f_d	f_p	f_h
1 . Alcool Metilico	30	22	48
2 . Alcool Etilico	36	18	46
3 . <i>n</i> -Propanolo	40	16	44
4 . <i>n</i> -Butanolo	43	15	42
5 . Alcool <i>n</i> -Amilico	46	13	41
6 . Alcool Benzilico	48	16	36
7 . Cicloesano	50	12	38
8 . Etilenglicole	30	18	52
9 . Glicerolo	25	23	52
10 . Butilcellosolve	46	18	36
11 . Cellosolve	42	20	38
12 . Diacetonalcol	45	24	31
13 . Cellosolve acetato	51	15	34
14 . Metilcellosolve	39	22	39

Il triangolo delle solubilità.

I diversi parametri di solubilità possono essere rappresentati graficamente in maniere diverse.

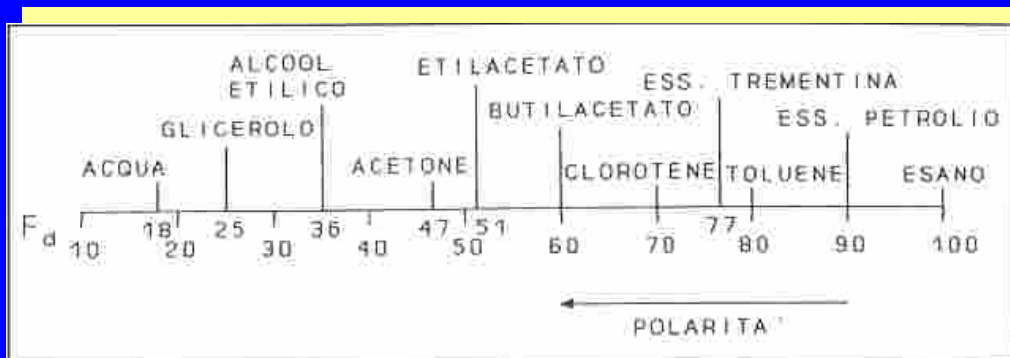
Il modo più conveniente per l'utilizzo del tipo particolare di parametri che abbiamo descritto è una rappresentazione che tenga conto simultaneamente delle tre grandezze: dovrà quindi essere un grafico a tre assi, cioè un triangolo.

In più, siccome i tre valori hanno tutti lo stesso intervallo da 0 a 100, i tre lati saranno uguali: sarà dunque un triangolo equilatero.

Si arriva così alla definizione del cosiddetto triangolo delle solubilità, o triangolo di Teas rappresentato nella figura al lato, introdotto da Teas nel 1968.

Ognuno dei tre lati rappresenta il valore, da 0 a 100, di uno dei tre parametri di solubilità: secondo la convenzione che viene universalmente seguita, l'asse orizzontale, la base, rappresenta il f_d ; il lato obliquo a destra f_p , e il lato obliquo a sinistra f_h . Muovendosi all'interno del triangolo, i valori trovati sugli assi devono seguire l'inclinazione delle linee, come mostrato.

Ogni solvente è quindi univocamente rappresentato dai valori delle tre coordinate il che equivale a dire occupa un posto ben preciso all'interno del triangolo. In realtà, siccome tre parametri sono sempre una somma al cento, basta darne i primi due, perché il terzo sia univocamente determinato, come differenza al 100.



La prima grande utilità di questi parametri è che ci permettono di mettere i solventi in ordine di polarità: tra i due estremi, acqua ed esano, troveremo tutti gli altri solventi

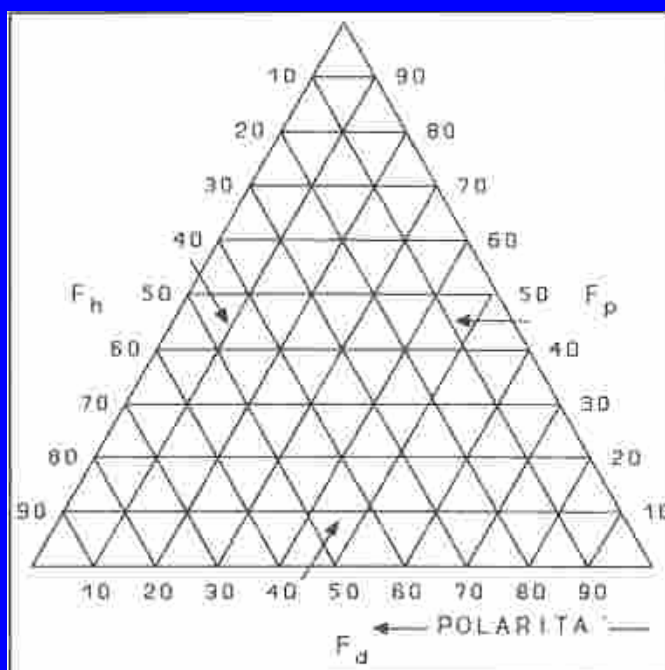
All'interno del triangolo anche senza utilizzare i valori precisi si possono immediatamente identificare delle precise zone come mostrato nella figura.

È evidente che l'angolo in basso a destra è la zona dei solventi apolari: massimo contributo delle forze di dispersione e minimo delle forze di tipo polare (f_p e f_h). In questa zona ci aspettiamo, ad es., di trovare gli idrocarburi (apolari, in quanto formati di solo carbonio e idrogeno, atomi che hanno simili elettronegatività e quindi formano legami praticamente covalenti, senza poli di carica).

All'aumentare della polarità ci si sposta verso l'alto e a sinistra nel triangolo: ad es., molecole polari aprotiche, come gli esteri, che danno deboli legami a idrogeno. Se oltre alla polarità aumenta anche il contributo di legame a idrogeno, come nel caso degli alcoli (molecole polari protiche), lo spostamento verso il lato sinistro del triangolo è più marcato.

Il triangolo delle solubilità

*I diversi parametri di solubilità possono essere rappresentati graficamente
triangolo di Teas*

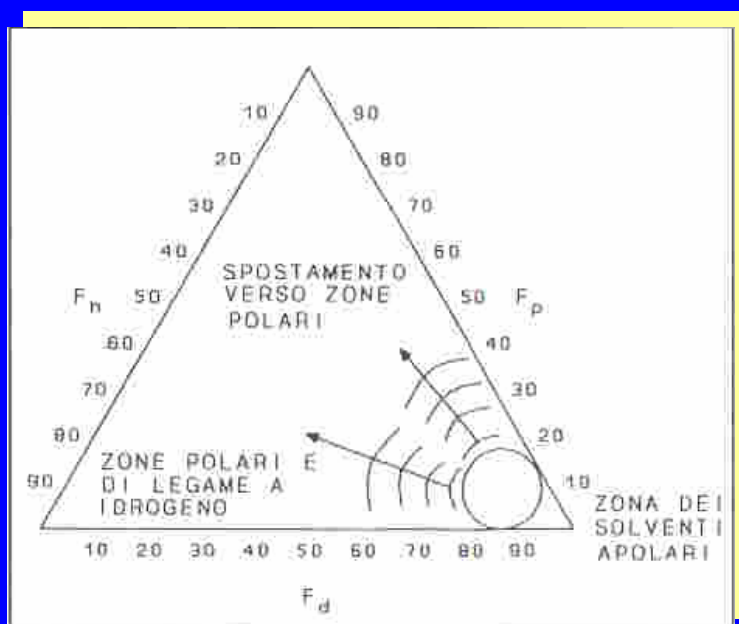


La posizione relativa dei principali solventi elencati nella tabella 1 all'interno del triangolo delle solubilità, è mostrata nella figura 2.

Prima di procedere nelle applicazioni, è opportuno richiamare il processo di determinazione dei punti all'interno del triangolo.

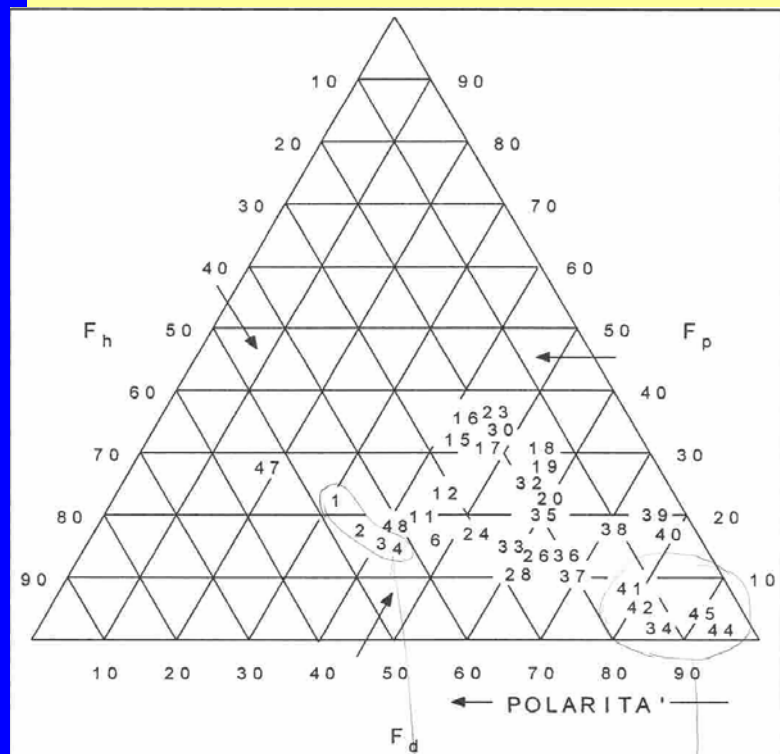
Rispetto al semplice utilizzo di parametri di solubilità attraverso calcoli, l'immediatezza visiva della rappresentazione grafica nel triangolo delle solubilità può infatti rappresentare un notevole aiuto alla comprensione.

All'interno del triangolo anche senza utilizzare i valori precisi si possono immediatamente identificare delle precise zone



Posizione relativa dei principali solventi elencati nella tabella

solvente	f_d	f_p	f_h
1. Alcool Metilico	30	22	48
2. Alcool Etilico	36	18	46
3. <i>n</i> -Propanolo	40	16	44
4. <i>n</i> -Butanolo	43	15	42
5. Alcool <i>n</i> -Amilico	46	13	41
6. Alcool Benzilico	48	16	36
7. Cicloesano	50	12	38
8. Etilenglicole	30	18	52
9. Glicerolo	25	23	52
10. Butilcellosolve	46	18	36
11. Cellosolve	42	20	38
12. Diacetonalcool	45	24	31
13. Cellosolve acetato	51	15	34
14. Metilcellosolve	39	22	39
15. N,N-Dimetilformammide	41	32	27
16. Dimetilsolfossido	41	36	23
17. Acetone	47	32	21
18. Etilmetilchetone	(53 30 17) ⁽¹⁾		
19. Dietilchetone	56	27	17
20. Isobutilmetilchetone	58	22	20
22. Diisobutilchetone	67	16	17
23. Metilacetato	45	36	19
24. Etilacetato	51	18	31
25. <i>n</i> -Propilacetato	57	15	28
26. <i>n</i> -Butilacetato	60	13	27
27. Isobutilacetato	60	15	25
28. Isoamilacetato	60	12	28
29. Etanolammina	31	29	40
30. N-Metil-2-pirrolidone	48	32	20
31. Morfolina	57	15	28
32. Piridina	56	26	18
33. <i>n</i> -Butilammina	59	14	27
34. Carbonio tetracloruro	85	2	13
35. Metilencloruro	59	21	20
36. Cloroformio	67	12	21
37. Tricloroetilene	68	12	20
38. Clorotene	70	19	11
39. Dipentene	75	20	5
40. Essenza di Trementina	77	18	5
42. Toluene	80	7	13
43. Xilene	83	5	12
44. Cicloesano	96	1	3
45. Mineral Spirit	90	4	6
46. <i>n</i> -Esano	100	0	0
47. Acqua	18	28	54
48. Acido acetico	(40 19 41) ⁽²⁾		



Uso del triangolo delle solubilità.

Consideriamo innanzitutto il caso delle miscele binarie. La determinazione grafica dei punti nel triangolo delle solubilità è mostrata nelle seguenti figure 3 a-h.

Immaginiamo di voler determinare f_d , f_p e f_h per una miscela in parti uguali di alcol etilico (o etanolo) e acetone.

Troviamo innanzitutto, sui tre assi del triangolo i punti corrispondenti ai parametri di solubilità dell'alcol etilico: f_d 36, f_p 18, f_h 46 (figura 3 a). Dai punti trovati sugli assi, prolunghiamo verso l'interno del triangolo le rette parallele agli assi inclinati (per f_d e f_h) e all'asse orizzontale (per f_p). Le tre rette si incontreranno in un punto che indica appunto l'alcol etilico. Ripetiamo lo stesso procedimento per l'acetone, avente i seguenti parametri di solubilità: f_d 47, f_p 32, f_h 21 (figura 3c). Una qualunque miscela di acetone e alcol etilico sarà rappresentata da un punto sulla retta che congiunge i due punti trovati all'interno del triangolo (figura 3d). Ciò che sarà diverso, a seconda delle percentuali relative dei due solventi nella miscela, sarà la posizione del punto sulla retta.

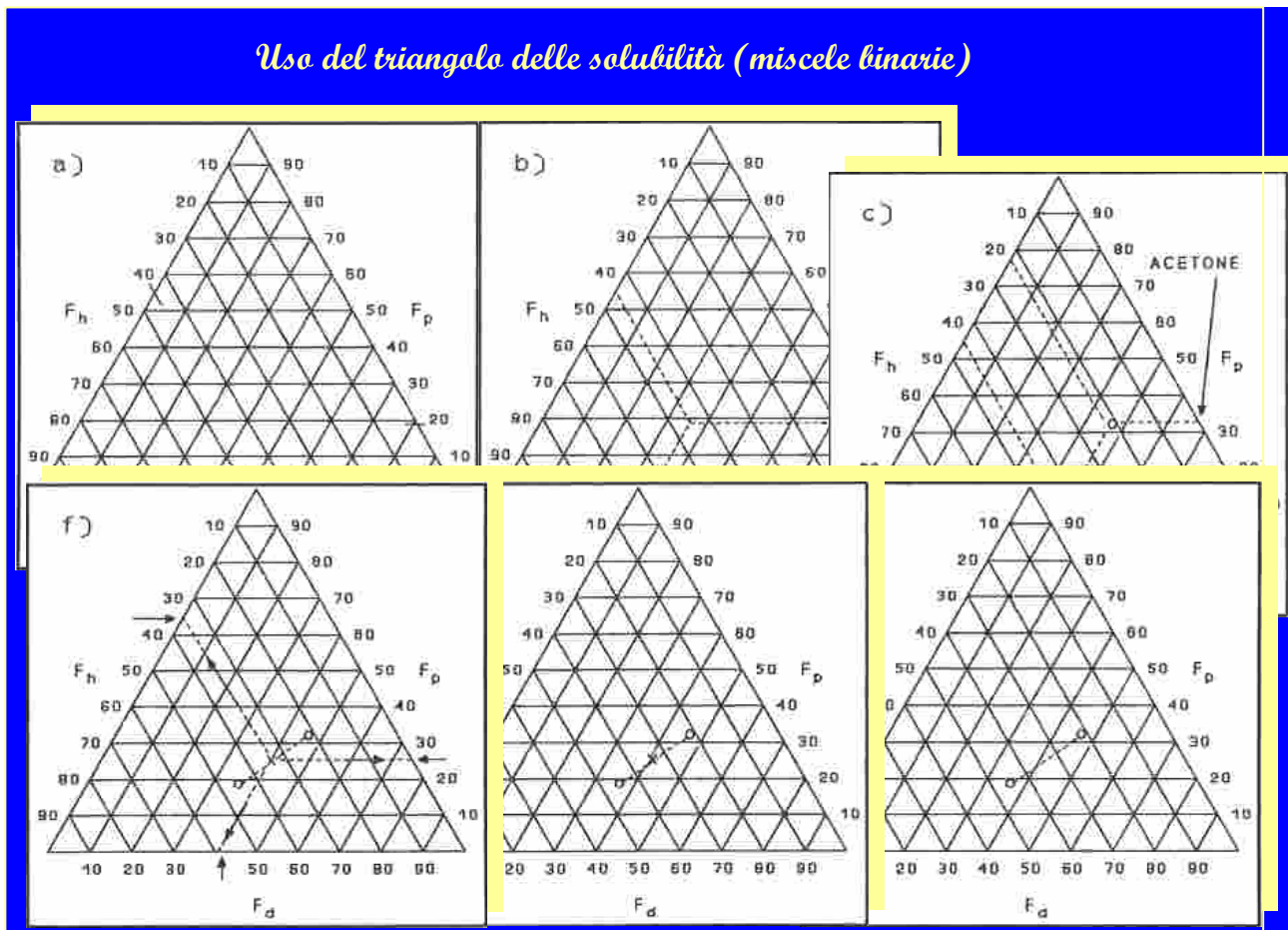
Nel caso specifico della miscela in parti uguali, 50 % alcol etilico 50% acetone, il punto che la rappresenta è il punto medio della retta.

Per trovarlo graficamente, basta dividere la retta a metà (figura 3 e).

Ora per trovare le coordinate di quel punto, basta mandare le rette (parallele agli assi inclinati per f_d e f_h e all'asse orizzontale n per f_p) fino all'intersezione con gli assi, e leggere sugli assi i valori approssimati corrispondenti: f_d 40, f_p 26, f_h 34 (figura 3 f).

Se i due solventi componenti la miscela non sono in parti uguali, è sufficiente dividere la

retta in dieci parti uguali (figura 3g), e trovare il punto corrispondente alla percentuale dei componenti in miscela.



Si mostrano, ad es. (figura 3 h), le posizioni relative di due miscele binarie di due solventi A ed B contenenti rispettivamente: 80% di A (miscela 1) e 70% di B (miscela 2).

In alternativa al metodo grafico (troppo complicato, tra l'altro, nel caso di miscele a più di due componenti) vi sono dei semplici calcoli.

Il caso sopra è particolarmente semplice perché alcol etilico e acetone sono in parti uguali: per ogni parametro il valore della miscela è dato dalla media (cioè la somma diviso due) dei valori dei singoli solventi.

Così avremmo: $f_d = (36+47)/2$, $f_p=(18+32)/2=25$, $f_h=(46+21)/2=33,5$, che ci mostrano la buona approssimazione dei valori che avevamo trovato sopra col semplice metodo grafico.

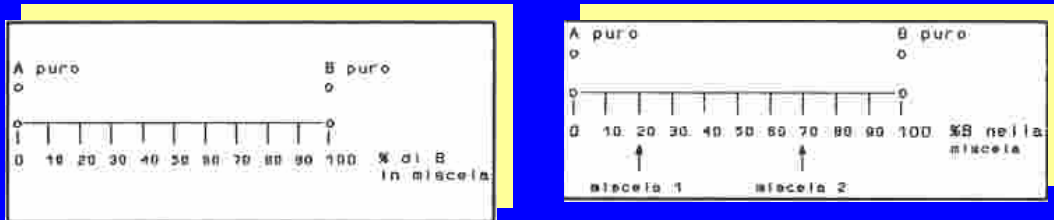
Il caso di una miscela non in parti uguali, ad es. acetone 40% e alcol etilico 60%, sarebbe affrontato nel modo seguente.

La alcol etilico contribuisce con i suoi parametri per il 60% del totale della miscela, e l'acetone per il 40%; i tre parametri del alcol etilico devono essere dunque considerati per il 60% (cioè moltiplicati per 60 divisi per 100, il che equivale a moltiplicarli per 0,6), e quelli dell'acetone per il 40% (cioè moltiplicarli per 0,4); i valori così ottenuti saranno poi sommati, colonna per colonna, per avere i valori della miscela corrispondente. La somma dei tre parametri della miscela deve risultare 100.

I tre valori trovati possono essere convenientemente approssimati agli interi 40, 24, 36. La loro somma risulta in effetti 100, e quindi i valori sono stati correttamente determinati.

Nel caso di miscele a più di due componenti il ragionamento è identico. I parametri di solubilità di ciascun componente vengono moltiplicati per la percentuale del componente stesso della miscela. Poi si sommano tra loro i vari valori di f_d , di f_p e di f_h , ottenendo i parametri della miscela.

Si mostrano le posizioni relative di due miscele binarie di due solventi A ed B contenenti rispettivamente: 80% di A (miscela 1) e 70% di B (miscela 2).



In alternativa al metodo grafico vi sono dei semplici calcoli.

Alcool Etilico	$(36,18,46) \times 60 / 100 = 21,6, 10,8, 27,6$	+
Acetone	$(47,32,21) \times 40 / 100 = 18,8, 12,8, 8,4$	=
miscela	<u>40,4, 23,6, 36</u>	

Illustriamo questo con un esempio di importanza pratica, perché la miscela seguente può essere usata in sostituzione al diluente nitro, come approfondiremo più oltre.

Data la miscela di composizione seguente: 30% isobutilmetilchetone, 40% alcol etilico, 30% n-butilacetato, calcolarne il valore dei parametri di solubilità.

I parametri di solubilità dei tre solventi puri sono i seguenti. Alcol etilico: f_d 36, f_p 18, f_h 46; n-butilacetato: f_d 60, f_p 13, f_h 27; isobutilmetilchetone f_d 58, f_p 22, f_h 20. L'alcol etilico contribuisce per il 40% alla miscela e quindi i suoi parametri di solubilità dovranno essere considerati per il 40%: in altre parole, i tre valori dovranno essere moltiplicati per 40 e divisi per 100, che equivale a dire moltiplicare per 0,4. Analogamente i valori di n-butilacetato e isobutilmetilchetone andranno moltiplicati per 0,3.

Si determinano così i parametri di solubilità dei tre solventi in miscela:

Alcool Etilico	(36 18 46) x 0.4 =	14.4	7.2	18.4
n-Butilacetato	(60 13 27) x 0.3 =	18	3.9	8.1
Isobutilmetilchetone	(58 22 20) x 0.3 =	17.4	6.6	6

ora per determinare i parametri di solubilità della miscela non resta che sommare i tre valori, per ciascuno dei tre parametri.

Alcool Etilico	14.4	7.2	18.4
n-Butilacetato	18	3.9	8.1
Isobutilmetilchetone	17.4	6.6	6
miscela	49.8	17.7	32.5

La miscela ha dunque seguenti parametri di solubilità: 49,8, 17,7, 32,5, che possono essere approssimati agli interi, 50, 18 e 32. La loro somma uguaglia 100, e questo verifica l'esattezza dei calcoli.

Zone di Solubilità delle Sostanze Filmogene.

Considerando i materiali solidi, si possono ricavare dei diagrammi approssimati di solubilità nel modo seguente: si trovano diversi solventi, che vengono rappresentati nel triangolo con i segni differenti a seconda che disciolgono o no il materiale.

È evidente che alla fine, unendo tra loro i vari punti che rappresentano i solventi efficaci, si ottengono delle aree approssimate che delimitano la solubilità del materiale. È altresì evidente che maggiore è il numero di punti e maggiore è la precisione della zona delineata.

Esemplifichiamo questo procedimento con il caso della gomma lacca. Per cercare di discioglierla utilizziamo un certo numero di solventi a polarità diverse ad es. gli alcoli metilico (1), etilico(2), n-propilico(3) e n-butilico(4), il cellosolve(11), i chetoni: acetone(17) e etilmetilchetone(18), gli esteri metilacetato(23), etilacetato(24) e n-butilacetato(26), l'ammine N-Metil-2-pirrolidone(30), l'ammina piridina(32), i cloroderivati carbonio tetracloruro(34), metilencloruro(35), cloroformio(36) e trielina(37), gli idrocarburi benzene(41), toluene(42) e *mineral spirits*(45).

A seconda che uno solvente la sciolga, la sciolga parzialmente o non la sciolga, lo indichiamo con simboli diversi (nella figura 4 rispettivamente con: il numero

corrispondente, un circolino, una x.

A questo punto unendo tra loro i punti che rappresentano l'effetto solvente, abbiamo ottenuto una zona di solubilità del materiale.

È evidente, dal grafico, che l'accuratezza della zona trovata dipende dal numero dei punti: ad es., nella zona dei solventi 1,2, 3,4 è molto precisa, mentre è solo vagamente rappresentabile tra i solventi 1 e 30, dove non ci sono punti intermedi.

In modo analogo, prendendo in considerazione materiali diversi, sono state determinate le zone di solubilità di sostanze filmogene naturali e sintetiche.

Quando è disponibile la zona di solubilità di un certo materiale, è facile prevedere se un solvente riuscirà o no a solubilizzarlo, almeno parzialmente.

Basta infatti trovare la posizione di quel solvente nel triangolo delle solubilità, in relazione alla zona di solubilità di quel materiale e vedere se il punto cade decisamente all'interno, decisamente all'esterno o in una posizione intermedia.

Sofferamoci su un'ultima considerazione.

Nel campo del restauro l'azione solvente può riguardare anche sostanze filmogene macromolecolari di difficile solubilità (proteine, oli, alcune resine naturali o sintetiche).

In questi casi perciò, piuttosto che completa dissoluzione del materiale con formazione di una soluzione, si potrà avere parziale dissoluzione. Magari solo rigonfiamento della sostanza stessa, a cui dovrà comunque seguire asportazione meccanica: nei casi più semplici l'azione di sfregamento e abrasione del tampone, in quelli più tenaci l'azione più forte del bisturi.

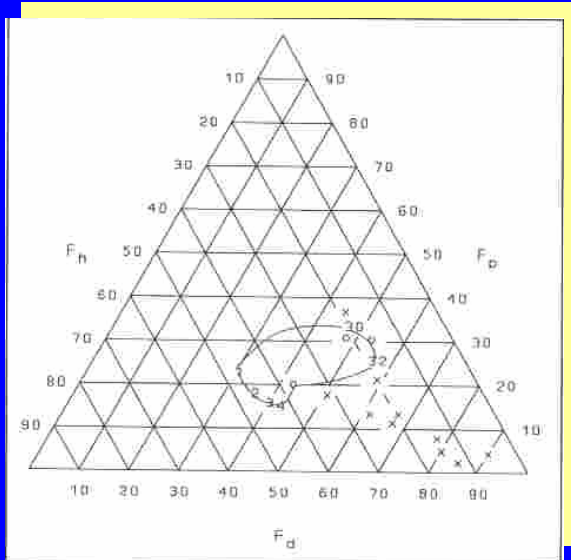
Occorre comunque tenere presente che il triangolo delle solubilità non tiene in considerazione il pH, cioè l'acidità o basicità di un solvente, e quindi non è in grado di predire la reale azione solvente che acidi e basi potranno avere su un certo materiale.

(È opportuno ricordare a questo punto che la dissoluzione è semplicemente un processo fisico, che non coinvolge la rottura o formazione di legami: le forze che abbiamo descritto sopra non sono infatti legami chimici convenzionali, ma semplicemente forze di attrazione.

La struttura delle molecole di un materiale allo stato solido è identica anche quando il materiale viene disciolto in un solvente. Le modificazioni strutturali che una molecola subisce invece al variare del pH del mezzo in cui si trova, sono invece dei fenomeni chimici perché coinvolgono la scissione e/o formazione di legami).

Non di meno, anche liquidi a carattere acido o basico sono riportati nella tabella dei parametri di solubilità, in quanto anch'essi, in certe condizioni, possono agire semplicemente secondo il meccanismo fisico (come descriveremo meglio in seguito).

Zone di Solubilità delle Sostanze Filmogene



La zona di solubilità della gommalacca

- (1) etilico*
- (2) n-propilico*
- (3) n-butilico*
- (4) il cellosolve*
- (11) i chetoni: acetone*
- (17) e etilmetilchetone*
- (18) gli esteri metilacetato*
- (23) etilacetato*
- (24) n-butilacetato*
- (26) l'ammide N-Metil-2-pirrolidone*
- (30) l'ammina piridina*
- (32) i cloroderivati carbonio tetracloruro*
- (34) metilencloruro*
- (35) cloroformio*
- (36) trielina*
- (37) gli idrocarburi benzene*
- (41) toluene*
- (42) mineral spirits*

Esempi delle zone di solubilità per le sostanze filmogene naturali, come descritte da Masschelein-Kleiner, sono riportati nella figura 5.

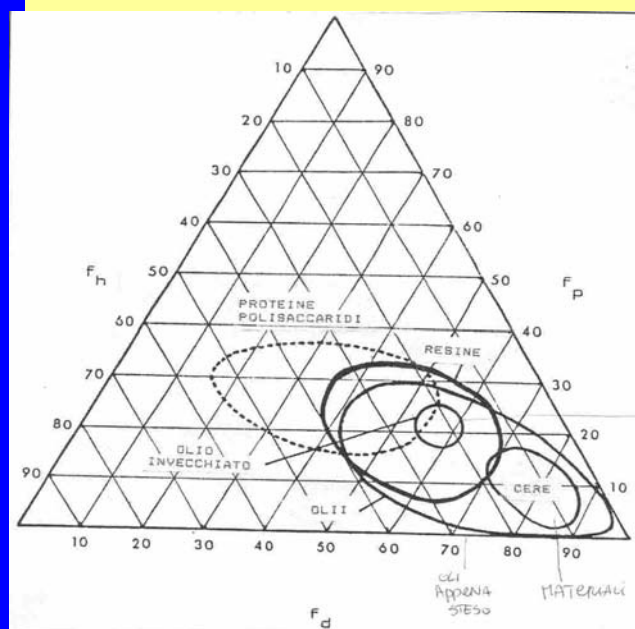
Tenendo presente che queste zone sono approssimate, possiamo comunque fare certe osservazioni.

- La zona di solubilità degli oli, inizialmente piuttosto estesa in seguito ad invecchiamento subisce una notevole contrazione in una zona di polarità intermedia.
- Le zone di solubilità degli oli e del resine naturali (che sono da considerare non all'applicazione, ma già invecchiate) sono largamente sovrapposte: la solubilità di questi materiali può essere simile. Come discuteremo meglio più oltre questo è un potenziale fattore di rischio nell'uso dei solventi per la pulizia di dipinti a olio.
- Le cere sono tra i materiali meno polari e a solubilità più limitata.
- Proteine e polisaccaridi sono le sostanze più idrofile, con zona di solubilità decisamente spostata verso regioni ad alta polarità con alto contributo dei legami a idrogeno (in quanto sono costituite da molecole polari aprotiche).

Valori numerici delle zone di solubilità di alcune sostanze filmogene di origine naturale e sintetica, riferiti al solo parametro f_d sono riportati di seguito.

Esempi delle zone di solubilità per le sostanze filmogene naturali

- La zona di solubilità degli oli, inizialmente piuttosto estesa in seguito ad invecchiamento subisce una notevole contrazione in una zona di polarità intermedia.
- Le zone di solubilità degli oli e delle resine naturali (che sono da considerare non all'applicazione, ma già invecchiate) sono largamente sovrapposte; la solubilità di questi materiali può essere simile e questo è un potenziale fattore di rischio nell'uso dei solventi per la pulitura di dipinti a olio.
- Le cere sono tra i materiali meno polari e a solubilità più limitata
- Proteine e polisaccaridi sono le sostanze più idrofile, con zona di solubilità decisamente spostata verso regioni ad alta polarità con alto contributo dei legami a idrogeno (in quanto sono costituite da molecole polari protiche).



- Damar. Resina fresca: solubile a f_d 54-100, parzialmente a f_d 36-54; resina fotoossidata: solubile a f_d 54-67
- Mastice. Resina fresca: solubile a f_d 30-85, parzialmente a f_d 85-100; resina fotoossidata: solubile a f_d 30-67
- Gommalacca. Solubile a f_d 30-54
- Cera d'api. Solubile completamente solo in carbonio tetracloruro (CCl_4) o cloroformio ($CHCl_3$); parzialmente a f_d 59-94
- Olio di lino. Fresco, f_d 45-90; invecchiato, f_d 50-75. In particolare, per l'olio chiarificato, si danno i tre seguenti parametri: f_d 66, f_p 17, f_h 17.
- Gelatina animale. Solubile in 2,2,2-trifluoroetano e formammide a freddo; a caldo in acqua, acido acetico glaciale, etilenglicole, DMSO.
- Amido. Solubile in DMSO, N-Metilpirrolidone.
- Copolimeri EVA (8etilen/vinilacetato) (Elvax 40W, DuPont): f_d 96-55
- Omopolimero VAC (vinilacetato) (Mowilith 50, Hoechst): f_d 30-88.
- Omopolimero MMA (metilmetacrilato) (Elvacite 2010, DuPont): f_d 41-80
- Omopolimero nBMA (n-butilmetacrilato) (elvacite 2044, DuPont): f_d 38-96
- Omopolimero iBMA (iso-butilmetacrilato) (Paraloid B-67, Rohm e Haas): f_d 38-90
- Copolimero MMA/(metilacrilato) (Paraloid B-44, Rohm e Haas): f_d 42-83
- Copolimero MA/EMA (metilacrilato/etilmetacrilato) (Paraloid B-72, Rohm e Haas): f_d 42-85
- Resina chetonica (cicloesano) (Resin N, BASF): f_d 36-96
- Idrossipropilcellulosa (Klucel, Hercules): f_d 18-67

I solventi dipolari aprotici.

Un ristretto gruppo di solventi organici, ancora neutri in quanto non acidi né alcalini, mostra un modo d'azione che non è più solo fisico, cioè a livello intermolecolare, basato sulla polarità, ma in parte anche chimico, cioè a livello intramolecolare, sui legami chimici all'interno delle molecole.

Questi solventi sono detti solventi dipolari aprotici, ad indicare che esistono in forma di molecole fortemente polarizzate (a due poli).

I principali sono tre:

- La N,N-Dimetilformammide o DMF
- Il Dimetilsolfossido o DMSO
- Il N-Metil-2-pirrolidone (o semplicemente metilpirrolidone)

Nel caso del DMSO, ad es, la forma neutra è in equilibrio con la forma dipolare, con una forte localizzazione di carica negativa (polo di carica negativa) sull'atomo di ossigeno.

Preparando delle miscele aventi valori di polarità nell'intervallo f_d 50-60 con questi solventi, si nota che esse sono in grado di sciogliere materiali che richiederebbero, con altri solventi, polarità anche maggiori, tipicamente nell'intervallo f_d 35-50.

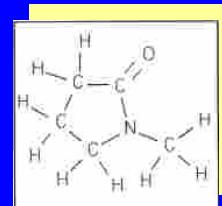
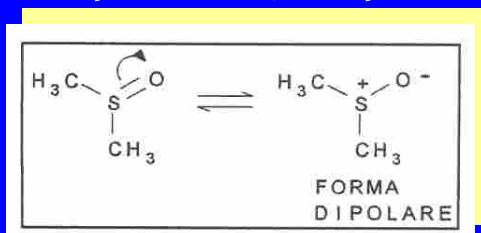
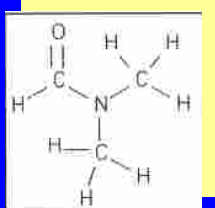
Apparentemente questi solventi reagiscono in modo più forte rispetto alla loro polarità

effettiva. La ragione sta nel fatto che questi solventi sono fortemente ionizzanti e dissocianti. Il loro modo d'azione, nei confronti di un materiale da disciogliere, non è più semplicemente un processo fisico ma, almeno in parte, anche un processo chimico.

I solventi dipolari aprotici

Un ristretto gruppo di solventi organici, ancora neutri in quanto non acidi né alcalini, mostra un modo d'azione che non è più solo fisico, cioè a livello intermolecolare, basato sulla polarità, ma in parte anche chimico, cioè a livello intramolecolare, sui legami chimici all'interno delle molecole.

- *La N,N-Dimetilformammide o DMF*
- *Il Dimetilsolfossido o DMSO*
- *Il N-Metil-2-pirrolidone (o semplicemente metilpirrolidone)*

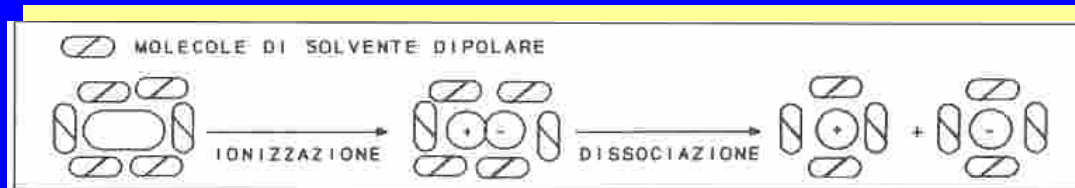


Come esemplificato nello schema, una molecola polare può essere ionizzata da parte di un solvente molto polare, formando una coppia ionica intima, dove cioè gli ioni sono tenuti saldamente a contatto dalle forze elettrostatiche di attrazione tra le opposte cariche.

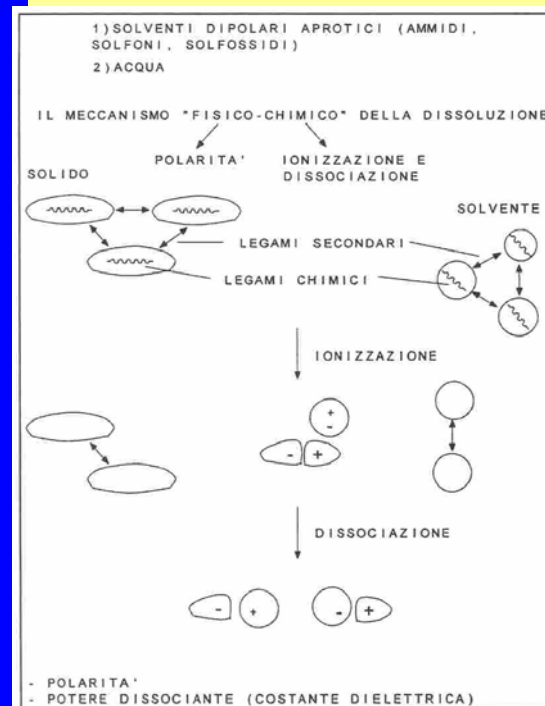
Tipicamente sono gli acidi e gli alcali a promuovere questa azione di ionizzazione, che un processo chimico di formazione/rottura di legami chimici all'interno della molecola; più raramente, anche solventi neutri hanno questa capacità: solo quelli più polari.

Una specie ionizzata contiene a questo punto un vero legame ionico.

Per separare e mantenere separati questi ioni (facilitando così la dissoluzione della sostanza stessa), occorrono solventi fortemente dissocianti, le cui molecole siano in grado di schermare parzialmente le cariche elettrostatiche degli ioni, mantenendoli così separati.



Apparentemente questi solventi reagiscono in modo più forte rispetto alla loro polarità effettiva



A contatto di materiali molto polari (proteine, polisaccaridi, oli invecchiati e quindi fortemente ossidati, resine naturali molto ossidate) sono in grado di provocarne la dissoluzione attraverso processi di ionizzazione e dissociazione che non sono legati a caratteristiche di acidità o basicità. Nel caso della ad es. del DMSO, la possibile ionizzazione e dissociazione di molecole di una resina naturale ossidata (e quindi contenente gruppi carbossilici -COOH , o fenolici Ar-OH) è mostrata nello schema.

Questo modo d'azione è comunque un processo non più solo fisico, e quindi non prevedibile con accuratezza attraverso parametri di solubilità. Ovviamente in presenza di materiali non ionizzabili, anche i solventi dipolari aprotici si comportano come solventi organici neutri, che abbiamo descritto prima: cioè avranno effetto solvente nei confronti di un certo materiale se e solo se i parametri di solubilità sono in accordo con la zona di solubilità del materiale stesso.

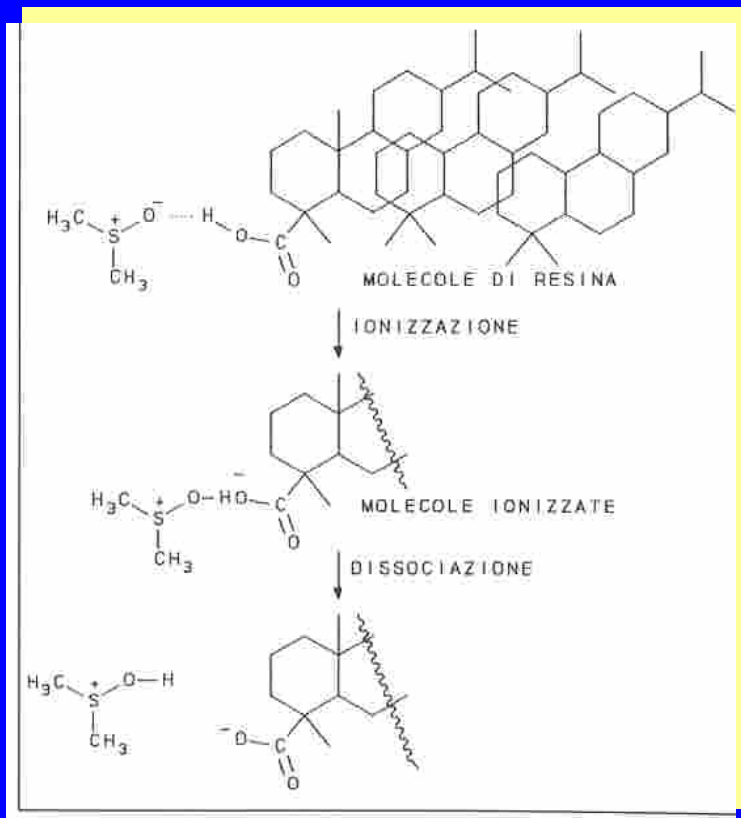
la costante dielettrica ϵ : maggiore il valore di ϵ e maggiore è la capacità dissociante del solvente.

I solventi dipolari aprotici pur essendo neutri oltre al buon potere ionizzante hanno anche forte capacità dissociante, e quindi sono di fatto ottimi solventi per svariati tipi di materiali.

A contatto di materiali molto polari (proteine, polisaccaridi, oli invecchiati e quindi fortemente ossidati, resine naturali molto ossidate) sono in grado di provocare la dissoluzione attraverso processi di ionizzazione e dissociazione che non sono legati a caratteristiche di acidità o basicità

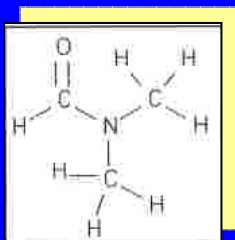
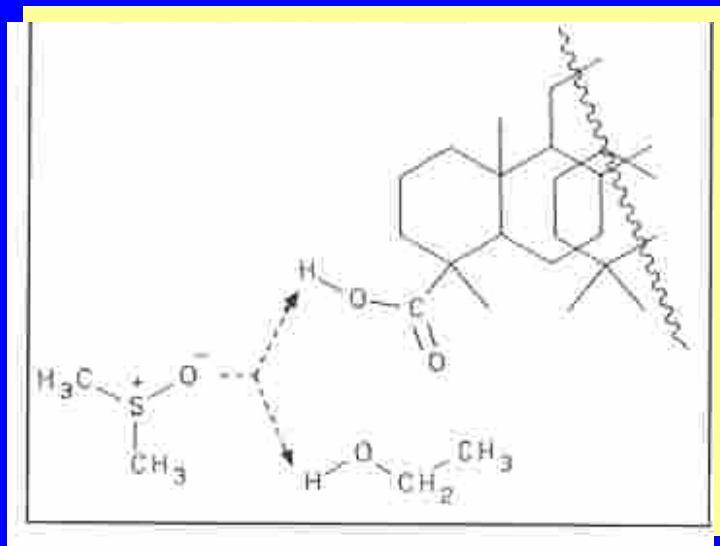
Solvente	ϵ
Formammide	109.5
Acqua	78.5
Dimetilsolfossido	48.9
Dimetilformammide	36.7
Metilpirrolidone	33
Alcool Etilico	24.3
Acetone	20.7
Acido Acetico	6.2

Correttamente un solvente dipolare aprotico dovrebbe essere diluito solo con solventi aprotici (esteri, chetoni): se si usasse un solvente protico (ad es. acqua o un alcol) si avrebbe competizione tra la ionizzazione del solvente e quella del substrato da parte del DMSO, come mostrato nello schema seguente.



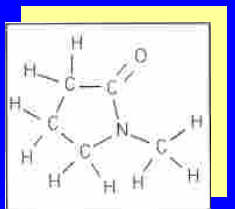
Il risultato sarebbe quindi una diminuzione del potere solvente nei confronti del materiale da sciogliere.

Correttamente un solvente dipolare aprotico dovrebbe essere diluito solo con solventi aprotici (esteri, chetoni): se si usasse un solvente protico (ad es. acqua o un alcol) si avrebbe competizione tra la ionizzazione del solvente e quella del substrato da parte del DMSO, come mostrato nello schema seguente.



N,N-Dimetilformamide.

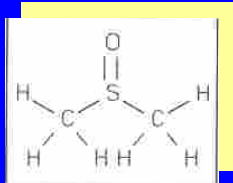
O DMF, di formula C_3H_7NO e peso molecolare 73, 09 g/mol, è un liquido incolore, con un leggero odore di ammina, con punto di ebollizione $153\text{ }^\circ\text{C}$. È miscibile con acqua e con i più comuni solventi organici. Le sue soluzioni in acqua hanno pH neutro. È un ottimo solvente per svariati materiali anche inorganici, ed è infatti definita il solvente universale. È però una sostanza fortemente tossica: epatotossica, mutagena (può provocare alterazioni cromosomiche ereditarie). È cancerogena in animali da laboratorio. E oltre che dall'inalazione di vapori ci si deve proteggere dal contatto cutaneo: è infatti fortemente assorbita dalla pelle. Se decomposta (per azione di aria, luce, calore, particelle metalliche) si idrolizza parzialmente in acido formico e N,N-dimetilammina, un sottoprodotto ancor più tossico.



N-Metil-2-pirrolidone.

Di formula C_5H_9NO e peso molecolare 99, 13 g/mol e, anch'esso appartiene alla classe delle ammidi. È un liquido incolore, poco volatile con punto di ebollizione $202\text{-}204\text{ }^\circ\text{C}$.

È miscibile con acqua, a cui impartisce pH neutro, e con i più comuni solventi organici. Ha forte potere solvente nei confronti di svariati materiali. Le indicazioni disponibili mostrano una tossicità minore rispetto alla DMF, ma comunque da non sottovalutare: anche questa sostanza infatti è classificata come mutagena.



Dimetilsolfossido

O DMSO, di formula C_2H_6OS e peso molecolare 78, 13 g/mol, appartiene alla classe dei solventi solforati. È un liquido incolore e praticamente inodore, con punto di fusione $18,5\text{ }^\circ\text{C}$ (per cui solidifica al di sotto di questa temperatura). È poco volatile, con punto di ebollizione $189\text{ }^\circ\text{C}$. È molto igroscopico. È miscibile con acqua, e con i principali solventi organici, ma non con gli idrocarburi. Ha forte potere solvente nei confronti di svariati materiali, anche inorganici. Ha tossicità molto contenuta. Bisogna comunque proteggersi dal contatto con la pelle perché la fortissima penetrazione cutanea, e il contatto prolungato può causare irritazioni.

L'acqua.

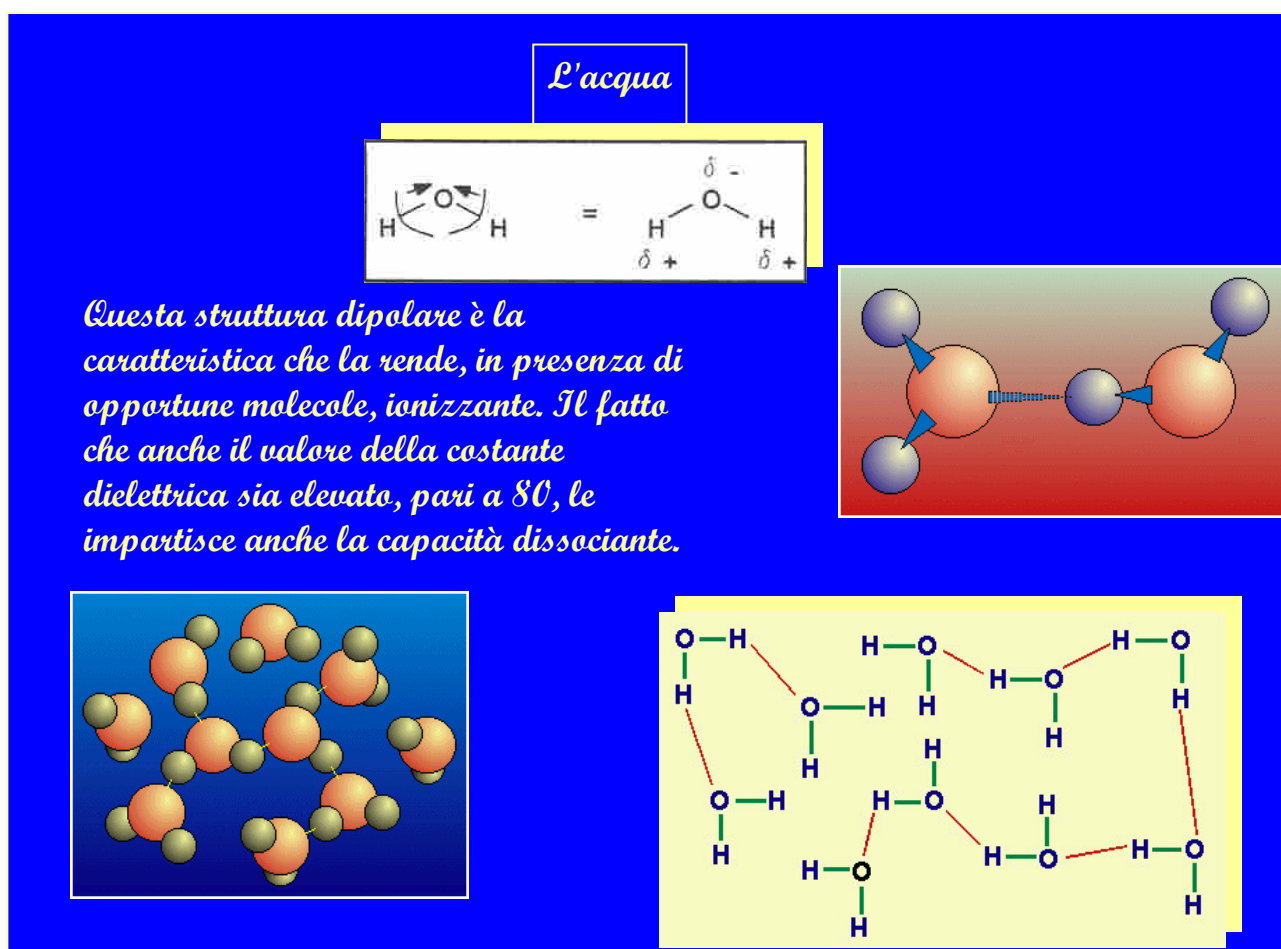
Anche l'acqua, il solvente polare per eccellenza, ha un modo d'azione chimico-fisico simile a quello dei solventi dipolari aprotici.

Anche essa cioè è in grado di agire a seconda del materiale con cui è in contatto con un meccanismo solo fisico oppure in parte anche chimico. Consideriamone la struttura. Il legame -OH è di tipo polarizzato: per effetto della maggiore elettronegatività dell'ossigeno rispetto all'idrogeno, i due elettroni di legame sono preferenzialmente localizzati vicino all'atomo di ossigeno, che così presenta un eccesso di carica negativa δ^- ; di conseguenza sull'atomo di idrogeno, "scoperto" di elettroni, resta un eccesso di carica positiva δ^+ (che sarebbe poi la carica positiva del nucleo, meno bilanciata da quella negativa dell'unico elettrone).

Di conseguenza, l'acqua è rappresentabile come una tipica molecola dipolare (a due poli di carica).

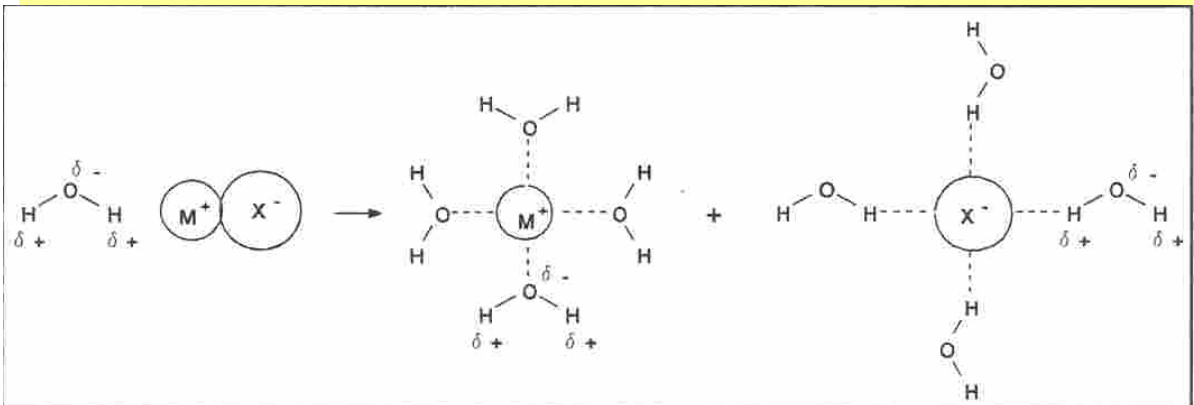
Per questa ragione varie molecole di acqua (come in generale per sostanze dipolari) non si dispongono in maniera casuale, ma in modo orientato, tenute unite da forze di associazione intermolecolari, i legami a idrogeno, che si instaurano tra i poli opposti di carica, come mostrato nello schema.

Questa struttura dipolare è la caratteristica che la rende, in presenza di opportune molecole, ionizzante. Il fatto che anche il valore della costante dielettrica ϵ sia elevato pari a 80, le impartisce anche la capacità dissociante.

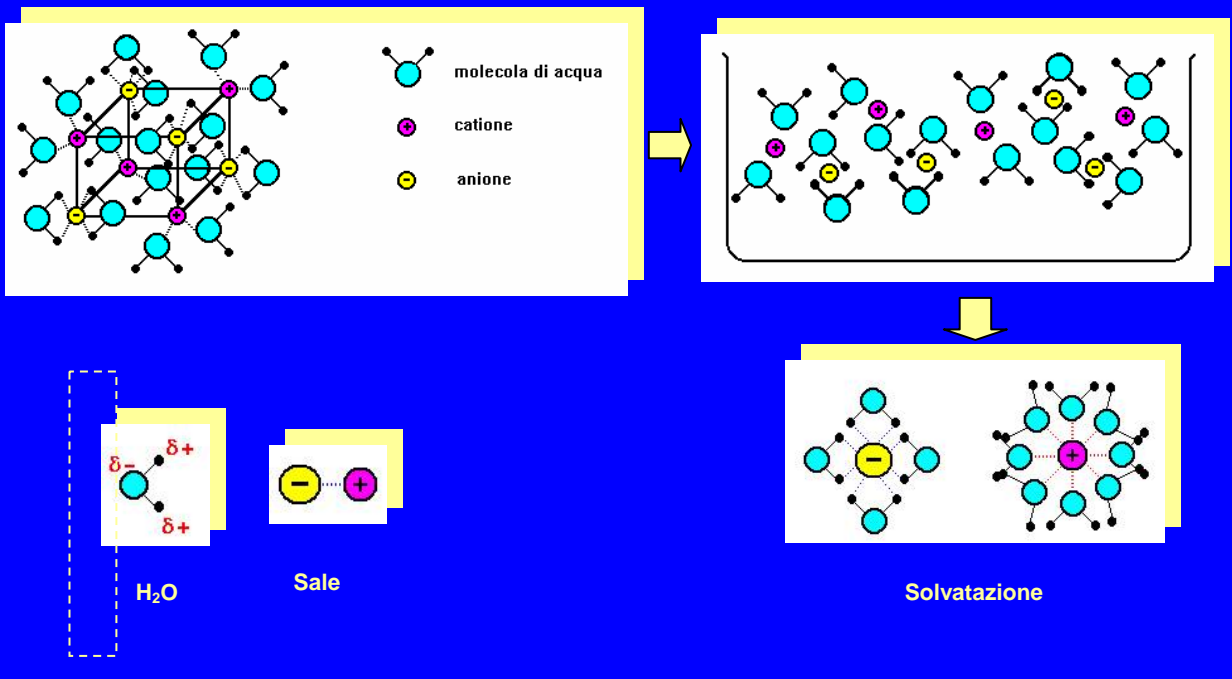


Al contatto con l'acqua dunque:

- sostanze fortemente polari si ionizzano e poi si dissociano.
- sostanze già di per sé ioniche, M^+X^- si possono dissociare e vanno in soluzione come ioni liberi, M^+ e X^- idratati (cioè associati a molecole d'acqua opportunamente orientate)



• Sostanze già di per sé ioniche, M^+X^- si possono dissociare e vanno in soluzione come ioni liberi, M^+ e X^- idratati (cioè associati a molecole d'acqua opportunamente orientate)



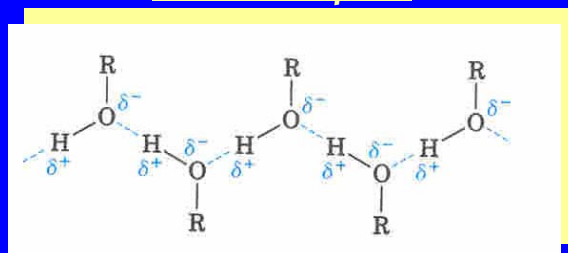
Il potere solvente dell'acqua si può dunque manifestare attraverso due meccanismi, a seconda del tipo di soluto (= il materiale che deve essere sciolto). Se il soluto è costituito da molecole che non si dissociano (come di es. lo zucchero) la idrosolubilità è strettamente collegata alla polarità e alla capacità di formare legami a idrogeno (e quindi è sostanzialmente un meccanismo fisico, ancora una volta prevedibile in base ai parametri di solubilità).

Se invece il soluto è composto da molecole che possono dissociarsi, il meccanismo della idrosolubilità è più del tipo chimico-fisico, come descritto per i solventi dipolari aprotici, cioè

coinvolge la capacità dell'acqua a ionizzare e dissociare queste sostanze. In quest'ultimo caso il potere solvente non è più interpretabile correttamente solo da parametri di solubilità.

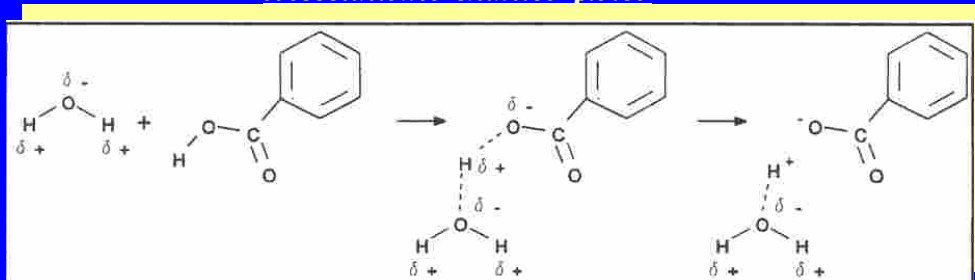
Il potere solvente dell'acqua si può dunque manifestare attraverso due meccanismi, a seconda del tipo di soluto.

meccanismo fisico



Polarità e capacità di formare legami a idrogeno

Meccanismo chimico-fisico



capacità dell'acqua a ionizzare e dissociare

I solventi acidi o alcalini.

Il fenomeno della solubilizzazione di un certo materiale solido da parte di un solvente organico neutro è principalmente un processo fisico, che coinvolge la rottura di forze di associazione pre-esistenti della formazione di nuove forze a livello molecolare.

Queste forze sono cioè interazioni non covalenti tra le varie molecole: attrazioni intermolecolari.

Nel processo di solubilizzazione non si ha invece la rottura e/o la formazione di legami chimici, cioè tra gli atomi all'interno della molecola.

Abbiamo poi visto che i solventi dipolari aprotici e l'acqua, pur essendo ancora neutri, sono anche in grado di manifestare azione ionizzante e dissociante nei confronti di certi soluti.

Il loro potere solvente è quindi meglio descritto come un meccanismo chimico-fisico solo in parte prevedibile numericamente con i parametri di solubilità.

Vi sono poi solventi che manifestano carattere acido o alcalino, cioè si possono dissociare in soluzione acquosa liberando rispettivamente ioni idrogeno, H^+ , o ioni idrossido, OH^- .

In presenza di certi materiali, questi solventi agiscono principalmente secondo il

meccanismo chimico di ionizzazione e dissociazione.

Abbiamo specificato certi materiali, perché è evidente che questi per essere ionizzabili devono possedere alcuni requisiti particolari:

- possedere a loro volta gruppi già di per sé a carattere ionico, come acidi o basi, o così fortemente polari da essere dissociabili per azione di un acido o una base.

Se una molecola non possiede questi requisiti, non sarà sensibile all'azione degli acidi e delle basi.

O meglio potrebbe esserlo ugualmente ma semplicemente dal punto di vista fisico, in accordo con i parametri di solubilità.

Non dimentichiamo infatti che anche gli acidi e le basi sono riportati nel triangolo delle solubilità, ma solo per il loro potere solvente non per la loro acidità o basicità.

I solventi acidi o alcalini

I solventi che manifestano carattere acido o alcalino si possono dissociare in soluzione acquosa liberando rispettivamente ioni idrogeno, H^+ , o ioni idrossido, OH^- .

In presenza di certi materiali, questi solventi agiscono principalmente secondo il meccanismo chimico di ionizzazione e dissociazione.

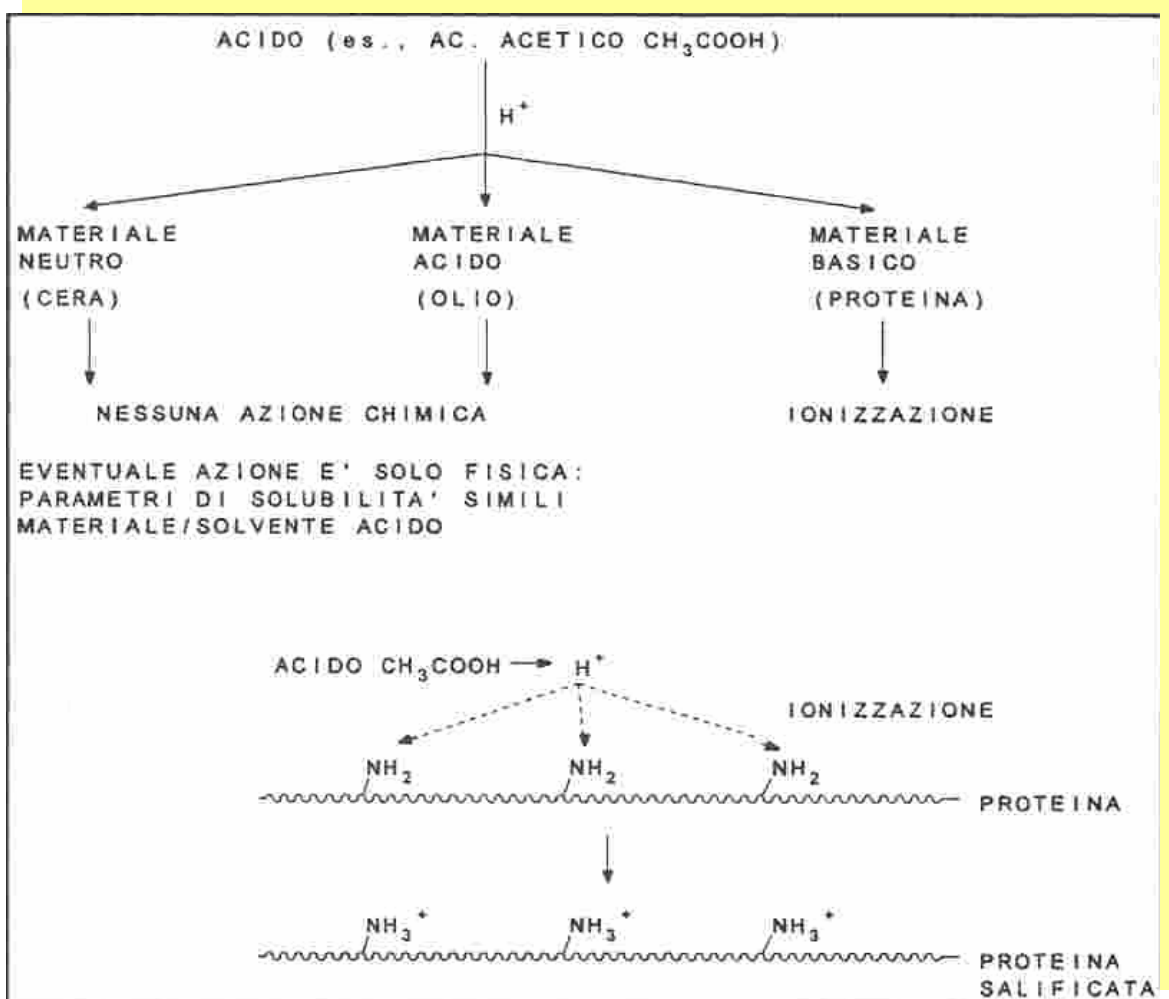
I materiali devono possedere a loro volta gruppi già di per sé a carattere ionico, come acidi o basi, o così fortemente polari da essere dissociabili per azione di un acido o una base.

Se una molecola non possiede questi requisiti, non sarà sensibile all'azione degli acidi e delle basi.

Detto in altre parole, acidi e basi sono comunque solventi dal punto di vista fisico, come tutti gli altri; però rispetto ai solventi hanno questa capacità in più, il carattere acido o basico.

In presenza di opportune molecole possono dunque utilizzare questa ulteriore azione chimica solubilizzante che si esplica nella capacità di modificare chimicamente (più tecnicamente, di ionizzare) molecole che possiedono a loro volta gruppi acidi (la cera, le proteine, gli olii, le resine, e polisaccaridi) o basici (solo le proteine).

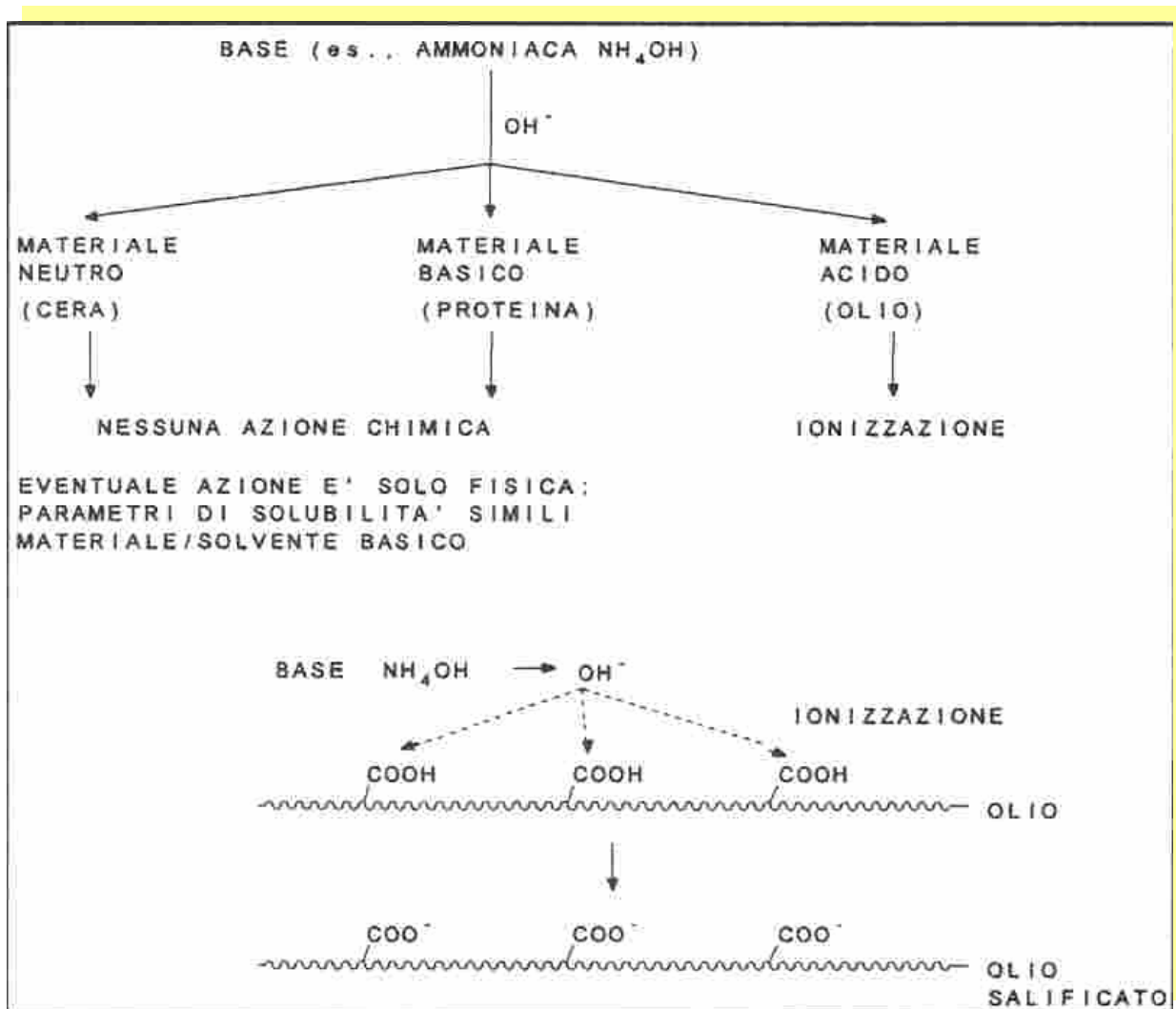
Le DIA 44 e 45 mostrano l'effetto dell'acidità e alcalinità sui materiali a carattere diverso: un acido in ambiente acquoso si dissocia liberando ioni H^+ : questi possono reagire chimicamente con gruppi basici (ad esempio i gruppi amminici NH_2 sulle catene laterali di certi aminoacidi di una proteina) salificandoli, cioè producendo uno ione positivo (catione). Questa azione non può avvenire sui materiali che abbiano carattere neutro o acido: se c'è azione, in questi due casi, sarà solo dovuta alla giusta polarità e quindi all'effetto solvente.



Similmente, una base si dissocia liberando ioni OH^- , capaci di ionizzare gruppi acidi (ad esempio i gruppi carbossilici $-\text{COOH}$) salificandoli in forma di ioni negativi (anioni).

E ricordiamo anche che se parliamo di azione fisica sono coinvolte specie neutre, cioè le molecole tali e quali; se invece consideriamo l'azione chimica abbiamo a che fare con specie cariche, cioè ioni.

Essendo specie cariche, gli ioni sono generalmente più solubili in un mezzo polare. Questo spiega perché utilizzando acidi o basi (cioè con un processo chimico) si riescono di sciogliere solidi non solubili nei comuni solventi (cioè con processi fisici). Questo è vero soprattutto in un mezzo acquoso, in quanto l'acqua è fortemente polare e ad alta costante dielettrica, capace cioè di mantenere separate al proprio interno cariche elettriche e quindi di mantenere separati gli ioni formatisi.



Considerazioni

Vogliamo far notare un punto di particolare importanza.

Comunemente, parlando dell'azione di acidi e alcali su materiali quali olii e proteine, la si definisce azione idrolitica: cioè abilità a catalizzare reazioni di scissione di peptidi (per le proteine), trigliceridi (per gli olii), esteri (per certi lipidi).

Questa però è una di quelle affermazioni un po' dogmatiche che forse faremo bene a riconsiderare un poco.

Spieghiamo perché.

La letteratura chimica ci dice che per ionizzare questi materiali occorrono condizioni sperimentali piuttosto drastiche: ad esempio, per ionizzare la trimiristina (il trigliceride dell'acido miristico, C-14 saturo) la si deve far bollire (cioè a temperatura di 80 °C) per un'ora, in una soluzione al 3,5% di potassio idrossido (una base molto forte) in etanolo.

Pur convenendo che queste condizioni portano a completa idrolisi del materiale, è altresì evidente che tali condizioni (80 °C, tempo di un'ora, presenza di una base molto forte) sono ben altra cosa rispetto quelle che di fatto si utilizzano sulla superficie di un dipinto durante la pulitura (temperatura ambiente, fase eterogenea, breve tempo di contatto).

E come si può allora parlare di idrolisi anche in queste condizioni?

Più verosimilmente queste condizioni producono prevalentemente ionizzazione del materiale.

Gli unici reagenti capaci di catalizzare reazioni di idrolisi a temperatura ambiente e in condizioni blande di pH sono gli enzimi.

Un altro punto fondamentale è questo: che vi sia l'ambiente, almeno parzialmente acquoso.

Se parliamo di ammoniaca, acqua ce n'è sempre; ma in certi casi di utilizzo di acido acetico glaciale (cioè puro, senz'acqua), n-butilamina o di piridina in miscela con altri solventi organici, non c'è acqua.

Allora il processo di ionizzazione è identico: non è detto però che la dissociazione sia altrettanto efficace in assenza di acqua (dipende, come abbiamo visto, dal valore della costante dielettrica del solvente).

La solubilizzazione vera e propria degli ioni formati in assenza di acqua deve avvenire all'interno dell'acido o della base stessi: e non è detto che questo processo sia semplice.

Tra i solventi organici sono prevalentemente quelli dipolari aprotici ad avere una certa capacità a sciogliere sali.

Così non è fuori luogo il sospetto che in certi casi, utilizzando solventi organici acidi o alcalini, anche il meccanismo chimico della ionizzazione e dissociazione giochi in realtà solo un ruolo secondario.

In uno studio fondamentale che paragonava l'azione di sostanze alcaline e saponi, la piridina utilizzata nella rimozione di una vernice mastice invecchiata artificialmente si dimostrava efficace sia da sola che in soluzione acquosa.

Quando usata da sola, però, la sua azione era anche più veloce.

Questo portava gli autori a concludere che l'azione sulla vernice fosse verosimilmente imputabile al potere solvente della piridina piuttosto che al suo potere alcalino.

E così scartando l'idrolisi, ridimensionando la ionizzazione e la dissociazione ci accorgiamo che... di strada ne manca ancora tanta alla nostra conoscenza per una reale comprensione dei meccanismi dell'interazione dei solventi con i materiali dell'opera.

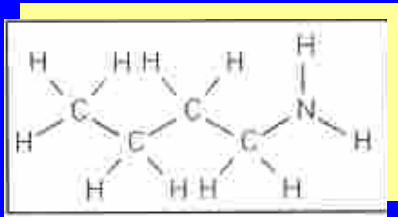
I principali solventi organici di questa classe sono rappresentati tra gli acidi carbossilici e dalle ammine

I solventi di comune utilizzo del restauro sono: tra gli acidi l'acido formico e l'acido acetico, tra le ammine, la n-butilammina, la piridina e la morfolina.

Tra i solventi inorganici invece solo l'ammoniaca, o più propriamente ammonio idrossido è un prodotto di comune utilizzo.

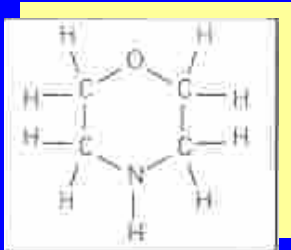
N-butilammina.

Di formula $C_4H_{11}N$ e peso molecolare 73,14 g/mol, è un'ammina alifatica, liquida, con punto di ebollizione $78\text{ }^\circ\text{C}$, dall'odore penetrante. È molto tossica per inalazione: è fortemente distruttiva nei confronti dei tessuti della membrana mucosa e del tratto respiratorio superiore, della pelle e degli occhi. Ha forte assorbimento cutaneo. È un potenziale cancerogeno (pelle, polmoni il tratto respiratorio). Oltre a ciò è fortemente caustica: il contatto con la pelle provoca severe irritazioni e ulcerazioni.



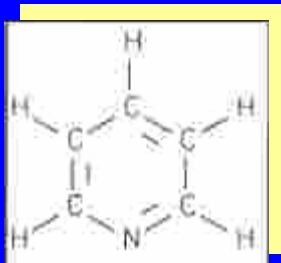
Morfolina.

Di formula C_4H_9NO e peso molecolare 87,12 g/mol, è un'ammina alifatica, ciclica, contenente anche ossigeno. È liquida, con punto di ebollizione $129\text{ }^\circ\text{C}$. È una base forte. È caustica. Probabilmente meno tossica di altre ammine (in animali da laboratorio è comunque fortemente tossica a carico di reni e fegato), ha ugualmente forte potenziale di assorbimento cutaneo.



Piridina.

Di formula C_5H_5N e peso molecolare 79,10 g/mol, è un'ammina aromatica, liquida, con punto di ebollizione $115\text{ }^\circ\text{C}$. Di odore molto sgradevole, con carattere di base debole. È un sospetto cancerogeno. È mutagena. Può provocare depressione della SNC, irritazioni cutanee, degli occhi dell'apparato respiratorio. L'esposizione cronica causa disturbi gastrointestinali e danni a fegato e reni



Gli addensanti e i supportanti.

Definiamo come addensanti certe sostanze macromolecolari che hanno la caratteristica di sciogliersi in acqua, o in solventi organici, formando soluzioni ad altissima viscosità.

Generalmente definiamo gel una tale soluzione. L'uso del termine è però ambiguo: sarebbe meglio riservarlo per quelle soluzioni che passano allo stato di gel per raffreddamento, come ad esempio le colle animali.

In questo caso non si ha invece gelificazione per raffreddamento, e quindi sarebbe più appropriata la denominazione "soluzione addensata": di fatto la denominazione gel è entrata nell'uso corrente.

Altre sostanze invece, pur non raggiungendo una completa solubilità, si rigonfiano in presenza di solventi di opportuna polarità, in modo da trattenere tutto solvente: il risultato ottenuto è quindi simile ad una soluzione addensata.

Un tipico esempio di queste sostanze è la cellulosa, nella sua forma più pura o in quella più grezza di polpa di legno, usata soprattutto nel restauro di dipinti murali.

A noi interessano maggiormente le vere soluzioni addensate, quelle viste sopra.

Per quanto riguarda i supportanti, invece, a stretto rigore, questi sono sostanze che non formano dei gel, ma piuttosto delle dispersioni acquose di materiali lipofili (come la pappina) o dei solidi amorfi, a carattere lipofilo (come la cera d'api o le cere microcristalline), o delle finissime polveri inorganiche (come la silice colloidale o silice micronizzata). Quando ad un supportante viene aggiunto un solvente o una soluzione si ha la formazione di un'emulsione oppure semplicemente di un impasto, e non di una vera soluzione.

Ci sono addensanti a carattere più decisamente lipofilo (cera, cere microcristalline, alcuni eteri di cellulosa) ed altri più marcatamente idrofili (la maggior parte degli esteri di cellulosa, i Carbopol).

Gli addensanti e i supportanti

Definiamo come addensanti certe sostanze macromolecolari che hanno la caratteristica di disciogliersi in acqua o in solventi organici, formando soluzioni ad altissima viscosità

I supportanti sono:

- *delle dispersioni acquose di materiali lipofili (come la pappina) o*
- *dei solidi amorfi a carattere lipofilo (come la cera d'api o le cere microcristalline), o*
- *delle finissime polveri inorganiche (come la silice colloidale o silice micronizzata).*

Quando ad un supportante viene aggiunto un solvente o una soluzione si ha la formazione di un'emulsione oppure semplicemente di un impasto e non di una vera soluzione

Ci sono addensanti a carattere più decisamente lipofilo (cera, cere microcristalline, alcuni eteri di cellulosa) ed altri più marcatamente idrofili (la maggior parte degli eteri di cellulosa, i Carbopol).

Gli eteri di cellulosa.

Sostanze solubili in acqua o in solventi organici, in grado di produrre soluzioni addensate sono tipicamente i derivati alchilati della cellulosa, o eteri della cellulosa, cioè sostanze prodotte artificialmente modificando la struttura della macromolecola naturale.

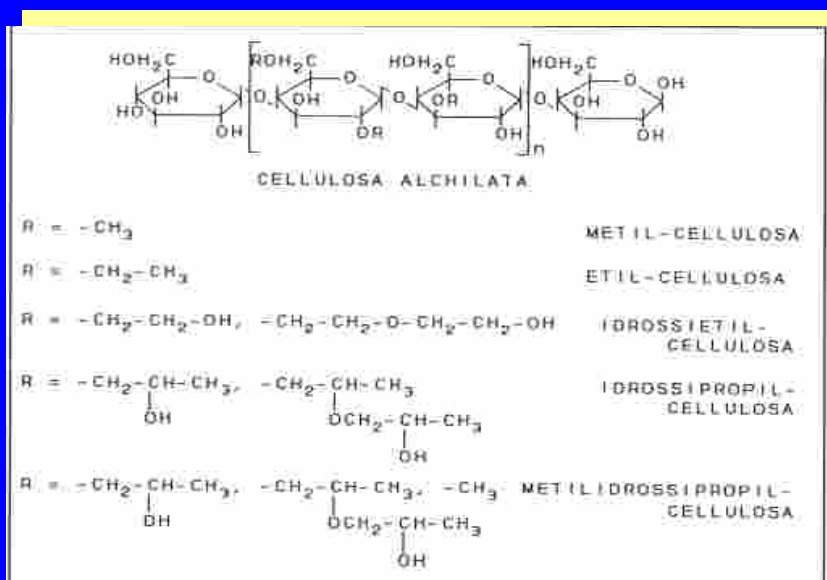
Metil-, etil-, idrossipropil-, idrossipropilmetil-cellulose sono i derivati più frequentemente utilizzati.

Di proposito non includiamo tra queste sostanze la carbossimetilcellulosa, frequentemente utilizzata nel restauro di superfici murali, per la sua natura ionica (mentre tutti i derivati descritti sopra sono non ionici, e questo comporta differenti proprietà, quali ad esempio la stabilità alle condizioni di pH.)

Gli eteri di cellulosa

Derivati alchilati della cellulosa, o eteri della cellulosa, cioè sostanze prodotte artificialmente modificando la struttura della macromolecola naturale.

Metil-, etil-, idrossipropil-, idrossipropilmetil-cellulose sono i derivati più frequentemente utilizzati.



Carbossimetilcellulosa (natura ionica) = diverse proprietà

Il termine “derivati alchilati” si riferisce al fatto che questi derivati sono preparati per alchilazione della cellulosa, solitamente con ossido di etilene, ossido di propilene, cloruro di metile, cloruro di etile: in questa reazione si vanno a modificare gli ossidrili primari -CH₂-OH, e secondari =CH-OH, contenuti sugli anelli di glucosio della cellulosa, sostituendo l'atomo di idrogeno coi radicali alchilici, metile, etile, propile.

Nella figura 8 sono mostrate le strutture idealizzate dei principali eteri della cellulosa.

La percentuale di gruppi ossidrilici che viene alchilata, il cosiddetto grado di alchilazione (anche indicato come DS, Degree of Substitution, o grado di sostituzione), è importante nel determinare le caratteristiche chimico-fisiche dei derivati: in generale, all'aumentare di DS diminuisce il carattere idrofilo della molecola originaria di cellulosa.

Oggi sono commercialmente disponibili diversi tipi dello stesso prodotto, a differente grado di alchilazione, e quindi a differente peso molecolare: questi derivati sono caratterizzati anche da diversa viscosità in soluzione. Gli eteri di cellulosa si presentano in generale come polveri, alcune parzialmente cristalline, di colore dal bianco sporco al giallino, a seconda del grado di purezza.

Le soluzioni acquose dei tipi idrosolubili hanno pH solitamente compreso tra 5 e 8, a seconda dei tipi.

Il termine “derivati alchilati” si riferisce al fatto che questi derivati sono preparati per alchilazione della cellulosa, solitamente con ossido di etilene, ossido di propilene, cloruro di metile, cloruro di etile: in questa reazione si vanno a modificare gli ossidrili primari $-\text{CH}_2\text{-OH}$, e secondari $=\text{CH-OH}$, contenuti sugli anelli di glucosio della cellulosa, sostituendo l'atomo di idrogeno coi radicali alchilici, metile, etile, propile.

La percentuale di gruppi ossidrilici che viene alchilata, è indicato come:

DS (Degree of Substitution) = grado di alchilazione



- *Carattere idrofilo*
- *Viscosità*

Questi derivati possiedono proprietà molto interessanti dal punto di vista applicativo: proprietà superficiali, addensanti e filmogene.

Senza approfondire troppo la trattazione di queste ultime, che non rientrano negli scopi specifici di questo lavoro, ricordiamo solo che

- formano dei film elastici (senza aggiunta di plastificante),
- sono termoplastici,
- sono non appiccicosi,
- sono poco sensibili all'umidità:
- la più frequente applicazione è nel restauro di materiale cartaceo, come adesivi e collanti.

Ai fini dell'applicazione pratica alla pulitura di dipinti sono importanti due loro proprietà e precisamente:

- proprietà superficiali, in quanto gli eteri della cellulosa agiscono da tensioattivi, cioè abbassano la tensione superficiale dell'acqua o del solvente organico a cui sono aggiunte, aumentando così il potere bagnante della soluzione diminuendone il potere penetrante in un corpo poroso o la capacità di risalita capillare;
- proprietà addensanti, in quanto essi modificano la viscosità di soluzioni, emulsioni e dispersioni acquose e organiche.

Proprietà superficiali, addensanti e filmogene

- *formano dei film elastici (senza aggiunta di plastificante),*
- *sono termoplastici,*
- *sono non appiccicosi,*
- *sono poco sensibili all'umidità:*
- *la più frequente applicazione è nel restauro di materiale cartaceo, come adesivi e collanti.*

proprietà superficiali, in quanto gli eteri della cellulosa agiscono da tensioattivi, cioè abbassano la tensione superficiale dell'acqua o del solvente organico a cui sono aggiunte, aumentando così il potere bagnante della soluzione diminuendone il potere penetrante in un corpo poroso o la capacità di risalita capillare;

proprietà addensanti, in quanto essi modificano la viscosità di soluzioni, emulsioni e dispersioni acquose e organiche.

I prodotti principali commerciali sono:

- *Sodio carbossicellulosa (NaCMC, Blanose, Tylose C, Cellulose Gum)*
- *Metilcellulosa (MC, Benecel, Culminal, Tylose MB, Methocel A, Glutofix)*
- *Idrossipropilcellulosa (HPC, Klucel, vari tipi indicati con una lettera; Klucel G è il più comune)*
- *Idrossietilcellulosa (HEC, Natrosol, Tylose H, Cellosize, Culminal)*

Solubilità.

In generale gli eteri della cellulosa sono del tipo metilcellulose, idrossipropilcellulose e idrossipropilmetilcellulose, sono solubili in acqua e nei insolventi organici più polari (alcoli, dimetilsolfossido).

Consideriamo innanzitutto le soluzioni acquose.

In acqua al di sotto dei 40 °C, formano delle soluzioni dense, trasparenti e incolori.

L'idratazione è lenta: il modo migliore per evitare la formazione di grumi è quello di aggiungere, a temperatura ambiente, la polvere all'acqua sotto forte agitazione, in modo che le particelle non abbiano il tempo di rigonfiarsi: quest'aggiunta deve avvenire lentamente ma non troppo, in modo che tutta la polvere sia aggiunta prima che la viscosità della soluzione cominci ad aumentare.

Per riscaldamento si ha inizialmente diminuzione della viscosità; segue per alcuni derivati in genere intorno ai 45-50 °C, la formazione di un gel (il fenomeno detto della gelazione inversa, in quanto avviene per riscaldamento piuttosto che per raffreddamento) e successivamente può accadere che il derivato precipiti dalla soluzione.

Il fenomeno è comunque reversibile, e basta riportare la soluzione a temperatura inferiore ai 40 °C per ottenere nuovamente la soluzione addensata originaria.

La temperatura di precipitazione è però suscettibile a variazioni, ed è influenzata dalla presenza di sali, tensioattivi, solventi organici.

Per quanto riguarda invece la solubilità in solventi organici abbiamo i seguenti casi. Generalmente si ottengono: soluzioni limpide e omogenee in solventi molto polari (alcoli, alcoli eteri, ammine, ammidi, dimetilsolfossido); soluzioni moderatamente granulari e/o opache in solventi polari aprotici (esteri, chetoni, alcuni idrocarburi clorurati) o in alcoli superiori.

Per lo più queste cellulose alchilate sono invece insolubili in solventi apolari o poco polari (idrocarburi alifatici e aromatici, nafta, benzine, olii minerali, alcuni idrocarburi clorurati).

Occorre comunque notare che spesso una soluzione acquosa o in solvente organico polare è in grado di tollerare l'aggiunta anche di quantità rilevanti di un non solvente (come ad esempio toluene).

L'etilcellulosa e i suoi derivati, invece, sono eteri di cellulosa insolubili in acqua. Il loro DS (che indica quanti radicali etossili, $-O-CH_2CH_3$, hanno sostituito i gruppi ossidrilici della cellulosa) influenza alla solubilità in solventi organici: maggiore questo numero e maggiore alla solubilità in solventi a bassa polarità. Etilcellulose con DS 2,4-2,6 si sciolgono completamente in solventi organici tranne idrocarburi alifatici e nafta. Questo addensante è dunque appropriato per addensare solventi come chetoni, esteri, idrocarburi aromatici, che generalmente non sono addensabili con altri eteri di cellulosa.

Solubilità

*metilcellulose,
idrossipropilcellulose
idrossipropilmetilcellulose* } *Solubili in acqua e solventi organici polari*

Solubilità in acqua

- *In acqua al di sotto dei 40 °C, formano delle soluzioni dense, trasparenti e incolori*
- *Idratazione lenta.*
- *per riscaldamento:*
- *diminuzione della viscosità*
- *fenomeno della gelazione inversa*

Solubilità in solventi organici

- *soluzioni limpide e omogenee in solventi molto polari (alcoli, alcoli eteri, ammine, ammidi, dimetilsolfossido);*
- *soluzioni moderatamente granulari e/o opache in solventi polari aprotici (esteri, chetoni, alcuni idrocarburi clorurati) o in alcoli superiori.*
- *insolubili in solventi apolari o poco polari (idrocarburi alifatici e aromatici, nafta, benzine, oli minerali, alcuni idrocarburi clorurati).*
- *l'etilcellulosa forma soluzioni con solventi apolari (in funzione del DS)*

Viscosità.

La viscosità delle soluzioni acquose preparate con diversi tipi di derivati sono differenti: per i tipi a più alto peso molecolare bastano concentrazioni del 2-4% (in peso) per produrre soluzioni molto viscosi, per quelli a più basso peso molecolare occorre arrivare anche oltre il 10%; per l'etilcellulosa simile viscosità si ottengono con concentrazioni un po' più alte, 4-6%. Solitamente, per le applicazioni specifiche del restauro è appropriata una viscosità di circa 4000 cps: una soluzione addensata di tale viscosità ha bassa tendenza allo scorrimento, anche quando applicata in verticale.

Dati precisi riguardo alle proprietà chimico-fisiche e applicative sono disponibili per i singoli prodotti specifici.

Per quanto riguarda la viscosità delle soluzioni in solventi organici (soprattutto solventi molto polari) l'andamento è solitamente lo stesso riscontrato nelle soluzioni acquose.

La capacità addensante in solventi organici può essere minore che in acqua, e tali soluzioni possono risultare meno viscosi di quelle acquose.

Viscosità

La viscosità delle soluzioni acquose

- per i tipi a più alto peso molecolare bastano concentrazioni del 2-4% (in peso) per produrre soluzioni molto viscosi,
- per quelli a più basso peso molecolare occorre arrivare anche oltre il 10%
- Solitamente, per le applicazioni specifiche del restauro è appropriata una viscosità di circa 4000 cps

La viscosità delle soluzioni in solventi organici (soprattutto solventi molto polari) l'andamento è solitamente lo stesso riscontrato nelle soluzioni acquose.

La capacità addensante in solventi organici può essere minore che in acqua, e tali soluzioni possono risultare meno viscosi di quelle acquose

Stabilità.

Gli eteri della cellulosa in soluzione sono instabili in condizioni di elevata acidità o basicità: si può verificare idrolisi delle catene, con conseguente diminuzione della viscosità della soluzione.

È opportuno pertanto rispettare i limiti di pH circa 4-9.

Perossidi e ipocloriti, soprattutto in ambiente alcalino, degradano facilmente questi derivati mentre la luce ultravioletta ha lo stesso effetto nell'arco di diversi mesi.

L'alchilazione rende questi derivati più stabili, rispetto alla cellulosa, a biodeteriogeni quali batteri e muffe che secernono enzimi cellulolitici. In caso di prolungata conservazione in soluzione acquosa occorre comunque adottare tutte le precauzioni per ridurre il biodeterioramento (bassa temperatura, al riparo dalla luce diretta, contenitore ben chiuso, ecc.). Può essere necessario in certe condizioni aggiungere un antifermentativo: i tipi più indicati sono:

Benzoato di sodio, nipagina, sorbati, Sali quaternari di alchilammonio.

Stabilità

Gli eteri della cellulosa in soluzione sono instabili in condizioni di elevata acidità o basicità: si può verificare idrolisi delle catene, con conseguente diminuzione della viscosità della soluzione.

È opportuno pertanto rispettare i limiti di pH circa 4-9.

Fonti di degrado { *Perossidi e ipocloriti*
Luce ultravioletta

Riduzione
Biodeterioramento {
• *alchilazione*
• *bassa temperatura,*
• *no luce diretta,*
• *contenitore ben chiuso*
• *antifermentativo*

(Benzoato di sodio, nipagina, sorbati, Sali quaternari di alchilammonio)

Emulsione stearica (Pappina).

È un utilissimo supportante per soluzioni acquose e certi solventi organici. Se preparata correttamente a pH vicino alla neutralità.

Per questa ragione conviene prepararla da sé: molte preparazioni che si acquistano già pronte hanno infatti carattere basico (vuol dire che si è usato un eccesso di ammoniaca nel prepararle).

I solventi organici che meglio si emulsionano sono quelli più polari: con solventi meno polari ci possono essere problemi di smiscelamento dei componenti.

Oltre ad addensare solventi organici può essere utilizzata per sciogliere sali inorganici idrosolubili (tipicamente ammonio idrogenocarbonato).

Se è stata utilizzata in combinazione con solventi molto polari (alcoli), nella procedura di rimozione/lavaggio, che viene solitamente effettuata solamente con idrocarburi o essenza di petrolio, è consigliabile fare prima un lavaggio con un solvente a polarità intermedia tra quella del solvente addensato e quella dell'idrocarburo di lavaggio.

La sua preparazione è la seguente: fondere 500 g. di cera d'api sbiancata e aggiungerla a 750ml di acqua, mantenuta su bagnomaria bollente. A parte unire 12 ml di soluzione al 30% di ammoniaca a 1,2 g di acido stearico, e aggiungerla alla miscela di acqua e cera tolta dal bagnomaria. Mescolare vigorosamente (meglio con un frullatore elettrico) continuando fino a che la massa è fredda. Conservare in barattolo ben chiuso.

La pappina (emulsione stearica)

Utilissimo supportante per soluzioni acquose e certi solventi organici

I solventi organici che meglio si emulsionano sono quelli più polari: con solventi meno polari ci possono essere problemi di smiscelamento dei componenti

La sua preparazione è la seguente: fondere 500 g. di cera d'api sbiancata e aggiungerla a 750 ml di acqua, mantenuta su bagnomaria bollente. A parte unire 12 ml di soluzione al 30 % di ammoniaca a 1,2 g di acido stearico, e aggiungerla alla miscela di acqua e cera tolta dal bagnomaria. Mescolare vigorosamente (meglio con un frullatore elettrico) continuando fino a che la massa è fredda. Conservare in barattolo ben chiuso.

Da preparare a pH vicino alla neutralità

Altri addensanti: i carbopols.

Un addensante particolarmente utile per soluzioni acquose è l'acido poliacrilico (il prodotto commerciale carbopol).

Dall'acido acrilico, per polimerizzazione si ottiene omopolimero acido poliacrilico, una macromolecola di dimensioni enormi, ad altissimo peso molecolare, 3.000.000-4.000.000 unità.

Questa macromolecola ha forma arrotondata, ma può essere fatta "allungare" in modi diversi.

Quando in forma distesa, manifesta proprietà addensanti nei confronti di soluzioni acquose e di solventi organici, formando gels di altissima viscosità (fino a 50.000 mPas), caratterizzati da fortissima ritenzione di solvente. L'allungamento della macromolecola può essere provocato dal contatto con acqua, e in questo caso è lento, oppure dalla neutralizzazione con una base, e in questo caso avviene rapidamente.

Rispetto gli eteri di cellulosa, il carbopol fornisce viscosità 10-15 volte maggiori a parità di concentrazione: un grammo può addensare 100 ml di soluzione acquosa formando un gel estremamente viscoso, dalla consistenza di una marmellata.

Può essere utile ricorrere a questo addensante quando si vuole drasticamente limitare la diffusione del mezzo acquoso negli strati sottostanti e massimizzare l'azione superficiale.

Il vantaggio di usare minore quantità di addensante è come sempre la minore probabilità di lasciare residuo solido sulla superficie.

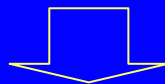
Occorre tenere presente che l'acido poliacrilico è appunto un acido, e se usato come tale, in soluzione acquosa, impartisce ad essa pH acido.

Si può neutralizzare quest'acidità con piccole giunte di ammoniaca o trietanolamina,

Sottolineiamo però il fatto che, essendo l'addensante un prodotto solido non volatile, bisogna assicurarsi di effettuarne una corretta e completa rimozione (solitamente prima a secco, con un tampone di cotone asciutto, e poi con i consueti lavaggi acquosi o a solvente).

È altresì evidente che si cercherà di evitare l'applicazione di soluzioni addensate su zone "a rischio" (craquelure profonda, colore decoeso, zone di sollevamento) dove la permanenza di residui solidi di addensante sarebbe più probabile.

Dunque gli addensanti modificano profondamente le proprietà del liquido di partenza.



Il solvente (o la soluzione):

- *acquista maggiore capacità bagnante, soprattutto su una superficie generalmente idrorepellente come una vernice, olio o cera;*
- *acquista maggiore attività superficiale e diventa meno penetrante;*
- *rallenta la velocità di evaporazione e quindi permane più a lungo;*
- *può essere miscelato entro certi limiti con altri componenti con cui sarebbe invece immiscibile in assenza di addensante.*

È importante una corretta applicazione e una completa e rimozione

Possibili interazioni dei solventi con l'Opera.

Affrontiamo a questo punto un argomento particolarmente importante circa la possibile interazione dei solventi fin qui descritti con certi materiali in certi strati dell'opera: interazione non desiderabile in un'operazione di pulitura, in quanto va ad intaccare una zona, lo strato pittorico, che invece dovrebbe essere preservata il più possibile inalterata dall'operazione di pulitura.

Abbiamo accennato in precedenza al potenziale rischio per l'integrità dell'opera d'arte derivante dall'uso di certi solventi specificando che questo rischio a livello attuale delle conoscenze è particolarmente elevato nel caso di pitture a olio.

Ricordiamo tra i tanti i dettagliati studi a partire da Feller fino a lavori di..... che hanno dimostrato come i solventi organici possano alterare irreversibilmente lo strato di colore di un dipinto ad olio.

Nel caso di altre sostanze filmogene utilizzate come leganti pittorici (colle, caseina, uovo, gomme vegetali) le informazioni disponibili sono sempre state più scarse, ma

fortunatamente sono finalmente iniziati studi sistematici.

Possibili interazioni dei solventi con l'Opera

I solventi organici possano alterare irreversibilmente lo strato di colore di un dipinto ad olio.

Nel caso di altre sostanze filmogene utilizzate come leganti pittorici (colle, caseina, uova, gomme vegetali) le informazioni disponibili sono sempre state scarse, ma fortunatamente sono finalmente iniziati studi sistematici.

La polimerizzazione dell'olio di lino.

Un olio è essenzialmente composto da molecole di trigliceridi (esteri del glicerolo e di acidi carbossilici a catena lunga detti acidi grassi).

Se l'olio è siccativo ad esempio l'olio di lino, questi acidi grassi sono per lo più insaturi (acidi oleico, linoleico e linolenico), caratterizzati cioè dalla presenza di doppi legami tra due atomi di carbonio ($C=C$ - rispettivamente uno, due e tre negli acidi elencati sopra).

I doppi legami impartiscono ai trigliceridi la capacità di reagire con l'ossigeno dell'aria, arrivando a polimerizzare: le catene degli acidi grassi dei singoli trigliceridi si legano tra loro formando una matrice molto più grande e ramificata, che possiamo definire un polimero glicerolestere. Questo meccanismo è rappresentato nella figura 9 per il principale trigliceride dell'olio di lino, la trilinolenina.

Come mostrato, inizialmente l'ossigeno si addiziona agli atomi di carbonio adiacenti ai doppi legami, perché questi atomi sono particolarmente reattivi.

Le specie formate, idroperossidi o perossidi ciclici, si decompongono formando degli ossiradicali.

Queste particolari specie sono ancor più instabili e reattive, per la loro struttura di radicali (contenenti cioè un elettrone spaiato).

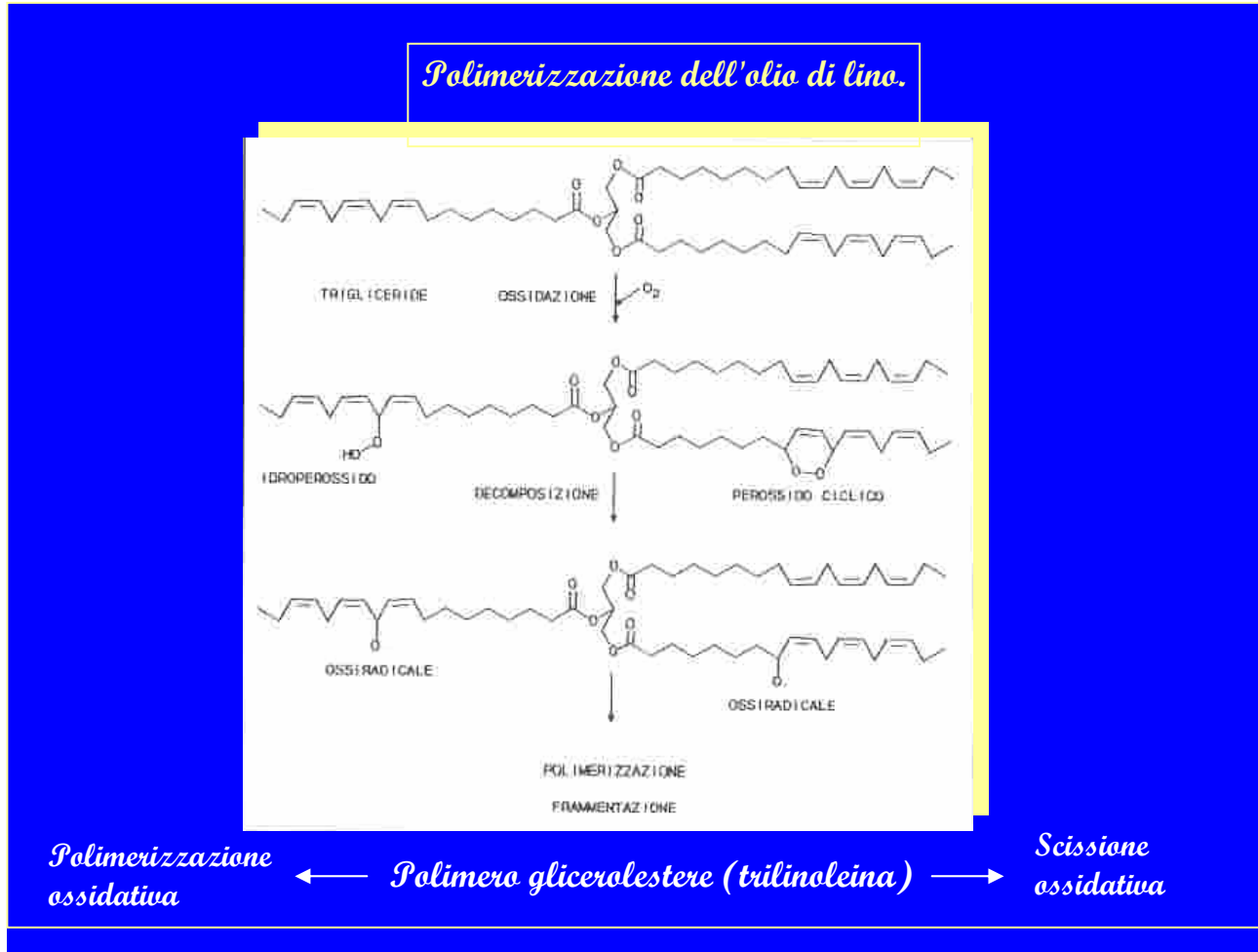
A questo punto la reazione può procedere in due modi:

- o le specie radicaliche si legano ad un'altra catena di acido grasso (dello stesso o di un altro trigliceride);

- oppure frammentano la catena a cui sono legate, formando delle specie ossigenate (acidi mono- e di-carbossilici, aldeidi e alcoli), contenenti per lo più 7-10 atomi di carbonio. Il più abbondante di questi frammenti è l'acido azelaico, un acido C-9 (= a nove atomi di carbonio) contenente due gruppi carbossilici (-COOH).

Il primo processo costituisce la cosiddetta polimerizzazione ossidativa, il secondo invece è un processo che potremmo definire scissione ossidativa delle catene dei trigliceridi.

Generalmente questo processo secondario richiede tempi lunghi, e quindi un prolungato invecchiamento del film di olio.

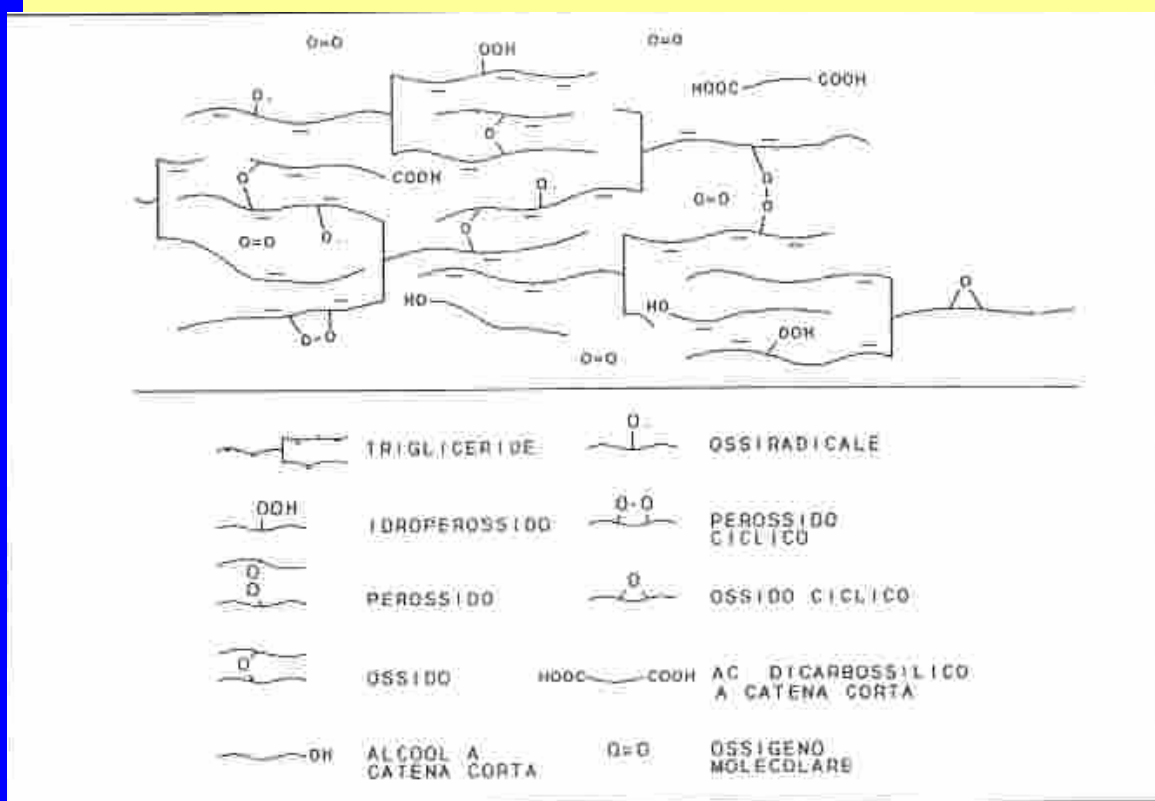


Non tutti i trigliceridi presenti in un olio siccativo sono però insaturi: alcuni (circa il 10-15% per l'olio di lino) infatti contengono acidi grassi saturi (soprattutto palmitico e stearico), privi cioè di doppi legami.

Questi trigliceridi, mancando dei requisiti strutturali per reagire con l'ossigeno, non polimerizzano (o in alcuni casi lo fanno con estrema lentezza) e si tengono pressoché inalterati, come singole molecole, dopo invecchiamento.

La struttura di un film di olio di lino invecchiato è dunque ben diversa dalla struttura iniziale: una rappresentazione schematica del film di olio di lino polimerizzato a cui si dà il nome corrente di linossina, è mostrato nella figura 10, adattata da Feller.

Struttura di un film di linossina



I pigmenti contenuti in una pittura ad olio hanno grande influenza nel determinare il livello di polimerizzazione.

I metalli e, tra parentesi, i pigmenti che li contengono, che accelerano i processi di ossidazione sono nell'ordine:

- rame (azzurrite, malachite, verdigris),
- cobalto (blu di cobalto, blu ceruleo, smalto, verde di cobalto),
- piombo (biacca, giallorino, minio),
- manganese (blu di manganese, violetto di manganese),
- ferro (terre e ocre).

Al contrario, i pigmenti che sembrano ritardare la polimerizzazione dell'olio sono

- il vermiglione (o cinabro, chimicamente sul solfuro di Mercurio) e
- i neri di carbone.

I pigmenti contenuti in una pittura ad olio hanno grande influenza nel determinare il livello di polimerizzazione

I metalli e i pigmenti che li contengono, che accelerano i processi di ossidazione sono nell'ordine:

- rame (azzurrite, malachite, verdigris),
- cobalto (blu di cobalto, blu ceruleo, smalto, verde di cobalto),
- piombo (biacca, giallorino, minio),
- manganese (blu di manganese, violetto di manganese),
- ferro (terre e ocre).

I pigmenti che sembrano ritardare la polimerizzazione dell'olio sono:

- vermiglione (o cinabro, chimicamente sul solfuro di Mercurio)
- neri di carbone.

Azione dei solventi su un film di olio di lino.

Consideriamo dunque il caso dell'applicazione di un solvente organico su uno strato protettivo (vernice) che ricopre uno strato di pittura a legante oleoso. Cioè il tipico caso della pulitura di un dipinto ad olio: scopo dell'applicazione del solvente è proprio quello di sciogliere, e quindi poter assottigliare o rimuovere, il materiale resinoso più o meno ossidato che costituisce la vernice, senza intaccare il sottostante strato di colore a olio.

Indipendentemente dall'abilità o meno a sciogliere il materiale resinoso, il solvente lo penetra nel giro di pochi secondi, arrivando allo stato sottostante, contenente l'olio siccativo.

A questo punto, dunque, vi sono possibili interazione con lo strato.

Riconsideriamo quanto descritto poco sopra.

In un film di olio siccativo in opera, più precisamente nella matrice macromolecolare costituita dal polimero linossina, sono presenti due tipi di prodotti:

- trigliceridi contenenti acidi grassi saturi, che non possono polimerizzare, e
- prodotti derivanti dalla scissione delle catene degli acidi grassi.

I primi, praticamente apolari, sono predominanti in un film giovane; i secondi, polari, in un film di olio invecchiato.

Per semplicità nel seguito del testo faremo riferimento a questi due tipi di composti come "piccole molecole".

Questi composti sono responsabili di fenomeni diversi, nel processo di invecchiamento di

un film di olio siccativo, a seconda che siano soggetti preferenzialmente ad uno dei seguenti meccanismi:

Azione dei solventi su un film di olio di lino

il solvente lo penetra nel giro di pochi secondi, arrivando allo stato sottostante, contenente l'olio siccativo.

In un film di olio siccativo in opera, più precisamente nella matrice macromolecolare costituita dal polimero linossina, sono presenti due tipi di prodotti:

- *trigliceridi contenenti acidi grassi saturi, che non possono polimerizzare, e*
- *prodotti derivanti dalla scissione delle catene degli acidi grassi*

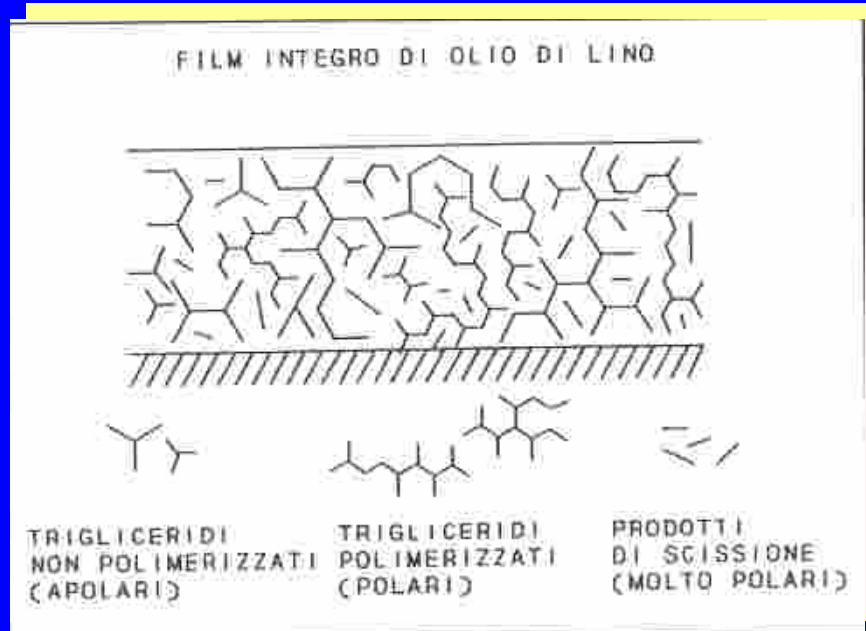
Questi composti sono responsabili di fenomeni diversi, nel processo di invecchiamento di un film di olio siccativo, a seconda che siano soggetti preferenzialmente ad uno dei seguenti meccanismi:

Proprio per la loro dimensione, piccola al confronto della matrice macromolecolare di trigliceridi polimerizzati, queste piccole molecole sono facilmente solubili in solventi organici, e quindi facilmente asportabili.

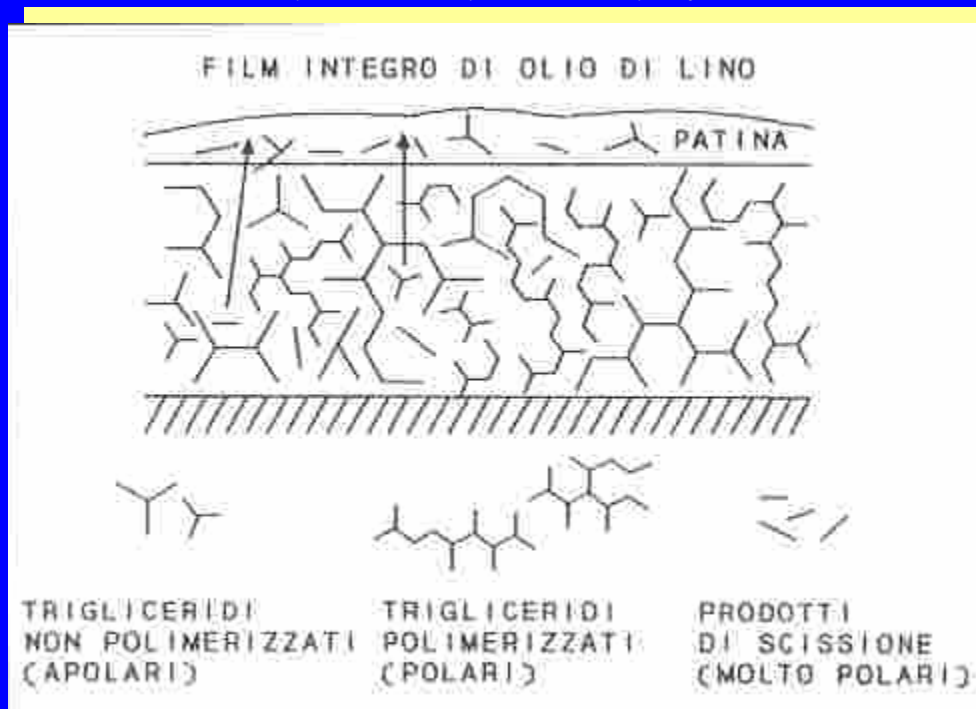
Questo è il fenomeno definito leaching, cioè la solubilizzazione ed estrazione delle piccole molecole (prodotti di scissione ossidativa dei trigliceridi, come l'acido azelaico, degli acidi grassi saturi non polimerizzati, come acido palmitico e acido stearico, o di altri lipidi, come i derivati del colesterolo).

Si comprende dunque come l'azione di un solvente organico sopra un film di olio siccativo possa essere dannosa a qualunque stadio di invecchiamento del film stesso: un solvente organico è comunque in grado di solubilizzare e quindi asportare materiale solubile dal film (dall'interno o dalla superficie) che resterà di conseguenza più rigido e più fragile.

- *permanenza all'interno della matrice macromolecolare composta di trigliceridi polimerizzati che costituiscono il film con azione di plastificanti del film stesso*



- *migrazione, più o meno lentamente, verso la superficie del film di olio, contribuendo così alla formazione delle patine e lasciando il film di olio più arido e fragile*



Si comprende dunque come l'azione di un solvente organico sopra un film di olio siccativo possa essere dannosa a qualunque stadio di invecchiamento del film stesso: un solvente organico è comunque in grado di solubizzare e quindi asportare materiale solubile dal film (dall'interno o dalla superficie) che resterà di conseguenza più rigido e più fragile.

Quello che è diverso, a seconda dell'invecchiamento, è la natura del materiale solubile:

- da un film giovane, particolarmente suscettibile perché la polimerizzazione dei trigliceridi è ancora limitata, un solvente è in grado di asportare questi trigliceridi ancora molto solubili;
- da un film invecchiato, che ha subito estesa polimerizzazione, il solvente è comunque in grado di asportare le piccole molecole che abbiamo discusso sopra.

Diversa a seconda dell'invecchiamento del materiale è la polarità del solvente attivo: un solvente apolare avrà più effetto su trigliceridi non polimerizzati, apolari, mentre un solvente polare sulle piccole molecole, più polari.

Andando a considerare più specificatamente l'azione di un solvente su un film di olio siccativo ancora integro, gli studi condotti hanno messo in evidenza l'esistenza di fasi ben distinte, come rappresentato nella figura.

Leaching

Nella prima fase il solvente diffonde rapidamente all'interno del film di olio, rigonfiandolo prima in superficie e poi, dopo un certo tempo, in tutto lo spessore. La velocità di questa azione dipende ovviamente dal tipo di solvente: solventi che diffondono rapidamente (tipicamente acetone e toluene) sono in grado di rigonfiare il film in tempi molto brevi, dell'ordine di due tre minuti, mentre altri a diffusione più lenta (alcoli) lo fanno più lentamente (8-15 minuti).

A questo punto le piccole molecole sono richiamate verso la superficie del film stesso. Dopo un certo periodo questo fenomeno si interrompe perché non vi sono più materiali solubili, rimovibili da solvente. Il film a questo punto è ancora rigonfiato, e si mantiene in questo stato fino a quando è in contatto con il solvente.

Infine, quando il solvente incomincia ad evaporare, inizia il fenomeno di contrazione del film rigonfiato. Al termine di questo processo il film residuo di olio ha uno spessore considerevolmente minore di quello posseduto in origine.

Dal punto di vista delle caratteristiche fisico-meccaniche, è più rigido, più fragile, e spesso distorto.

Leaching

Fenomeno dovuto proprio per la dimensione, piccola al confronto della matrice macromolecolare di trigliceridi polimerizzati, di queste molecole, che sono facilmente solubili in solventi organici e quindi facilmente asportabili.

Queste piccole molecole sono:

- prodotti di scissione ossidativa dei trigliceridi, come l'acido azelaico,
- prodotti di scissione ossidativa degli acidi grassi saturi non polimerizzati, come acido palmitico e acido stearico, o di altri lipidi, come i derivati del colesterolo.

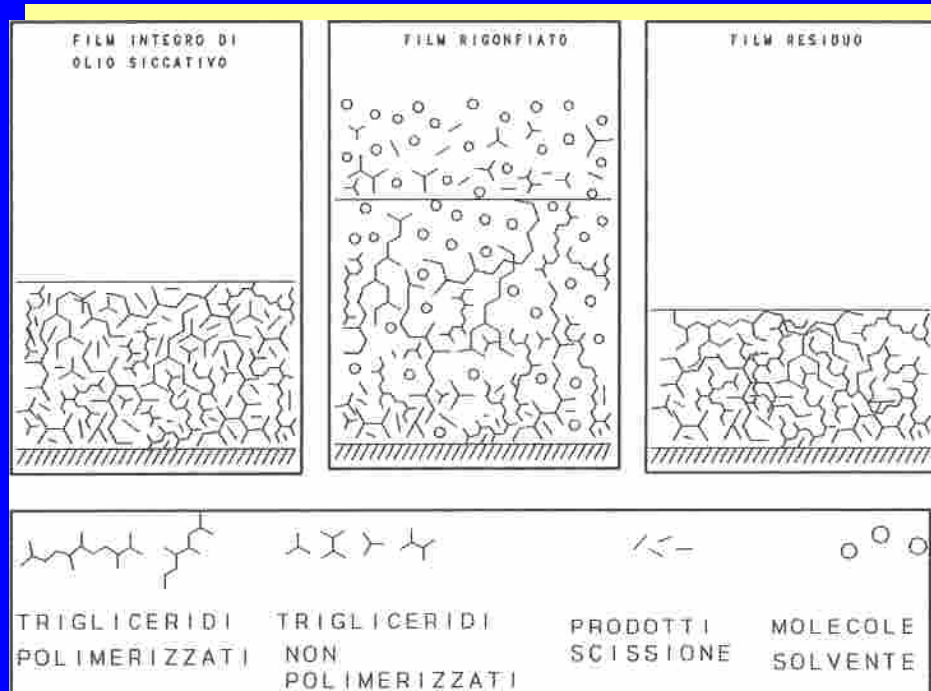
Dunque un solvente organico è comunque in grado di solubizzare e quindi asportare materiale solubile dal film (dall'interno o dalla superficie) che resterà di conseguenza più rigido e più fragile.

Quello che è diverso, a seconda dell'invecchiamento, è la natura del materiale solubile:

- da un film giovane, particolarmente suscettibile perché la polimerizzazione dei trigliceridi è ancora limitata, un solvente è in grado di asportare questi trigliceridi ancora molto solubili;
- da un film invecchiato, che ha subito estesa polimerizzazione, il solvente è comunque in grado di asportare le piccole molecole che abbiamo discusso sopra.

Diversa a seconda dell'invecchiamento del materiale è la polarità del solvente attivo:

- un solvente apolare avrà più effetto su trigliceridi non polimerizzati, apolari, mentre
- un solvente polare sulle piccole molecole, più polari.



Al termine di questo processo il film residuo di olio ha una spessore considerevolmente minore di quello posseduto in origine. Dal punto di vista delle caratteristiche fisico-meccaniche, è più rigido, più fragile, e spesso distorto.

Quando consideriamo uno strato pigmentato di olio, il tipo specifico di pigmento influenza le caratteristiche dello strato:

- i pigmenti ad alto assorbimento di olio, come le terre, producono film più plastici e quindi più sensibili a quest'azione dei solventi.
- D'altro canto, pigmenti quali la biacca, che esercitano una forte azione siccatica sull'olio, e producono film decisamente più rigidi, possono essere meno sensibili all'azione di certi solventi.
- Al contrario i pigmenti che ritardano l'essiccamento dell'olio, come i neri di carbone, possono renderlo più sensibile ad altri tipi di solventi (ad es. i meno polari).

Per questa ragione, ai fini applicativi, è difficile considerare tutta la superficie pittorica come una zona dalle caratteristiche omogenee: si dovrebbero piuttosto considerare le varie campiture cromatiche.

Il restauratore in generale è al corrente di questa disomogeneità e nella pulitura prova la stessa miscela solvente su colori diversi per verificarne il comportamento.

Quando consideriamo uno strato pigmentato di olio, il tipo specifico di pigmento influenza le caratteristiche dello strato:

- *i pigmenti ad alto assorbimento di olio, come le terre, producono film più plastici e quindi più sensibili a questa azione dei solventi.*
- *i pigmenti quali la biacca, che esercitano una forte azione siccativa sull'olio, e producono film decisamente più rigidi, possono essere meno sensibili all'azione di certi solventi.*
- *i pigmenti che ritardano l'essiccamento dell'olio, come i neri di carbone, possono renderlo più sensibile ad altri tipi di solventi (ad es. i meno polari).*

Per questa ragione, ai fini applicativi, è difficile considerare tutta la superficie pittorica come una zona dalle caratteristiche omogenee: si dovrebbero piuttosto considerare le varie campiture cromatiche.

In conclusione l'azione di un solvente organico su uno strato di olio siccativo può comportare eccessivo irrigidimento del film e irreversibile alterazione dello strato del colore.

Considerando che spesso nella pratica quotidiana, l'unico criterio che guida l'azione di pulitura è solo quello visivo, che non è in grado di percepire la rimozione di tali materiali, si comprende bene come l'azione del restauratore possa contribuire a sua insaputa ad indebolire la struttura stessa dell'opera.

Nel caso dell'olio di lino invecchiato si è precisata una zona di rigonfiamento centrata intorno ad un valore di polarità f_d 68 mostrata nella figura 14. (Nota: possono differire da quelli di Teas e Barton).

Azione del solvente organico:

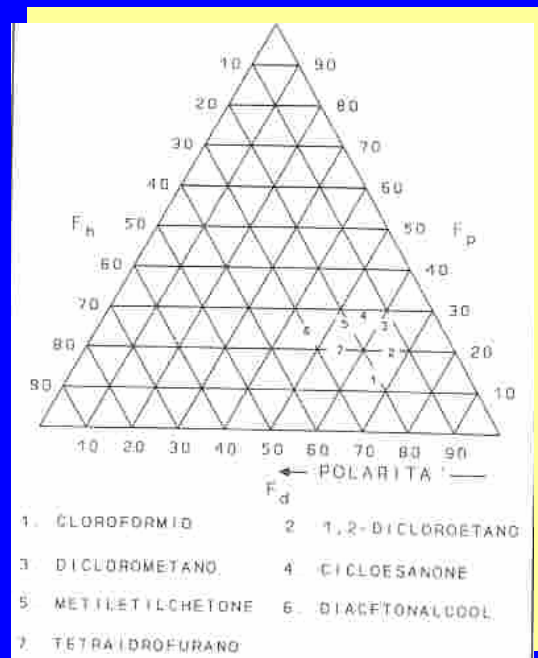
- *irrigidimento film pittorico*
- *alterazione strato di colore*

Nel caso dell'olio di lino invecchiato si è precisata una zona di rigonfiamento centrata intorno ad un valore di polarità Fd 68

Tempo ragionevole di polimerizzazione completa di un film di olio è circa 80-100 anni

Studi su provini invecchiati e film antichi hanno fornito dati paragonabili

L'unico criterio è quello visivo



Quale tempo è ragionevole ipotizzare per una completa polimerizzazione di un film di olio? Oggi si tende a dare un'indicazione di questo tipo: 80-100 anni, in condizioni normali. A parte la difficoltà a definire comunque queste condizioni normali, l'indicazione è accettabile.

Gli studi che abbiamo descritto sopra sono stati effettuati su provini invecchiati artificialmente e poi su dipinti ad olio eseguiti settant'anni prima, verificando che sostanzialmente i dati erano paragonabili.

Su un olio completamente polimerizzato, molto vecchio, la possibile interferenza dei solventi è sicuramente molto ridotta: perché all'interno dello strato probabilmente sono rimaste ben poche molecole mobili, soggetti a leaching e probabilmente perché il dipinto è già andato soggetto ad operazioni di pulitura.

Mancano comunque dati precisi riguardo a casistica reale di lungo invecchiamento in condizioni naturali. C'è solo al momento un'importante studio a cui faremo riferimento più oltre.

In studi più recenti il processo filmogeno per l'olio di lino viene interpretato da un punto di vista un po' diverso, rispetto alla descrizione che abbiamo dato sopra più tradizionalmente accettata.

Come descritto prima

- in un primo stadio i trigliceridi contenenti acido linolenico (tre saturazioni) e acido linoleico (due) si ossidano a formare intermedi reattivi che polimerizzano formando un polimero reticolato di tipo glicerolestere, (schema b) in figura .
-

Questa struttura tridimensionale, definita "la fase stazionaria" è plastificata dalla presenza di una frazione estraibile composta di trigliceridi non ossidati (perché saturi) e trigliceridi solo parzialmente ossidati. Questa frazione viene definita "la fase mobile" ed è quella suscettibile a leaching per effetto dei solventi.

Si postula però che a questo punto il polimero glicerolestere formatosi sia instabile e subisca idrolisi con l'invecchiamento.

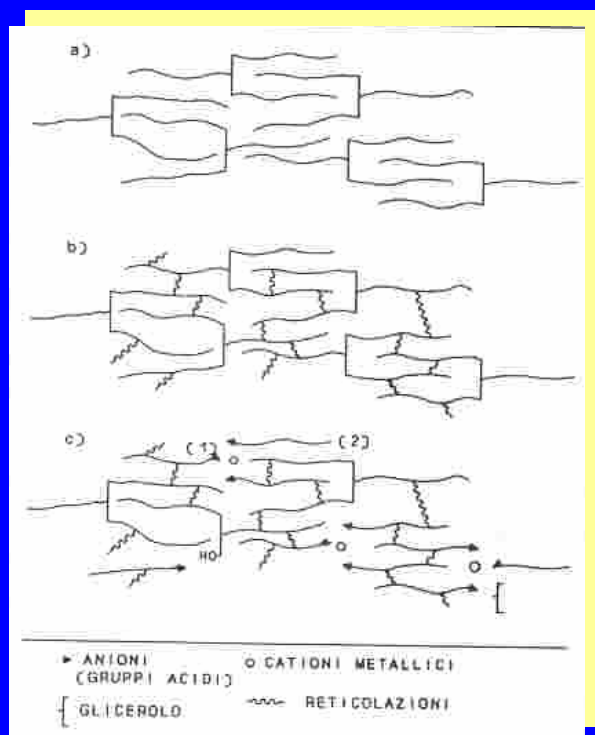
- In uno stadio avanzato, schema c) in figura (e qui sta la differenza con la precedente teoria interpretativa), i legami esterei tra il glicerolo e gli acidi grassi si idrolizzano: i gruppi carbossilici così formati restano ancorati alla matrice polimerica se la loro catena si era reticolata con la matrice (frammenti indicati dal numero 1 in figura), altrimenti si trovano in forma di acidi grassi liberi sganciati dalla matrice polimerica (frammenti indicati dal numero 2).

Si dice così che la matrice polimerica glicerolestere si trasforma in un nuovo polimero di tipo polianionico (quindi acido).

Tutte queste cariche negative di gruppi carbossilici ancorati alla matrice sono compensate dalle cariche positive dei cationi metallici costituenti i pigmenti associati al legante. Questo nuovo materiale formato è rigido. A seguito dell'idrolisi si è formata una nuova fase mobile, costituita da glicerolo, acidi grassi e acidi dicarbossilici, che può migrare verso la superficie. Anche in questo stadio la fase mobile può essere soggetta a leaching da parte dei solventi.

- Nel terzo stadio, o di degrado, dopo lunga esposizione alla luce in presenza di aria e pigmenti contenenti metalli si ha esteso degrado. Lo strato pittorico perde coesione e tende a spolverare. In questo stadio il film è sensibile soprattutto all'azione meccanica.

In studi più recenti il processo filmogeno per l'olio di lino viene interpretato da un punto di vista un po' diverso



i trigliceridi contenenti acido linolenico (tre saturazioni) e acido linoleico (due) si ossidano a formare intermedi reattivi che polimerizzano formando un polimero reticolato di tipo glicerolestere (fase stazionaria, fase mobile)

*i legami esterei tra il glicerolo e gli acidi grassi si idrolizzano. la matrice polimerica glicerolestere si trasforma in un nuovo polimero di tipo polianionico (quindi acido).
Nuova fase mobile*

Possibili interazioni con all'acqua.

Nel caso dell'acqua le cose sono diverse. Anche l'acqua è capace di penetrare un film di olio, e quindi può esercitare azione meccanica di rigonfiamento, ma lo fa più lentamente.

In secondo luogo, non ha potere solvente nei confronti delle piccole molecole che, pur essendo polari, hanno comunque un forte carattere lipofilo, e quindi non è mai in grado di effettuare la rimozione.

Si è dimostrato che un film di olio di lino trattato con acqua non diventa mai più rigido dopo il trattamento. Se il tempo di contatto è estremamente lungo, nell'ordine di ore, si può semmai avere plastificazione eccessiva del film stesso, che diventa ri-plasmabile (questo è, probabilmente, il fenomeno alla base del cosiddetto miglioramento della superficie che si riesce ad ottenere nella foderatura a colla di pasta di dipinti con forti irregolarità superficiali; miglioramento che invece non si riesce ad ottenere con l'utilizzo delle resine sintetiche, che comporta un'apporto di acqua sensibilmente minore, quando addirittura non nullo). Ma nel caso di contatto più breve, tipicamente come quello durante la pulitura, quest'azione è improbabile. Le cose cambiano se si considerano soluzioni acquose alcaline: allora la capacità di leaching è elevata, pari a quella dei solventi organici. Questo non deve sorprendere, perché le piccole molecole sono in gran parte acide, e quando salificate da una base diventano molto più idrosolubili. Il pH di queste soluzioni è di fondamentale importanza: fino al valore 9 quest'interazione è minima, dal 9 in su diventa invece importante. Vogliamo inoltre far notare come dalle curve di evaporazione/ritenzione si possa verificare che l'acqua non è sicuramente un liquido a forte ritenzione: nel giro di 4-5 ore è completamente evaporata dalla superficie (all'incirca lo stesso tempo che impiega l'essenza di petrolio, come si può apprezzare dalle stesse curve!). La paura dell'utilizzo

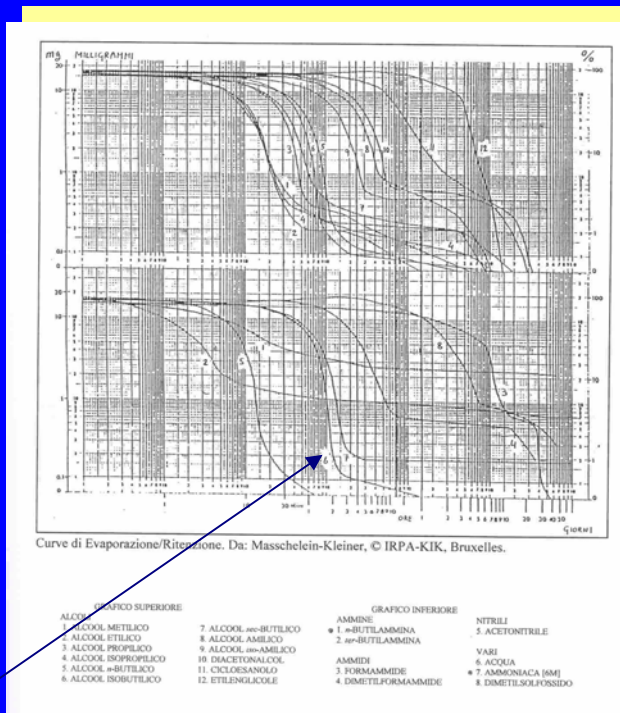
dell'acqua su un dipinto è dunque, in generale, ingiustificata: l'acqua può causare indubbiamente danno, ma in generale siamo in grado di diagnosticare questa possibilità preventivamente, con dei semplici test di umidità.

Ci può essere, in un dipinto, una preparazione che rigonfia in presenza di acqua, oppure una tela che subisce deformazioni. Difficile però che ci sia un rischio di danno latente, all'interno degli strati pittorici, come nel caso dei solventi.

Possibili interazioni con all'acqua

Anche l'acqua è capace di penetrare un film di olio, e quindi può esercitare azione meccanica di rigonfiamento, ma lo fa più lentamente

- *non ha potere solvente nei confronti delle piccole molecole che, pur essendo polari, hanno comunque un forte carattere lipofilo*
- *con un tempo di contatto estremamente lungo, nell'ordine di ore, si può semmai avere plastificazione eccessiva del film*
- *se si considerano soluzioni acquose alcaline: allora la capacità di leaching è elevata, pari a quella dei solventi organici*



Possibili interazioni con acidi e basi.

Nella pratica della pulitura si ricorre ad acidi e basi nei casi difficili: materiali fortemente invecchiati, molto ossidati e magari polimerizzati. Con la sola eccezione del idrossido di ammonio, la convenzionale ammoniacca, che è una base inorganica, tutti gli altri solventi più spesso utilizzati (acido acetico, n-butilammina, piridina, morfolina) sono organici. Possono essere usati come tali, cioè puri, o in soluzione acquosa (sono infatti tutti idrosolubili) o di solventi organici.

Abbiamo già messo in evidenza sopra come l'alcalinità di una soluzione acquosa possa interferire con lo strato pittorico oleoso. Oltre al legante però ci sono altri possibili interferenze anche con altri strati. Più in generale possiamo dire che, lavorando in particolare su una superficie policroma, il valore di pH delle soluzioni acquose utilizzate per interventi di pulitura dovrebbe cadere entro il cosiddetto intervallo di sicurezza, cioè entro i valori 5-9.

Condizioni più acide o più basiche rappresentano infatti un rischio eccessivo per l'integrità strutturale dell'opera. Di qui la necessità di controllare il pH di queste soluzioni.

Condizioni eccessivamente acide o basiche possono infatti alterare svariati materiali con

cui vengono a contatto negli strati più interni dell'opera. Ricordiamo infatti che le ammine sono i solventi organici a più alta capacità di penetrazione, e sono altresì caratterizzati da elevatissima ritenzione. Il danno ai materiali costitutivi può essere, in primo luogo, nei confronti di pigmenti, come chiariremo più oltre.

In particolare facciamo riferimento ad un importante lavoro che discuteremo più in dettaglio in seguito: uno studio comparativo sull'uso di sostanze alcaline per la pulitura, che ha dimostrato come, dopo la rimozione di una vernice (mastice, invecchiata artificialmente) con una base a pH superiore a 10, lo strato oleoso sottostante (olio di lino, bianco di titanio e calcio carbonato) presentasse marcati segni di erosione. Questo degrado era meno marcato a pH 9, e quasi inesistente a pH 8. Lavorando con soluzioni addensate (eteri di cellulosa e soprattutto pappina) questo degrado era molto più contenuto, perché le soluzioni erano efficaci già a pH 9.

Nel caso di acidi, a un pH al disotto del 5 si può avere, ad esempio, solubilizzazione sia del gesso che del materiale proteico di una colla animale, con un rischio di solubilizzazione di una preparazione.

Possibili interazioni con acidi e basi

Nei casi difficili: materiali fortemente invecchiati, molto ossidati e magari polimerizzati

- *idrossido di ammonio*
- *acido acetico*
- *n-butilammina*
- *piridina*
- *morfolina*

il valore di pH delle soluzioni acquose utilizzate per interventi di pulitura dovrebbe cadere entro il cosiddetto intervallo di sicurezza, cioè entro i valori 5-9. Condizioni più acide o più basiche rappresentano infatti un rischio eccessivo per l'integrità strutturale dell'opera

Altri leganti.

Come detto in precedenza, a confronto con il legante oleoso ci sono sorprendentemente pochissime informazioni bibliografiche sui leganti a tempera. Di conseguenza si possono fare solo alcune ragionevoli considerazioni.

Le gomme vegetali.

Sono dei carboidrati, più precisamente dei polisaccaridi, biopolimeri di composti di monosaccaridi, o zuccheri semplici, tra cui principalmente: glucosio, mannosio, arabinosio, ramnosio, xilosio, galattosio.

Sappiamo che le alterazioni che questi materiali subiscono nel tempo sono legate a fenomeni di ossidazione e hanno come risultato un aumento di polarità e di acidità del materiale (dovuti alla trasformazione dei gruppi alcolici primari, $-\text{CH}_2\text{-OH}$ in gruppi carbossilici $-\text{COOH}$, acidi) e un'alterazione ottico-cromatica (dovuta alla trasformazione dei gruppi alcolici secondari, $=\text{CH-OH}$ in gruppi cromofori di natura chetonica, $=\text{C=O}$). Sappiamo anche che queste alterazioni vanno a modificare i legami a idrogeno originariamente esistenti tra le varie catene di polimero, e producono generalmente un irrigidimento del materiale.

Queste alterazioni però non sono così gravi da influire sulla solubilità del materiale, che si mantiene idrosolubile anche dopo lungo tempo in opera. Non a caso infatti l'acquerello o la tempera (i tradizionali designer gouaches, a legante gomma arabica) sono ormai universalmente utilizzati per il ritocco estetico, proprio in considerazione della loro buona reversibilità.

Per l'integrità di questi materiali le soluzioni acquose rappresentano probabilmente un rischio maggiore che non i solventi organici, proprio perché l'acqua è in grado di esercitare potere solvente.

Mancano comunque, studi sistematici sull'interazione di questi materiali con i solventi.

Non è da escludere che quelli più polari possano avere un parziale effetto su leganti polisaccaridici invecchiati.

Sono materiali facilmente soggetti a biodeterioramento, in quanto fortemente idrofili.

L'azione di microrganismi è sempre di tipo idrolitico: frammenta cioè le catene polimeriche producendo frammenti più corti.

Il materiale viene così a perdere le proprietà meccaniche che ne garantivano il potere legante.

Sappiamo infine che c'è in tutte le gomme vegetali anche una certa componente proteica, che come vedremo ora può avere delle interazioni con le catene polisaccaridiche.

Non sappiamo invece nulla al riguardo delle interazioni che si possono verificare tra i polisaccaridi e i metalli costituenti certi pigmenti.

Altri leganti

Le gomme vegetali

~~Sono dei carboidrati,~~ più precisamente dei polisaccaridi, polimeri di composti di monosaccaridi, o zuccheri semplici, tra cui principalmente: glucosio, mannosio, arabinosio, ramnosio, xilosio, galattosio

• Fenomeni di ossidazione hanno come risultato:

• Si possono verificare interazioni tra i polisaccaridi e:

• Hanno una buona reversibilità.

• Sono materiali facilmente soggetti a biodeterioramento, perchè idrofili

• aumento di polarità

• aumento acidità del materiale (dovuti alla trasformazione dei gruppi alcolici primari, $-\text{CH}_2\text{-OH}$ in gruppi carbossilici $-\text{COOH}$, acidi)

• alterazione ottico-cromatica (dovuta alla trasformazione dei gruppi alcolici secondari, $=\text{CH-OH}$ in gruppi cromofori di natura chetonica, $=\text{C=O}$).

• si modificano i legami a idrogeno originariamente esistenti tra le varie catene di polimero, e si produce generalmente un brügidi in linto stöluventi av il pigmenti.

• una certa componente proteica

Le colle animali

Per questi materiali sono disponibili un po' più di informazioni, rispetto ai polisaccaridi.

Le colle sono chimicamente delle proteine, biopolimeri composti di amminoacidi.

Più precisamente sono proteine di struttura fibrosa: il collagene è la principale.

Sono idrosolubili a caldo al momento dell'applicazione, ma una volta in opera subiscono processi di denaturazione (alterazione della loro complessa struttura tridimensionale) che hanno come risultato una diminuzione della solubilità, fino ad arrivare ad essere completamente insolubili in acqua.

Sui materiali proteici puri l'ossidazione non gioca un ruolo particolarmente importante; per quelli in combinazione con altre sostanze, particolarmente a carattere lipidico, il quadro invece cambia completamente, come descriveremo nel caso della tempera all'uovo.

È noto che certi metalli trivalenti come alluminio possono agire da reticolanti nei confronti di proteine, causando un esteso cross-linking e conseguente irrigidimento e insolubilizzazione del materiale.

Certi pigmenti contenuti in strati a legante proteico possono dunque esercitare un simile effetto, rendendo di fatto lo strato pittorico meno sensibile all'azione del mezzo acquoso.

Possiamo sicuramente dire che anche le proteine, come i polisaccaridi, sono più suscettibili (in termini di solubilità) alle soluzioni acquose che non ai solventi organici, fatta eccezione per quelli ad alta polarità; i leganti proteici però sono più influenzati, in questa loro suscettibilità, dal grado di invecchiamento e dall'eventuale presenza di altri materiali con cui possono interagire.

Anche in questo caso non sono ancora disponibili informazioni derivate da studi sistematici sull'interazione tra i solventi organici, in particolare quelli più polari e i materiali proteici invecchiati.

Le colle animali

- *Le colle sono chimicamente delle proteine, polimeri composti di amminoacidi. Più precisamente sono proteine di struttura fibrosa: il collagene è la principale.*
- *idrosolubili a caldo al momento dell'applicazione*
- *processi di denaturazione = diminuzione della solubilità*
- *l'ossidazione non gioca un ruolo particolarmente importante (tranne che in presenza di lipidi)*
 - *cross-linking con certi metalli trivalenti come alluminio*
- *più suscettibili (in termini di solubilità) alle soluzioni acquose che non ai solventi organici, fatta eccezione per quelli ad alta polarità*

L'uovo.

Vista l'importanza di questo legante pittorico, soprattutto nel nostro paese, sarebbe utile avere più informazioni disponibili. Si sta finalmente rimediando a questo, e incominciano a comparire studi che, seppur preliminari, hanno carattere sistematico.

Dispiace constatare ancora una volta che purtroppo anche questi studi parlano inglese.

L'uovo è una complessa miscela di materiali diversi: proteine, lipidi, carboidrati e i sostanze inorganiche.

Senza addentrarci in una dettagliata analisi, che si può trovare in altre fonti bibliografiche, mettiamo in evidenza solo la composizione generale. L'albumine è una soluzione acquosa molto diluita di proteine (principalmente l'ovalbumina), più una piccola parte di carboidrati. Sappiamo che questo materiale, una volta applicato, diventa estremamente insolubile.

Il tuorlo, il vero legante della tempera all'uovo, è invece composto principalmente di lipidi, secondariamente di proteine.

Seguono piccole quantità di carboidrati e sostanze inorganiche.

Possiamo, in prima approssimazione, pensare il tuorlo come un'emulsione di lipidi in una fase acquosa in cui sono sciolte proteine; queste sono a loro volta associate a dei lipidi contenenti fosforo, i cosiddetti fosfolipidi.

I principali lipidi sono comunque i trigliceridi, gli stessi costituenti degli oli siccativi.

In questo caso però i trigliceridi contengono acidi grassi meno insaturi rispetto a quelli degli oli: in ordine di abbondanza, acido oleico (una insaturazione), acido palmitico (nessuna), acido linoleico (2), acido stearico (nessuna), al confronto di acido linolenico (3). Sicuramente materiali meno siccativi rispetto ad un olio, però comunque presenti e

suscettibili alle stesse reazioni di polimerizzazione ossidativa responsabili della formazione del film per l'olio di lino.

Una fondamentale differenza con l'olio è che il tuorlo contiene un materiale polimerico (le proteine) già al momento dell'applicazione.

Forse per questo si tende a considerare l'uovo più come un materiale proteico: questo è però non corretto, perché una volta in opera e invecchiato questo legante diventa così resistente proprio perché ha questa importante componente lipidica che può polimerizzare. Generalmente si tende a dire che una tempera all'uovo invecchiata è un legante molto resistente, e che la sua suscettibilità tanto alle soluzioni acquose quanto ai solventi organici è apparentemente bassa.

Il tuorlo d'uovo contiene comunque lipidi (trigliceridi saturi e colesterolo) che hanno di fatto tutte le caratteristiche delle piccole molecole presenti in un film di olio di lino, che abbiamo descritto sopra.

È verosimile, anche in questo caso ipotizzarne una funzione di plastificante del film stesso e di conseguenza ipotizzare un danno strutturale qualora vengano rimosse dall'azione di solventi utilizzati per la pulitura.

Il principale lavoro preliminare esistente, sembra avvalorare quest'ipotesi.

Poco dopo l'applicazione, i lipidi possono essere estratti dal film da vari solventi: alcol, chetoni, idrocarburi aromatici e clorurati.

A seguito di ciò il film subisce una contrazione e mostra alterazioni superficiali. In test di invecchiamento artificiale, si è trovato che alcuni di questi lipidi sono molto mobili, e spontaneamente tendono ad emergere sulla superficie e i più volatili ad evaporare.

L'evaporazione può senz'altro essere un effetto delle condizioni di temperatura adottate nello studio, ma il punto importante resta la migrazione verso la superficie.

Come nel caso dell'olio, ci possono essere le condizioni perché il materiale formi da se invecchiando una patina superficiale all'interfaccia con l'eventuale strato di vernice.

La quantità di lipidi estraibile dai solventi diminuisce considerevolmente con l'invecchiamento.

L'uovo

L'uovo è una complessa miscela di materiali diversi: proteine, lipidi, carboidrati e di sostanze inorganiche

Il tuorlo, il vero legante della tempera all'uovo, è composto principalmente di lipidi, secondariamente di proteine. È un'emulsione di lipidi in una fase acquosa in cui sono sciolte proteine; queste sono a loro volta associate a dei lipidi contenenti fosforo, i cosiddetti fosfolipidi.

I principali lipidi sono comunque i trigliceridi, gli stessi costituenti degli oli siccativi.

- *acido oleico*
- *acido palmitico*
- *acido linoleico*
- *acido stearico*
- *acido linolenico*

L'albumina è una soluzione acquosa molto diluita di proteine (principalmente l'ovalbumina), più una piccola parte di carboidrati.

I lipidi possono essere estratti dal film da vari solventi: alcol, chetoni, idrocarburi aromatici e clorurati

I meccanismi responsabili dell'indurimento del film durante l'invecchiamento sono chiariti solo in parte.

Si postulano tre stadi:

- uno iniziale,
- uno avanzato e
- uno di degrado.
- Nel primo si ha una ridistribuzione dei lipidi e delle proteine a seguito dell'interazione con i pigmenti, e parziale denaturazione delle proteine. L'essiccamento del film avviene secondo due meccanismi: uno fisico (evaporazione del mezzo acquoso, fusione delle goccioline di lipidi, ri-aggregazione delle catene proteiche in un nuovo arrangiamento tridimensionale, possibile interazione con pigmenti) e uno chimico (ossidazione degli acidi grassi nei trigliceridi insaturi con formazione di intermedi reattivi che possono provocare modificazioni sulla struttura delle proteine).
- Nello stadio avanzato, si ha formazione di una larga matrice polimerica di natura poliammidica, reticolata con i prodotti derivati dall'ossidazione dei lipidi. Si sono persi quasi tutti i gruppi basici (amminici, $-NH_2$) delle catene laterali delle proteine, e il polimero ha carattere anionico (acido) ed è stabilizzato dall'interazione con i cationi metallici (i pigmenti).
- Nello stadio finale, di degrado, l'ossidazione del polimero catalizzata dalla luce e dalle particelle metalliche si è spinta così avanti da degradarlo completamente,

causando la perdita di potere legante.

Su campioni di pittura a tempera all'uovo con diversi pigmenti (biacca, vermiglione, verdigris, azzurrite) invecchiati artificialmente, si è verificata la resistenza a solventi organici di varia polarità (White spirits, xilene, etanolo e isopropanolo, acetone, diclorometano) e all'acqua.

Si è trovato che gli idrocarburi, il diclorometano e l'acetone causano il fenomeno di leaching dei componenti lipidici su un film giovane; l'acqua invece no pur causando rigonfiamento del film.

L'estrazione di questi componenti è accompagnata da un danno al film stesso.

Strati contenenti azzurrite e vermiglione si dimostrano più resistenti all'azione dei solventi: si pensa dunque che i metalli di rame e mercurio siano in grado di accelerare il cross-linking delle proteine del tuorlo.

I meccanismi dell'indurimento

Si postulano tre stadi:

- *stadio iniziale:*
- *ridistribuzione dei lipidi e delle proteine a seguito dell'interazione con i pigmenti*
- *parziale denaturazione delle proteine*
- *essiccamento: - meccanismo fisico (evaporazione del mezzo acquoso, fusione delle goccioline di lipidi, ri-aggregazione delle catene proteiche in un nuovo arrangiamento tridimensionale, possibile interazione con pigmenti)
- meccanismo chimico (ossidazione degli acidi grassi nei trigliceridi insaturi con formazione di intermedi reattivi che possono provocare modificazioni sulla struttura delle proteine).*
- *stadio avanzato:*
- *si forma di una larga matrice polimerica di natura poliammidica, reticolata con i prodotti derivati dall'ossidazione dei lipidi.*
- *stadio di degrado:*
- *l'ossidazione del polimero catalizzata dalla luce e dalle particelle metalliche si è spinta così avanti da degradarlo completamente, causando la perdita di potere legante*

Considerazioni

In un articolo di recentissima pubblicazione gli autori indirizzano il problema dell'interazione di solventi organici con il legante dello strato pittorico durante l'operazione di pulitura (rimozione della vernice resinosa), prendendo in considerazione, finalmente!, non provini invecchiati artificialmente, ma dipinti reali.

La casistica si compone di 12 dipinti, che vanno dal 1500 circa al 1886, a legante oleoso, olio-resinoso, e in un caso tempera all'uovo.

Purtroppo, la casistica di solventi utilizzati è molto ristretta: si sono considerati solamente 2-propanone (acetone) e 2 propanolo (alcol isopropilico), da soli e in miscele con white spirits.

Questo lavoro, infatti, sembra mettere in evidenza una drammatica differenza tra il comportamento di un dipinto reale, invecchiato naturalmente in centinaia di anni, e i campioni simulati, sottoposti ad invecchiamento artificiale accelerato.

I due solventi provati non sembrano causare nessun effetto di leaching sui dipinti ad olio, anche quello più recente, della fine del secolo scorso, e sull'unico dipinto a tempera all'uovo.

Indubbiamente, in base agli studi precedentemente sviluppati da Feller e da tanti altri, ci si aspettava questo fenomeno di interazione anche nei casi reali, seppure in maniera ridotta.

L'autorevolezza degli autori è tale da non lasciare comunque dubbio sul lavoro svolto.

L'unica obiezione, come detto sopra, riguarda la scelta dei solventi: raramente infatti, almeno nella pratica del restauro in questo paese, si riesce ad agire sulla vernice (o comunque sullo strato protettivo superficiale, qualunque esso sia) di un dipinto antico utilizzando semplicemente acetone o alcol isopropilico.

Se così fosse, realmente, non ci sarebbe stato bisogno in primo luogo di formulare alternative meno tossiche e più sicure per l'opera!

Comunque sia, si auspica che altri studi seguano. Se questi risultati saranno confermati anche per altri solventi, si dovrà in effetti concludere che l'uso di solventi organici neutri su dipinti ad olio e a tempera all'uovo, vecchi di almeno cent'anni, è privo di rischio per l'integrità strutturale dell'opera.

I pigmenti.

Concludiamo questa parte con alcune considerazioni sui pigmenti.

Una dettagliata considerazione della natura chimica e delle caratteristiche dei vari pigmenti richiederebbe troppo spazio.

Ci limitiamo pertanto a considerare in generale certe possibili interazioni tra pigmenti e materiali usati per la pulitura rimandando il lettore interessato ad altre fonti bibliografiche.

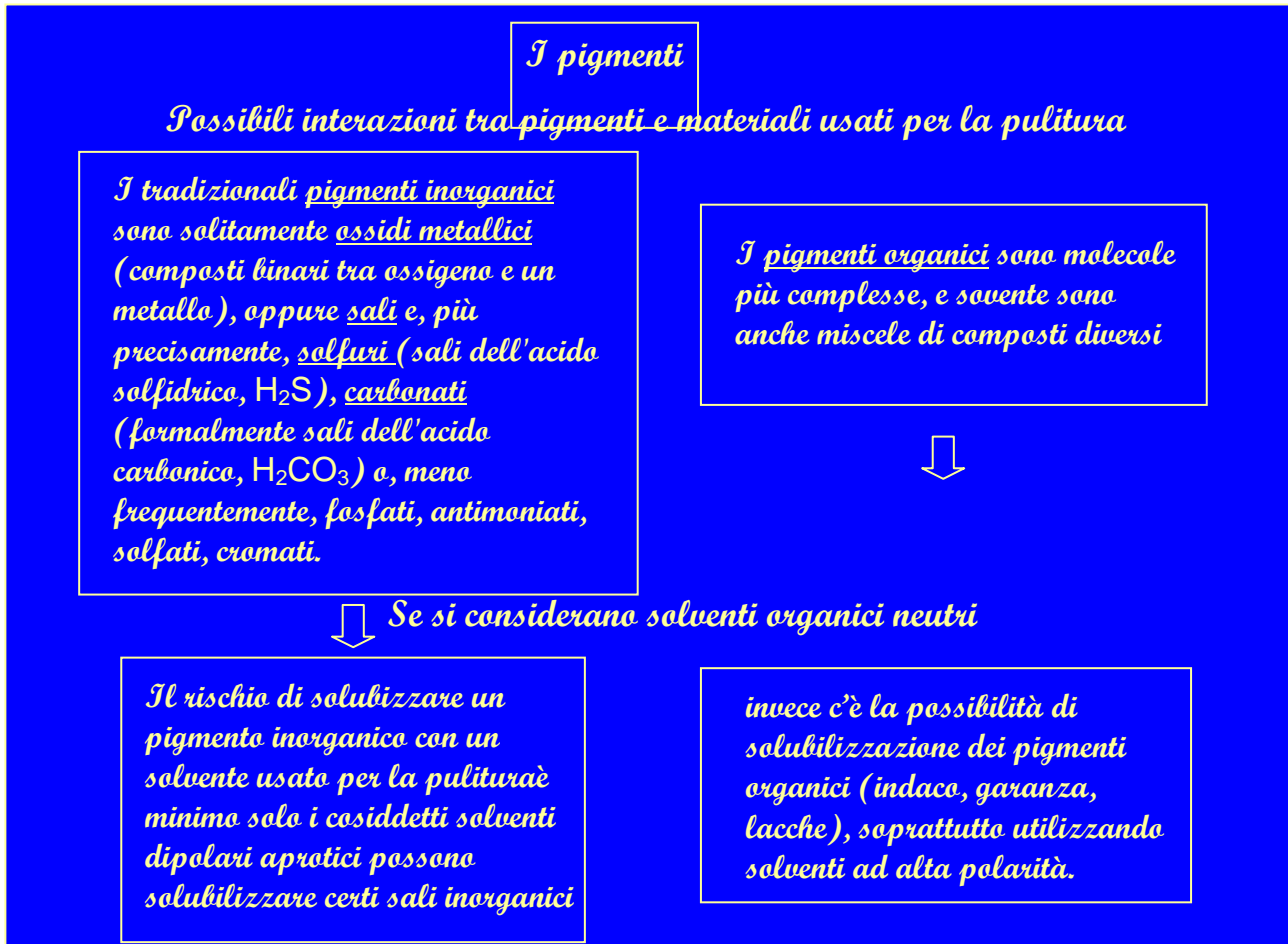
I tradizionali pigmenti inorganici sono solitamente ossidi metallici (composti binari tra ossigeno e un metallo), oppure sali e, più precisamente, solfuri (sali dell'acido solfidrico, H_2S), carbonati (formalmente sali dell'acido carbonico, H_2CO_3) o, meno frequentemente, fosfati, antimonati, solfati, cromati.

I pigmenti organici sono molecole più complesse, e sovente sono anche miscele di composti diversi.

In generale possiamo fare le seguenti affermazioni. Il rischio di solubizzare un pigmento inorganico con un solvente usato per la pulitura, se si considerano solventi organici neutri (cioè non acidi e non basici) è minimo: praticamente solo i cosiddetti solventi dipolari aprotici possono solubilizzare certi sali inorganici. Chiaramente, un solvente che sciogla il legante dentro cui il pigmento si trova disperso avrà come effetto quello di rimuovere anche il pigmento, ma si tratta di decoesione e non di solubilizzazione diretta.

Più realisticamente, invece c'è la possibilità di solubilizzazione dei pigmenti organici (indaco, garanza, lacche), soprattutto utilizzando solventi ad alta polarità. Tra questi dobbiamo includere anche i cosiddetti resinati di rame, e quelle lacche formatesi col tempo dall'interazione tra un pigmento a base di rame e una vernice di una certa acidità.

In più, e questi sono di difficile previsione, tutti quei casi che abbiamo citato sopra, in cui il metallo di un pigmento interagisce formando legami elettrostatici con un legante invecchiato.



Anche l'acqua rappresenta un grosso rischio di solubilizzazione di pigmenti inorganici in quanto, secondo la stessa definizione di pigmento, questi sali sono solubili in acqua.

Il vero fattore di rischio è dunque rappresentato da acidi e basi. Approfondiamo questo discorso.

In generale, ogni sale deriva dalla reazione di neutralizzazione di una base (solitamente un idrossido) e di un acido (ossigenato, come l'acido carbonico, o binario, non contenente ossigeno, come l'acido solfidrico).

Il sale risulta comunque costituito da due componenti: uno ione positivo (catione) metallico, e uno ione negativo (anione):

(catione metallico) (anione)

Il catione metallico è la specie derivante dalla base (l'idrossido) e l'anione è il cosiddetto

radicale acido, cioè la specie derivante dall'acido. Il nome di un sale tiene conto di questi componenti: sodio solfuro, ad es. è il sale formato da sodio idrossido (la base) e acido solfidrico (l'acido, il cui radicale prendere appunto il nome di solfuro).

La stabilità di un sale nei confronti di acidi e basi può essere predetta considerando le caratteristiche stesse del sale.

Ogni acido e ogni base possono essere classificati forti (completamente dissociati in soluzione acquosa) o deboli (debolmente dissociati in soluzione acquosa).

Un principio fondamentale della chimica, il cosiddetto spostamento reciproco degli acidi e delle basi, afferma che un acido forte è in grado di spostare un acido debole dai suoi sali.

Analogamente, una base forte è in grado di spostare una base debole dai suoi sali.

Come interpretare praticamente questo principio?

Consideriamo ad esempio il sale sodio cloruro, NaCl, formato da una base forte (sodio idrossido) e un acido forte (acido cloridrico).

Siccome entrambi i componenti sono forti, questo sale è stabile anche quando in contatto con un acido forte (ad esempio l'acido solforico) o una base forte (ad es. potassio idrossido).

Detto in altre parole, acidi e basi forti sono in grado di spostare la parte acida o la parte basica del sale perché sono anch'essi forti.

Se invece consideriamo il sale sodio carbonato, Na_2CO_3 , vediamo che esso è costituito da una base forte (sodio idrossido) e un acido debole (acido carbonico).

Questo sale dunque sarà stabile all'azione di basi forti (non può avvenire spostamento) ma instabile all'azione degli acidi forti.

L'acido cloridrico ad es. in quanto acido forte, sarà in grado di spostare la parte acida debole del sale (lo ione carbonato): se il sodio carbonato viene a contatto con acido cloridrico si forma infatti sodio cloruro e lo ione carbonato viene spostato dal sale (precisamente si libera in forma di effervescenza, cioè anidride carbonica, CO_2 , gassosa).

Infine, se considerassimo un terzo sale, ammonio carbonato, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ costituito da una base debole (ammonio idrossido) e da un acido debole (acido carbonico), questo sale risulterebbe instabile sia agli acidi forti che alle basi forti (in quanto entrambe le componenti acida e basica del sale sono deboli).

In generale allora possiamo dire che essendo l'acido carbonico e l'acido solfidrico, acidi deboli:

- tutti carbonati sono più o meno instabili all'azione degli acidi forti (trattati con un acido forte si decompongono liberando CO₂, cioè con effervescenza);*
- tutti i solfuri sono più o meno sensibili all'azione degli acidi forti (trattati con acido forte si decompongono liberando acido solfidrico, H₂S, dà forte odore di uova marce).*
- Biacca (carbonato basico di piombo), azzurrite e malachite (carbonati basici di rame) sono classici esempi di carbonati che vengono decomposti dagli acidi.*
- Oltremare naturale (o lapislazzuli, un silico alluminato di sodio contenente solfuro) è il tipico esempio di solfuro decomposto dal contatto con gli acidi.*

Si tratta quindi di interpretare forte e debole non è in senso assoluto, ma relativamente, come "più forti di....." o "più debole di.....".

In generale allora possiamo dire che essendo l'acido carbonico e l'acido solfidrico, acidi deboli:

- tutti carbonati sono più o meno instabili all'azione degli acidi forti (trattati con un acido forte si decompongono liberando CO₂, cioè con effervescenza);
- tutti i solfuri sono più o meno sensibili all'azione degli acidi forti (trattati con acido forte si decompongono liberando acido solfidrico, H₂S, dà forte odore di uova marce).

Biacca (carbonato basico di piombo), azzurrite e malachite (carbonati basici di rame) sono classici esempi di carbonati che vengono decomposti dagli acidi. Oltremare naturale (o lapislazzuli, un silico alluminato di sodio contenente solfuro) è il tipico esempio di solfuro decomposto dal contatto con gli acidi.

Per quanto riguarda la stabilità alle basi forti, tutti i sali contenenti metalli di transizione (ferro, cobalto, cromo, manganese, ecc.) e i metalli di post-transizione (rame, stagno, piombo, mercurio, ecc.) possono essere più o meno sensibili alle basi forti.

La ragione per cui la tavolozza della pittura a buon fresco è così limitata è proprio che il legante della malta, il calcio idrossido, è una base molto forte, in grado quindi di spostare basi deboli da sali di piombo, di mercurio, di cromo, ecc., e quindi decomporre pigmenti quali biacca, giallo di piombo, cinabro, ecc..

Ricordiamo che il concetto di debole e forte può essere in realtà quantificato attraverso le costanti di dissociazione degli acidi e delle basi. Senza entrare in questi approfondimenti, diciamo solo che essendo l'acido carbonico e l'acido solfidrico due acidi debolissimi, essi

saranno spostati non solo dagli acidi forti (quali il cloridrico, il solforico, il nitrico) ma anche da acidi relativamente deboli, quali l'acido acetico, che sono comunque più forti del carbonico e del solfidrico. Si tratta quindi di interpretare forte e debole non è in senso assoluto, ma relativamente, come "più forti di....." o "più debole di.....".

I tensioattivi

Il termine surfactant venne coniato del 1950, come contrazione di surface active agent, ad indicare sostanze accomunate da una precisa caratteristica: avere una certa azione di superficie nei confronti del liquido in cui si trovano disciolte.

La traduzione italiana del termine tensioattivo precisa anche meglio questa certa azione: attivo nei confronti della tensione superficiale del liquido. Anche il termine detergente è spesso usato come sinonimo di tensioattivo, perché mette in luce un'altra proprietà che tutte queste sostanze, quando in concentrazione opportuna, possiedono.

La tensione superficiale dei liquidi.

Nei liquidi le molecole sono fortemente associate tra loro, cioè tenute insieme da forze attrattive e intermolecolari: queste forze possono essere più o meno intense a seconda del liquido (per essere più precisi, più intense nel caso di molecole polari in meno nel caso di molecole a polari o poco polari), ma comunque esistono sempre. Quando andiamo a considerare un liquido in un recipiente, abbiamo una situazione diversa a seconda della zona in esame: all'interno della massa liquida oppure sulla superficie.

Nel primo caso, ogni molecola di liquido è circondata da altre molecole dello stesso liquido, in ogni direzione. Ne consegue che queste forze attrattive tra molecole sono uguali in tutte le direzioni. Ad esempio come mostrato una molecola è attratta da un'altra verso il basso, ma c'è un'altra che l'attrae verso l'alto, e così queste forze uguali e contrarie si annullano.

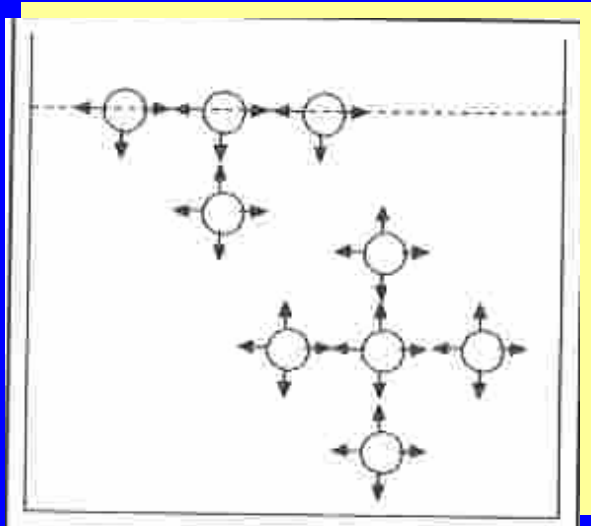
All'interno della massa liquida, dunque queste forze sono isotrope, cioè uguali in tutte le direzioni; sulla superficie invece non lo sono più: per le molecole di liquido che costituiscono il primo strato, le forze dirette verso l'interno non sono più bilanciate da forze in direzione opposta (perché sopra non ci sono altre molecole di liquido ma molecole di aria).

Le forze attrattive sul primo strato di molecola sono diventate anisotrope, cioè non più uguali in tutte le direzioni.

La conseguenza è che sulle molecole del primo strato di fatto si esercita questa forza rivolta verso l'interno della massa liquida. È come dire che la superficie del liquido è sottoposta ad una forza, o tensione, che le attira verso l'interno: questa forza viene appunto definita tensione superficiale del liquido. Il modo in cui un liquido riesce a bagnare una superficie su cui è deposto, è determinato proprio dalla tensione superficiale del liquido stesso. In generale si parla di angolo di contatto con la superficie, ma è forse più semplice descrivere il fenomeno nel modo esemplificato nello schema seguente.

Il termine tensioattivo è stato coniato per indicare una sostanza attiva nei confronti della tensione superficiale del liquido.

tensione superficiale dei liquidi



All'interno della massa liquida le forze sono isotrope



Le forze attrattive sul primo strato di molecola sono diventate anisotrope

Un liquido con tensione superficiale alta, ad esempio l'acqua, deposto su una superficie idrorepellente tende a formare una goccia quasi sferica: diciamo allora che suo potere bagnante è scarso (minima zona di contatto con superficie), mentre la diffusione verticale, o penetrazione sottosuperficiale, è elevata (perché il liquido è concentrato su una piccola zona), nella sua risalita capillare altrettanto forte (secondo la legge di Jurin, infatti l'altezza di risalita capillare è direttamente proporzionale alla tensione superficiale del liquido).

Al contrario, un liquido con bassa tensione superficiale, ad esempio l'alcol etilico, deposto sulla stessa superficie tenderà a formare una goccia più allargata: in questo caso diciamo che il suo potere bagnante è alto (zona più grande di contatto con la superficie), la diffusione verticale è minore (perché liquido disperso su una sua zona più grande), e la sua risalita capillare è bassa.



Nella figura 3 è mostrato il potere bagnante di tre liquidi deposti su una striscia di melinex: acqua, dimetilsolfossido (DMSO) e alcol etilico.

La forma di queste gocce è spiegabile in base alle relative tensioni superficiali, rispettivamente di 72,8 - 45,1, e 22,9 dynes /centimetro.

Sostanze diverse, che hanno in comune la capacità di esplicare questa precisa azione sulla tensione superficiale del liquido a cui sono aggiunte, sono oggi raggruppate nella classe dei cosiddetti tensioattivi.

Vedremo nel seguito le conseguenze di questa proprietà.

Il modo in cui un liquido riesce a bagnare una superficie su cui è deposto, è determinato proprio dalla tensione superficiale del liquido stesso.

	SOLVENTE CON TENS. SUPERFICIALE	
	ALTA	BASSA
		
POTERE BAGNANTE	SCARSO	FORTE
PENETRAZIONE	FORTE	SCARSA
RISALITA CAPILLARE	FORTE	SCARSA

Sostanze che hanno la capacità di esplicare una precisa azione sulla tensione superficiale del liquido a cui sono aggiunte, sono oggi raggruppate nella classe dei cosiddetti tensioattivi



La struttura dei tensioattivi.

Iniziamo cercando di mettere in luce gli aspetti fondamentali della struttura dei tensioattivi, e come certe caratteristiche strutturali siano responsabili del modo d'azione di queste sostanze. Per una trattazione più complessa si rimanda ad altre fonti specializzate.

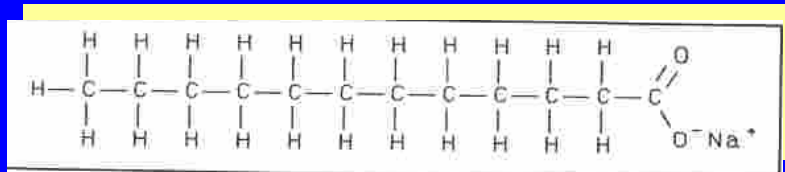
Consideriamo una molecola organica del tipo rappresentato nello schema, comunemente definita acido grasso (acido perché contiene il gruppo-COOH, carbossilico, e grasso perché a catena idrocarburica lunga, con almeno 12 atomi di carbonio).

Essa è composta di due parti aventi caratteristiche nettamente diverse: la catena costituita di soli carbonio e idrogeno, e la testa, di un gruppo carbossilico (-COOH), in cui sono presenti due atomi di ossigeno.

La struttura dei tensioattivi

Vediamo come le caratteristiche strutturali sono responsabili del modo d'azione di queste sostanze

*catena
apolare (cioè
non polare)
idrofoba,
lipofila*



*testa
polare,
idrofila
(oppure
lipofoba).*

Molecola con caratteristiche nettamente diverse

Nella catena sono presenti solo legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno, atomi che hanno simili valori di elettronegatività: 2,5 il primo e 2,1 il secondo.

In parole semplici, la forza con cui il nucleo del carbonio attrae a sé gli elettroni (che sarebbe proprio il significato dell'elettronegatività) è circa uguale a quella con cui il nucleo dell'idrogeno fa altrettanto nei confronti dei suoi elettroni.

Quando questi due atomi si legano, le forze attrattive esercitate da ogni nucleo sugli elettroni coinvolti nel legame sono circa le stesse: elettroni di legame si trovano in posizione simmetrica rispetto ai due nuclei, e non ci sono differenze (o poli) di carica. Legami carbonio-idrogeno sono perciò detti covalenti. A maggior ragione lo sono il legame carbonio-carbonio, in quanto coinvolgono due atomi identici, di uguale elettronegatività.

Ne consegue che tutti i legami presenti in questa parte della molecola (la catena), hanno carattere covalente: con una sola parola diciamo che questa parte di catena apolare (cioè non polare) è quindi idrofoba (nessuna affinità per l'acqua che è invece una molecola decisamente polare) o, con un sinonimo, lipofila (cioè affine ai lipidi, sostanze grasse, oleose o comunque anch'esse apolari).

C-C

$$\epsilon_C = 2,5$$

$$\epsilon_H = 2,1$$

C-H

La forza con cui il nucleo del carbonio attrae a sé gli elettroni (che sarebbe proprio il significato dell'elettronegatività) è circa uguale a quella con cui il nucleo dell'idrogeno fa altrettanto nei confronti dei suoi elettroni.



Quando questi due atomi si legano, le forze attrattive esercitate da ogni nucleo sugli elettroni coinvolti nel legame sono circa le stesse: elettroni di legame si trovano in posizione simmetrica rispetto ai due nuclei, e non ci sono differenze (o poli) di carica

Legame covalente apolare

Nella testa della molecola invece abbiamo atomi di ossigeno che sono molto più elettronegativi (valore di elettronegatività 3,5) del carbonio (valore 2,5) e dell'idrogeno (valore 2,1). In conseguenza di ciò nei legami-CO e più ancora nel legame-OH gli elettroni di legame non sono più in posizione simmetrica tra i due nuclei, ma sono più vicini all'atomo più elettronegativo (quello che attira di più), che ha in entrambi i casi l'ossigeno.

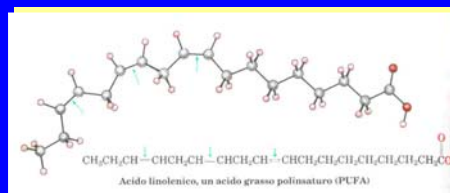
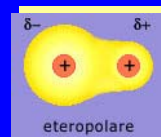
C-O

$$\epsilon_C = 2,5$$

$$\epsilon_H = 2,1$$

$$\epsilon_O = 3,5$$

O-H



Sull'atomo di ossigeno c'è un eccesso di elettroni (cariche negative) e quindi un polo di carica negativa, mentre sull'altro atomo un difetto di elettroni, equivalente ad un polo di carica positiva.

I legami in questa parte della molecola (la testa), sono dunque di tipo polarizzato

La conseguenza è che su quest'atomo c'è un eccesso di elettroni (cariche negative) e quindi un polo di carica negativa, mentre sull'altro atomo un difetto di elettroni, equivalente

ad un polo di carica positiva. I legami in questa parte della molecola (la testa), sono dunque di tipo polarizzato. Ne consegue che la caratteristica di questa parte è: polare, idrofila (oppure lipofoba).

Per una molecola di questo tipo con entrambe queste caratteristiche antitetiche, idrofila e lipofila, è stato coniato il termine anfipatica

In termini di solubilità in acqua della molecola per reazione con una base, ad esempio del sodio idrossido, questo acido può essere trasformato nel suo sale sodico

la differenza di elettronegatività tra ossigeno (valore 3, 5) e sodio (valore 0, 9) è ora così elevata da rendere quel legame ionico

Per descrivere una molecola con entrambe queste caratteristiche antitetiche, idrofila e lipofila, è stato coniato il termine anfipatica, che vorrebbe dire tanto simpatica (nei confronti della acqua) quanto antipatica.

La molecola che abbiamo visto sopra avrebbe già buone possibilità di agire da tensioattivo, ma si può fare di meglio in termini di solubilità in acqua della molecola. Per reazione con una base, ad esempio del sodio idrossido, questo acido può essere trasformato nel suo sale sodico.

Nella testa ora non abbiamo più il gruppo carbossilico (-COOH) ma il gruppo carbossilato (-COONa⁺): la differenza di elettronegatività tra ossigeno (valore 3, 5) e sodio (valore 0, 9) è ora così elevata da rendere quel legame ionico. Il sodio cede un suo elettrone all'ossigeno: il primo si trasforma in ione positivo (o catione), Na⁺, e il secondo in ione negativo (o anione), O⁻.

Questo legame si dissocia, cioè si scinde, quando la molecola del sale si trova in acqua, come mostrato: si liberano i due ioni, il catione sodio, Na⁺, e l'anione carbossilato, R-COO⁻ (dove R indica il radicale organico, cioè la catena di carbonio e idrogeno).

Per quanto riguarda l'anione carbossilato, in esso è ancora più marcata la differenza di caratteristiche tra le due parti costituenti: sulla testa infatti ora risiede non più un semplice polo di carica, ma una vera e propria carica negativa e questo la rende ancora più idrofila (e più idrosolubile) rispetto alla testa dell'acido grasso non salificato.

Questa molecola, il sale sodico dell'acido grasso, è dunque più solubile in acqua rispetto all'acido grasso stesso e con più marcate caratteristiche idrofile. Sciogliendosi in acqua inoltre si dissocia e fornisce una specie (l'anione carbossilato) che agisce come un tensioattivo. Vedremo più oltre che è proprio un tipo comunissimo di tensioattivo, che generalmente viene chiamato sapone.

Tipi di tensioattivi.

Nell'esempio appena considerato, la testa del tensioattivo si poteva dissociare in ambiente acquoso.

Vi sono altri tensioattivi per cui invece questo non è possibile.

Una prima suddivisione di questi composti si basa proprio su questa possibilità.

I tensioattivi vengono detti ionici o non ionici a seconda che, rispettivamente, la loro parte idrofila, la testa appunto, si possa dissociare o no in soluzione acquosa.

Per i tensioattivi che si dissociano, quelli ionici, c'è un'ulteriore differenziazione: a seconda che la carica presente sulla testa sia negativa (come nell'esempio sopra) o positiva sono detti, rispettivamente, anionici o cationici.

Esistono anche tensioattivi definiti anfoteri, che ionizzandosi danno luogo ad entrambe le cariche, negativa e positiva.

Per i tensioattivi che non si dissociano, i non ionici, non si può applicare questa terminologia (sono neutri e non hanno cariche), ma ci sono ulteriori suddivisioni che riguardano il tipo di struttura particolare, e che considereremo più oltre.

Lo schema seguente riassume questa suddivisione.

Cominciamo a considerare più in dettaglio le varie classi di tensioattivi.



Tensioattivi ionici.

Solo quelli che in soluzione acquosa si dissociano dando luogo ad una specie carica, cioè uno ione. Più precisamente una anione (carica negativa), un catione (carica positiva) e o una specie con entrambe le cariche.

Tensioattivi anionici.

In soluzione acquosa, si ionizzano producendo una specie carica negativamente, cioè una anione.

L'atomo più comune che può accomodare una carica negativa è l'ossigeno: tutti questi tensioattivi contengono infatti ossigeno.

Sono generalmente detti saponi. I tipi più comuni, carbossilati, solfonati e solfati, fosfati, sono mostrati a lato, dove M^+ e M^{2+} rappresentano cationi metallici, principalmente gli ioni sodio e potassio.

Ci sono poi tensioattivi anionici costituiti da sali di acidi carbossilici non più a catena lineare, ma ciclica, in forma di anelli, in generale con 20-30 atomi di carbonio. I termini principali di questa classe sono terpeni derivati dalla colofonia (il cui costituente principale è acido abietico, un C-20) e steroidi (i sali dei cosiddetti acidi biliari, con 24 atomi di carbonio: acido colico, acido deossicolico e acido chenodeossicolico). Le strutture corrispondenti sono mostrate sotto.

Tensioattivi ionici

Solo quelli che in soluzione acquosa si dissociano dando luogo ad una specie carica, cioè uno ione

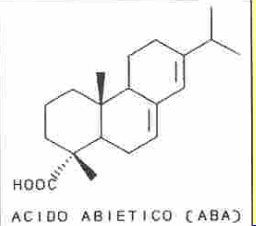
Tensioattivi anionici → Sono generalmente detti saponi

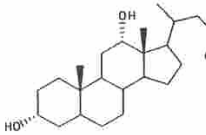
R-C(=O)[O-] M+
 CARBOSSILATI

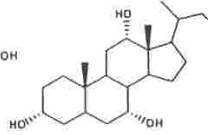
R-S(=O)(=O)[O-] M+
 SOLFONATI

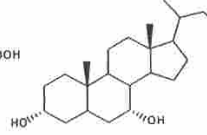
R-O-S(=O)(=O)[O-] M+
 SOLFATI

R-O-P(=O)([O-])[O-] M2+
R-O-P(=O)([O-])O-R
 FOSFATI


 ACIDO ABIETICO (ABA)


 ACIDO DEOSSICOLICO


 ACIDO COLICO


 ACIDO CHENODEOSSICOLICO

Tensioattivi cationici.

Sono ionizzati in soluzione acquosa in forma di ione positivo, cioè di catione. In generale l'atomo su cui è più facile localizzare una carica positiva è l'azoto. Infatti in queste strutture è solitamente presente un atomo di azoto: esso, quando legato con quattro legami, a dar luogo al catione ammonio e (R_4N^+) , dove R è un radicale organico o un semplice atomo di idrogeno).

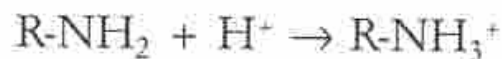
Vi sono innanzitutto delle semplici ammine (primarie, $R-NH_2$, secondarie, R_2-NH , terziarie R_3-N , diammine $H_2N-R-NH_2$, e poliammine con più gruppi $-NH_2$), dove i radicali R sono delle lunghe catene, in genere tra 10 e 20 atomi di carbonio. Queste sostanze, di solito ottenute modificando chimicamente prodotti di origine naturale come i derivati dell'olio di noce di cocco, agiscono da tensioattivi in ambiente acido, in quanto il gruppo amminico ($-NH_2$) reagisce con gli ioni H^+ protonandosi secondo la reazione e formando appunto un ione positivo (catione).

Vi sono poi derivati in cui l'azoto è legato con quattro radicali organici R di cui almeno uno è una catena lunga, da 8-10 atomi di carbonio in su, e che hanno sempre una carica positiva, indipendentemente dal trovarsi o meno in ambiente acido. Questi sono chiamati sali quaternari di alchilammonio.

Un esempio di tale tensioattivo è la lecitina, mostrata a fianco, il tensioattivo contenuto del tuorlo d'uovo. Particolarmente importanti in questa classe sono i cosiddetti sali di Benzalconio, in cui uno dei radicali alchilici è composto da un anello aromatico. In generale hanno la struttura mostrata, in cui X^- è uno ione cloruro (Cl^-) o bromuro (Br^-). Questi derivati possiedono attività biocida.

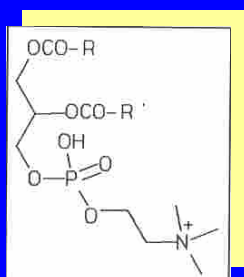
Tensioattivi cationici

Sono ionizzati in soluzione acquosa in forma di ione positivo, cioè di catione



sali quaternari di alchilammonio.

lecitina



sali di Benzalconio



Tensioattivi anfoteri.

In soluzione acquosa si ionizzano producendo una specie con entrambe le cariche, chiaramente localizzate su atomi diversi: di solito quella negativa su un atomo di ossigeno e quella positiva su un atomo di azoto. Non ne tratteremo esplicitamente nel seguito.

Tensioattivi non ionici.

Come il nome sta significare, questi derivati non danno luogo a specie cariche in soluzione acquosa. Sono stati sviluppati proprio per superare certe limitazioni che i tensioattivi ionici possiedono, come vedremo meglio in seguito. Oggi il numero di questi prodotti è enorme, e ci limiteremo a considerare quelli che hanno una potenziale applicazione al nostro settore.

Tensioattivi anfoteri

In soluzione acquosa si ionizzando producendo una specie con entrambe le cariche, chiaramente localizzate su atomi diversi: di solito quella negativa su un atomo di ossigeno e quella positiva su un atomo di azoto.

Tensioattivi non ionici

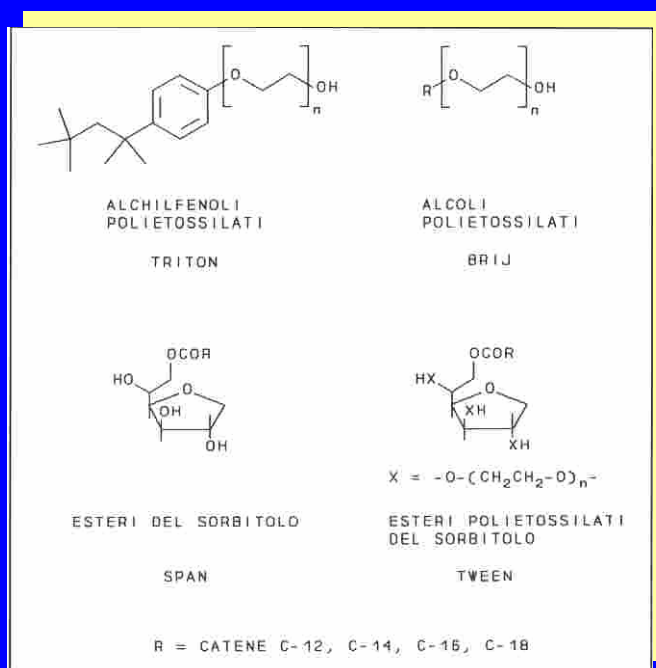
Come il nome sta significare, questi derivati non danno luogo a specie cariche in soluzione acquosa

per questi tensioattivi è più difficile evidenziare una netta separazione tra la parte idrofila e quella lipofila: entrambe sono alternate all'interno della molecola, in quanto ogni atomo di ossigeno contribuisce al carattere idrofilo della molecola, e ogni gruppo alchilico (-CH₂-CH₂-, oppure lo scheletro di atomi di carbonio e idrogeno degli anelli) al carattere lipofilo.

Rivestono particolare importanza i cosiddetti derivati i polietossilati o Poliossietilenici. Come mostrato, l'ossido di etilene è una molecola estremamente attiva, in grado di polimerizzare formando catene del gruppo ossi-etilenico (-CH₂-CH₂-O-). Queste catene possano essere innestate ad un'estremità su un alcol, un fenolo, un estere, formando i corrispondenti alcoli, fenoli, o esteri polietossilati.

Questi composti hanno proprietà tensioattive: ogni gruppo etilenico (-CH₂-CH₂-) contribuisce al carattere lipofilo della molecola (in quanto apolari), e ogni atomo di ossigeno al carattere idrofilo (in quanto polare). Al variare della lunghezza della catena poliossietilenica (POE) variano le proprietà del derivato: in generale all'aumentare della lunghezza della catena aumenta il carattere idrofilo.

L'ossido di etilene è una molecola estremamente attiva, in grado di polimerizzare formando catene del gruppo ossi-etilenico (-CH₂-CH₂-O-)



Anche altre strutture molecolari, oltre ai derivati poliossietilenici, condividono questa caratteristica: particolare importanza sono le strutture cicliche degli zuccheri o (glucosio, sorbitolo). Anch'esse infatti contengono gruppi metilenici (-CH₂-) a carattere apolare e lipofilo, atomi di ossigeno e gruppi ossidrilici (-OH) a carattere fortemente polare e idrofilo. Alcune strutture rappresentative sono mostrate nella figura 4. Come si può notare, per questi tensioattivi è più difficile evidenziare una netta separazione tra la parte idrofila e quella lipofila: entrambe sono alternate all'interno della molecola, in quanto ogni atomo di ossigeno contribuisce al carattere idrofilo della molecola, e ogni gruppo alchilico (-CH₂-CH₂-, oppure lo scheletro di atomi di carbonio e idrogeno degli anelli) al carattere lipofilo.

Solubilità dei tensioattivi.

Ogni tensioattivo, a seconda del tipo preciso, è solubile in acqua o in liquidi apolari, ad esempio sostanze oleose.

Vogliamo puntualizzare a questo punto che la denominazione fase grassa, o fase oleosa, non si riferisce necessariamente a un liquido grasso o oleoso nel senso comune: un liquido come la benzina, che non è un olio o un grasso, rientra in questa definizione; pertanto a questi termini oleoso, grasso si deve associare il concetto più preciso di apolare e quindi non solubile in acqua.

Il numero HLB

Il tipo di solubilità è caratterizzato da un parametro sperimentale, detto numero HLB(dall'inglese hydrophile/lipophile balance, cioè l'equilibrio idrofilo/lipofilo).

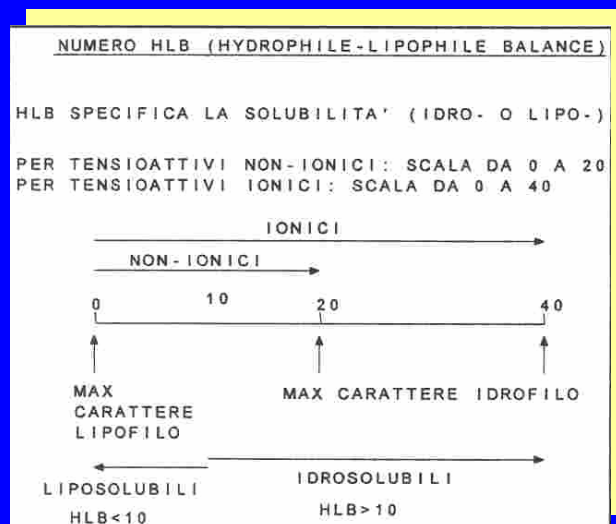
Questi valori sono tabulati, e vanno interpretati nel modo seguente: anzitutto la scala HLB vada 0 a 20 per i tensioattivi non ionici e da 0 a 40 per quelli ionici; lo zero rappresenta la massima lipofilicità, e il limite superiore, 20 o 40, il massimo carattere idrofilo.

Solubilità dei tensioattivi

Ogni tensioattivo, a seconda del tipo preciso, è solubile in acqua o in liquidi apolari, ad esempio sostanze oleose dove a questi termini oleoso, grasso si deve associare il concetto più preciso di apolare e quindi non solubile in acqua

Il numero HLB

Il tipo di solubilità è caratterizzato da un parametro sperimentale, detto numero HLB(dall'inglese hydrophile/lipophile balance, cioè l'equilibrio idrofilo/lipofilo).



Per convenzione si prende il valore 10 come soglia:

- valori da 0 a 10 indicano dunque che il tensioattivo è solubile in olio e insolubile in acqua;
- da 10 a 15 moderata idrosolubilità;
- sopra il 15 ottima idrosolubilità (e di conseguenza insolubilità in fase grassa). Nella tabella 1 si riportano, a titolo di esempio, i valori del numero HLB per alcuni tensioattivi di uso comune.

Questi valori sono facilmente accessibili, ad esempio nei cataloghi di prodotti chimici o nella letteratura specializzata.

A parte la solubilità, però, non dimentichiamo che ogni tensioattivo è in grado di interagire comunque con entrambe le fasi, acquosa e oleosa, proprio grazie al fatto che nella stessa molecola coesistono una parte lipofila, affine a una fase oleosa o grassa, e una idrofila, affine a una fase acquosa.

Non dimentichiamo che ogni tensioattivo è in grado di interagire comunque con entrambe le fasi, acquosa e oleosa, proprio grazie al fatto che nella stessa molecola coesistono una parte lipofila, affine a una fase oleosa o grassa, e una idrofila, affine a una fase acquosa.

Tensioattivo	Tipo ⁽¹⁾ HLB	
Acido Oleico	N	1.0
Span 85 (Sorbitan tri-Oleato)	N	1.8
Triton X-15	N	3.6
Span 80 (Sorbitan mono-Oleato)	N	4.3
Span 60 (Sorbitan mono-Stearato)	N	4.7
Brij 92 (⁽²⁾ POE-2 Oleil Etere)	N	4.9
Span 40 (Sorbitan mono-Palmitato)	N	6.7
Lecitina di Soia	C	8.0
Span 20 (Sorbitan mono-Laurato)	N	8.6
Ethomeen C12 (POE-2 ammina prim. C ₈ -C ₂₀)	C	10.0
Tween 85 (POE-20 Sorbitan tri-Oleato)	N	11.0
Brij 96, Brij 97 (POE-10 Oleil Etere)	N	12.4
Triton X-100	N	13.5
Ethomeen C15 (POE-5 ammina prim. C ₈ -C ₂₀)	C	13.9
Tween 80 (POE-20 Sorbitan mono-Oleato)	N	15.0
Brij 98, Brij 99 (POE-20 Oleil Etere)	N	15.3
Tween 20 (POE-20 Sorbitan mono-Laurato)	N	16.7
Brij 35 (POE-23 Lauril Etere)	N	16.9
Sodio Oleato	A	18.0
Ethomeen C25 (POE-15 ammina prim. C ₈ -C ₂₀)	C	19.0
Lexein S620S (Coccocollagene/TEA)	A	40.0

⁽¹⁾Tipo: N, non ionico; A, anionico; C, cationico. ⁽²⁾POE: Polioossietilene, $-(O-CH_2CH_2)_n-$; il numero seguente è n, la lunghezza della catena. TEA: Trietanolammina.

Modo d'azione dei tensioattivi.

Vediamo ora di comprendere il principio in base al quale i tensioattivi sono in grado di esplicare le loro particolari proprietà quando si trovano sciolti in un mezzo liquido. In generale considereremo un mezzo acquoso, e più oltre faremo riferimento anche a liquidi diversi.

Consideriamo pertanto un tensioattivo idrosolubile, che rappresentiamo schematicamente come mostrato, dove la testa circolare simboleggia la parte idrofila, idrosolubile, e la coda ondulata rappresenta la lunga catena idrocarburica della parte idrofoba, idrorepellente e lipofila.

Anche se, come detto prima, questa distinzione tra le due parti non è rigorosamente applicabile ai tensioattivi non ionici, si adotta comunque questa rappresentazione convenzionale. Immaginiamo dunque di aggiungere, con poco alla volta, il tensioattivo idrosolubile ad una certa quantità di acqua: la parte lipofila della molecola, non affine alla acqua si trova a disagio nel mezzo acquoso, mentre la testa idrofila ci si trova a proprio agio.

Di conseguenza, come evidenziato, le molecole si dispongono in maniera orientata, in modo da minimizzare le interazioni sfavorevoli alla parte lipofila e il mezzo acquoso: piuttosto che andare come molecole libere all'interno del liquido, si dispongono all'interfaccia aria-liquido (cioè la superficie del liquido) e a quella solido-liquido (le pareti del recipiente). In questo modo le code idrofobe, aderendo alla superficie del contenitore o

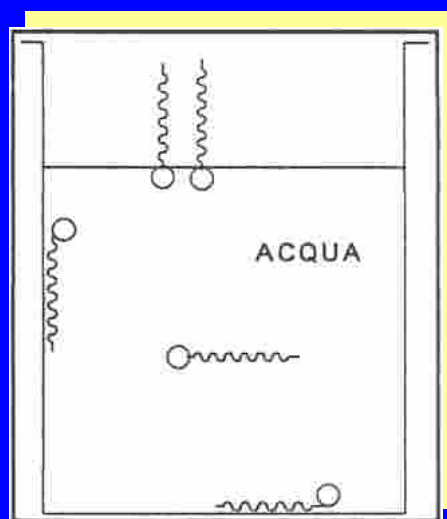
posizionandosi all'esterno, nell'aria, interagiscono meno con l'acqua e quindi sono meno sfavorite.

Modo d'azione dei tensioattivi



Viene schematicamente mostrato un tensioattivo, dove la testa circolare simboleggia la parte idrofila, idrosolubile, e la coda ondulata rappresenta la lunga catena idrocarburica della parte idrofoba, idrorepellente e lipofila

le molecole si dispongono in maniera orientata, in modo da minimizzare le interazioni sfavorevoli alla parte lipofila e il mezzo acquoso



Questa è la prima caratteristica dei tensioattivi: quando presenti in piccola concentrazione in acqua si dispongono in preferenza alle interfacce.

A noi interessa particolarmente il fatto che il tensioattivo si dispone sulla superficie del liquido, perché proprio da questa disposizione deriva il primo tipo di attività dei tensioattivi: azione sulla tensione superficiale.

Abbiamo visto prima come la tensione superficiale sia una conseguenza del fatto cioè che le molecole di acqua sulla superficie, quelle che rappresentano il primo strato, sono sottoposte ad una forza (non bilanciate verso l'esterno, dove è presente aria e non liquido) che le attira verso l'interno della massa liquida.

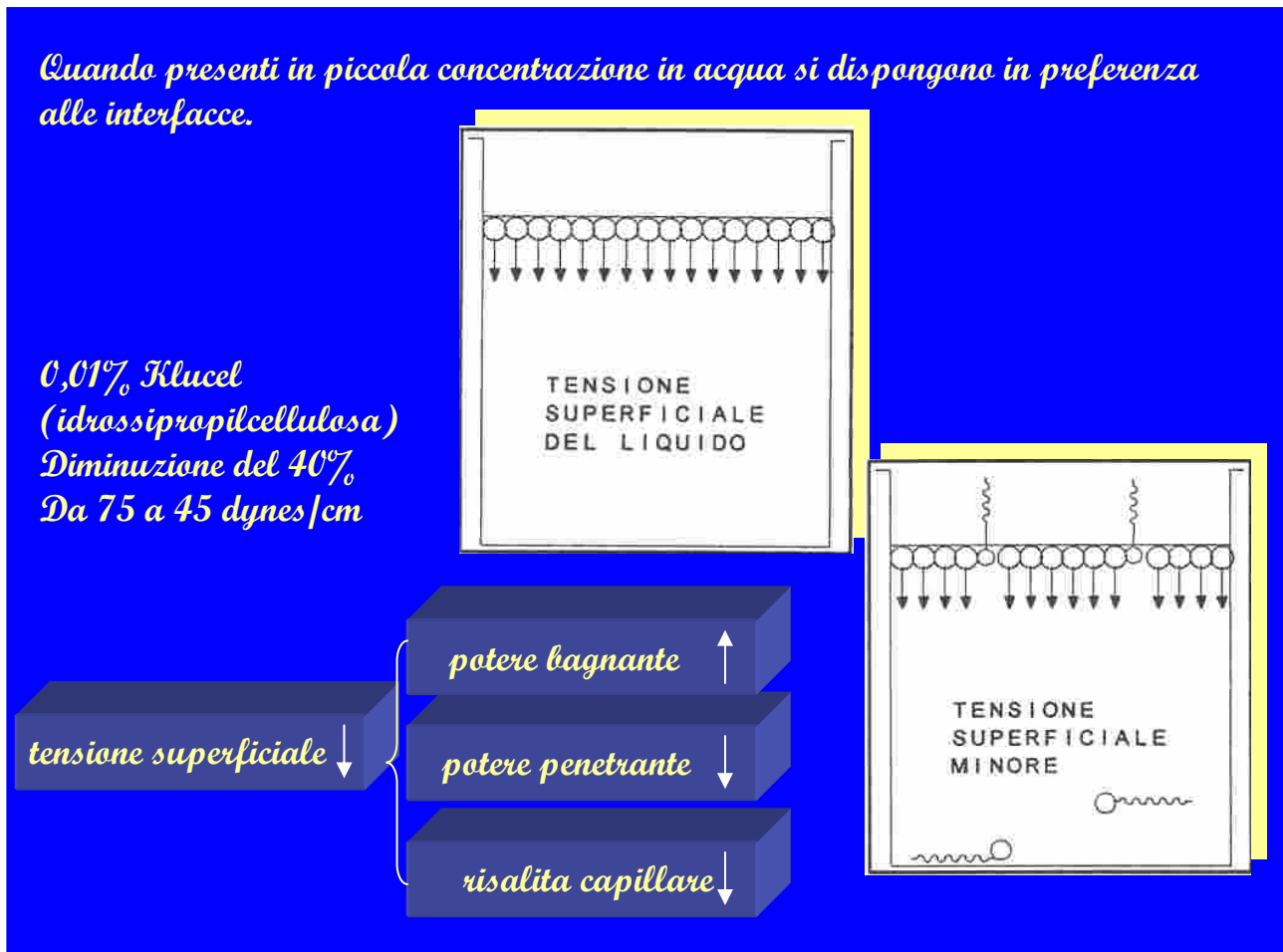
Ora, se le molecole di tensioattivo vanno a posizionarsi proprio sulla superficie dell'acqua per farsi posto devono spostare alcune molecole di acqua. Ne consegue che la tensione superficiale diminuisce. Questo effetto non è legato al raggiungimento di una quantità minima di tensioattivo in soluzione: bastano poche molecole presenti sulla superficie del liquido e la tensione superficiale si abbassa notevolmente.

Prendiamo come esempio l'etere di cellulosa idrossipropilcellulosa, il prodotto commerciale Klucel: questa sostanza, solitamente usata come addensante per produrre gel, possiede anche proprietà tensioattive (la cosa non sorprende se consideriamo la sua

struttura di anelli di carbonio con numerosi ossigeni, simile a quella dei tensioattivi non ionici che abbiamo considerato prima).

Una concentrazione di solo 0,01 % di Klucel in acqua provoca una riduzione del 40% della tensione superficiale dell'acqua: da 74 a 45 dynes /centimetro.

Quando si abbassa la tensione superficiale, la soluzione manifesta le cosiddette proprietà superficiali cioè più precisamente: aumento del potere bagnante, diminuzione del potere penetrante (o diffusione verticale), diminuzione della risalita capillare. Torneremo più avanti sulla considerazione di quanto sia importante questo effetto nel caso della pulitura di beni artistici.



Torniamo ora al nostro esempio, e immaginiamo di continuare l'aggiunta di tensioattivo alla acqua.

Quando la concentrazione è maggiore succede una cosa diversa.

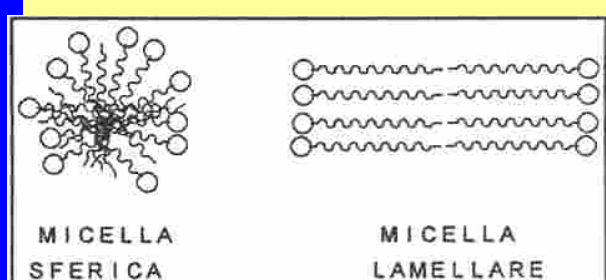
Quando le molecole di tensioattivo (dentro la massa liquida e alle interfacce) cominciano ad essere un certo numero, si associano a formare aggregati orientati, detti micelle (che dobbiamo immaginare volumetricamente in tre dimensioni, come sfere o cilindretti).

Nella micella tutte le parti idrofobe sono raggruppate tra loro (e quindi sono stabilizzate da forze di interazione di tipo apolare) e in più sono protette, schermate dal contatto con l'acqua, dalle teste idrofile che costituiscono l'involucro esterno della micella, quello in contatto con l'acqua.

Un aggregato di questa forma, di fatto riesce a stare in acqua. La forza trainante per l'aggregazione delle molecole di tensioattivo, e quindi per la formazione di micelle, sono le interazioni di tipo idrofobico.

Perché le micelle si formino, però è necessaria una minima quantità di tensioattivo sciolto in acqua: questa viene detta appunto concentrazione micellare critica, o CMC, ed è caratteristica per ogni tensioattivo. Alcuni tipici valori sono riportati nella tabella 2, espressi nell'unità di misura convenzionale, mM, milli-Molare cioè millimoli (m.mol) in un litro (il che equivale a 1/1000 M, molare, cioè moli in un litro). Anche questi valori sono accessibili nella letteratura specializzata.

Come si può notare, in generale per i tensioattivi non ionici CMC ha un valore molto basso, nell'intervallo 10^{-6} - 10^{-4} M, cioè 10^{-3} - 10^{-1} mM: questi vengono definiti a bassa CMC. Questo è una conseguenza del fatto che i tensioattivi non ionici sono in generale meno idrofili di quelli ionici: le loro molecole tendono comunque a stare aggregate, anche quando il tensioattivo è presente in soluzione in concentrazione relativamente bassa.



Quando la concentrazione è maggiore, quando cioè le molecole di tensioattivo cominciano ad essere un certo numero, si associano a formare aggregati orientati, detti micelle

Un aggregato di questa forma, di fatto riesce a stare in acqua. La forza trainante per l'aggregazione delle molecole di tensioattivo, e quindi per la formazione di micelle, sono le interazioni di tipo idrofobico.

Per caratterizzare la dimensione delle micelle si usa il parametro N, il numero di aggregazione, che indica il numero (mediato) di molecole che partecipano alla formazione di una micella. Per la maggior parte dei tensioattivi anionici e cationici questo numero è generalmente compreso tra 10 e 100, mentre per quelli non ionici è maggiore, fino a mille. Anche questa è una conseguenza di quanto detto sopra, che i tensioattivi non ionici sono meno idrofili di quelli ionici e le loro molecole preferiscono comunque restare aggregate in forma di micelle.

Nel caso dei tensioattivi anionici di tipo steroide (come il sale sodico dell'acido deossicolico), le micelle sono lamellari e costituite solo da due o tre molecole. Aumentando la quantità di tensioattivo sciolto le micelle non diventano più grandi: semplicemente se ne formano di più. Solo quando la concentrazione di tensioattivo è circa

dieci volte superiore a alla CMC le micelle aumentano di dimensioni e subiscono una distorsione della loro forma originaria.

Quando il tensioattivo è presente in soluzione in quantità sufficiente, o in altre parole quando sia raggiunta la CMC e si sono formate micelle, la soluzione manifesta il secondo tipo di proprietà tipiche dei tensioattivi: proprietà emulsionanti, detergenti e solubilizzanti.

Vediamo di comprendere come questo avvenga.

concentrazione micellare critica CMC

Tensioattivo	Tipo ⁽¹⁾	CMC (mM ⁽²⁾)
Sodio Deossicolato	A	5
Sodio Abietato	A	15
Sodio Laurilsolfato	A	8.27
Dodeciltrimetilammonibromuro	C	14
Triton X-100	N	0.24
Tween 20	N	0.049
Brij 35	N	0.065

⁽¹⁾Tipo: N, non ionico; A, anionico; C, cationico.
⁽²⁾ mM = millimolare (1/1000M cioè m.mol/1 litro)

Per caratterizzare la dimensione delle micelle si usa il parametro N , il numero di aggregazione, che indica il numero (mediato) di molecole che partecipano alla formazione di una micella

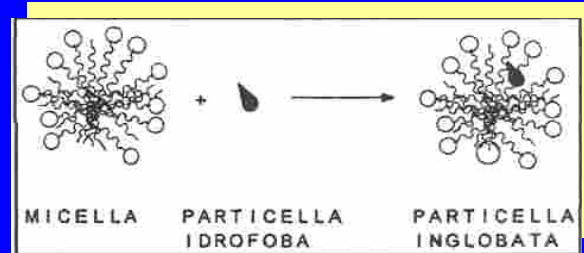


Le micelle sono in grado di ingombrare o sequestrare nel loro interno (cioè dove sono tutte le parti idrofobe) particelle altrettanto idrofobe, col risultato di trasportarle in soluzione. Il tensioattivo diventa dunque capace di solubizzare in acqua particelle che non sarebbero altrimenti solubili in quel mezzo: se queste particelle sono il generico sporco l'azione è detergente, se invece sono goccioline di olio (o comunque di un liquido non miscibile con acqua), l'azione è emulsionante.

Anche nel caso in cui il liquido a cui il tensioattivo viene aggiunto non sia acqua ma un solvente apolare, come un idrocarburo, sia ha la formazione di micelle. In questo caso cambia ovviamente l'orientamento delle singole molecole di tensioattivo: le parti apolari all'interno, raggruppate tra loro e schermate dal contatto con solvente dalle parti apolari rivolte verso l'esterno.

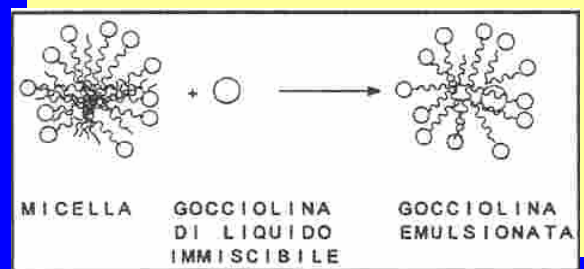
Le micelle sono in grado di inglobare o sequestrare nel loro interno particelle altrettanto idrofobe, col risultato di trasportarle in soluzione.

Il tensioattivo diventa dunque capace di solubilizzare in acqua particelle che non sarebbero altrimenti solubili in quel mezzo: (o comunque in un liquido non miscibile con acqua).



azione detergente

se queste particelle sono il generico sporco

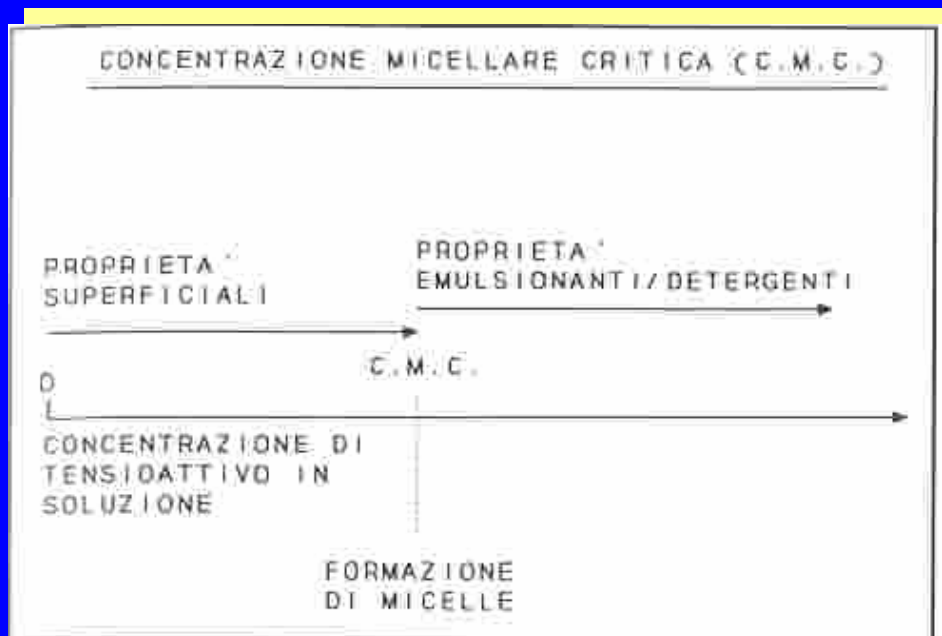


azione emulsionante

se invece sono goccioline di olio

Lo schema riassume la relazione tra la concentrazione del tensioattivo e proprietà della soluzione stessa viene ad acquistare.

Lo schema riassume la relazione tra la concentrazione del tensioattivo e le proprietà che la soluzione stessa viene ad acquistare.



Cosa succede esattamente quando la soluzione di un tensioattivo è applicata ad una superficie su cui è depositato uno strato di sporco? Lo studio dei meccanismi di detergenza, sviluppato principalmente dall'industria per il settore dei detersivi per tessuti, ha permesso di chiarire che il processo avviene secondo gli stadi mostrati nella figura.

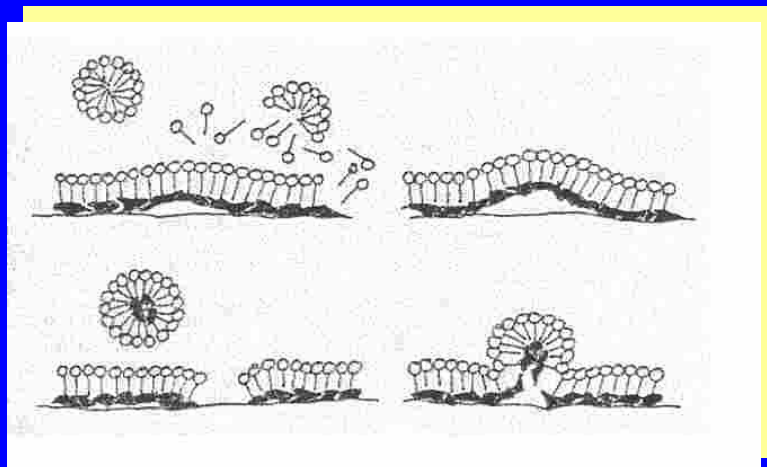
Immaginiamo una superficie con uno strato di sporco lipofilo più o meno omogeneo, continuo e coerente, come potrebbe essere l'immagine pittorica di un dipinto sporco. Quando la soluzione detergente (cioè con tensioattivo in quantità sufficiente a formare micelle) è applicata, le molecole di tensioattivo vanno a disporsi su questa interfaccia solido/liquido, con le parti idrofobe orientate verso lo strato di materiale idrofobo.

Le micelle, in pratica, agiscono da serbatoio di molecole di tensioattivo, liberandone quante sono necessarie a saturare una superficie o un'interfaccia.

La tensione interfacciale (cioè quella della superficie in contatto con la soluzione) diminuisce e quindi la soluzione bagna efficacemente la superficie.

A questo punto si ha un processo di rolling-up, o arrotolamento, del materiale idrofobo: il tensioattivo è in grado di cambiare la forma dello strato di sporco da planare a sferica. A questo fa seguito la disgregazione e il distacco di frammenti di sporco, inglobati all'interno di micelle di tensioattivo: l'agitazione della soluzione e la temperatura giocano un ruolo importante in questo processo. I frammenti sono così solubilizzati o dispersi nella fase acquosa.

Cosa succede esattamente quando la soluzione di un tensioattivo è applicata ad una superficie su cui è depositato uno strato di sporco?



La tensione interfacciale (cioè quella della superficie in contatto con la soluzione) diminuisce e quindi la soluzione bagna efficacemente la superficie

processo di rolling-up, o arrotolamento, del materiale idrofobo

Le emulsioni.

Per prima cosa chiariamo alcuni concetti di base sulle emulsioni. Come mostrato in figura, due liquidi immiscibili, ad esempio acqua ed olio (dove come sempre olio sta ad indicare un generico liquido apolare, non necessariamente con carattere oleoso) se mescolati si stratificano a seconda della rispettiva densità: il più denso sotto, e il meno denso sopra.

Possiamo avere due casi: poco olio in tanta acqua, o viceversa. Agitando vigorosamente riusciamo a disperderli l'uno nell'altro, ma l'emulsione prodotta è stabile solo fino quando la manteniamo sotto agitazione: quando questa cessa, le due fasi immiscibili si separano nuovamente.

Per stabilizzare definitivamente una emulsione occorre un tensioattivo: le micelle, come abbiamo visto, sono in grado di conglobare al loro interno le goccioline della fase dispersa, e di solubizzarle nella fase disperdente.

Si noti che non parliamo di solvente e soluto, in quanto non si tratta di una soluzione. La fase presente in quantità maggiore è detta fase esterna o fase disperdente, l'altra è detta fase interna o fase dispersa.

Poco olio disperso in molta acqua costituisce una emulsione magra (in inglese oil in water); poca acqua in tanto olio un'emulsione grassa (in inglese water in oil). La fase esterna, o fase disperdente, è dunque quella che impartisce il carattere grasso/magro (che possiamo anche più precisamente e definire carattere lipofilo o idrofilo) all'emulsione.

Per agire da emulsionante un tensioattivo deve dunque avere due requisiti:

- essere presente in concentrazione almeno uguale alla CMC;
- essere solubile nella fase disperdente.

Così il tensioattivo dovrà essere diverso a seconda dei due casi: nel primo caso (emulsione magra) dovrà essere solubile in acqua, nel secondo caso (emulsione grassa) solubile in olio.

Ricordiamo che il parametro che caratterizza la solubilità è il numero HLB, il che vuol dire che HLB maggiore di 10 (o meglio ancora di 15) nel primo caso (emulsione magra) e minore di 10 nel secondo caso (emulsione grassa).

La tabella dei valori a HLB data in precedenza può essere utilizzata per questa scelta.

Se si utilizzano due diversi tensioattivi in quantità uguale, il numero HLB risultante è la media dei due valori dei singoli tensioattivi.

Col termine emulsione indichiamo dunque una miscela di due o più liquidi immiscibili, uno dei quali è presente nell'altro in forma di goccioline. Quelle magre hanno sostanzialmente proprietà di tipo acquoso, possono essere diluite con acqua, asciugano (perdono acqua) rapidamente, possono facilmente essere lavate via con acqua; quelle grasse hanno invece proprietà di tipo oleoso, possono essere diluite con olio o con altri solventi, non perdono facilmente acqua (anche se possono facilmente perdere un solvente volatile), si lavano più difficilmente con acqua.

Le emulsioni

Due liquidi immiscibili se mescolati si stratificano a seconda della rispettiva densità: il più denso sotto e il meno denso sopra

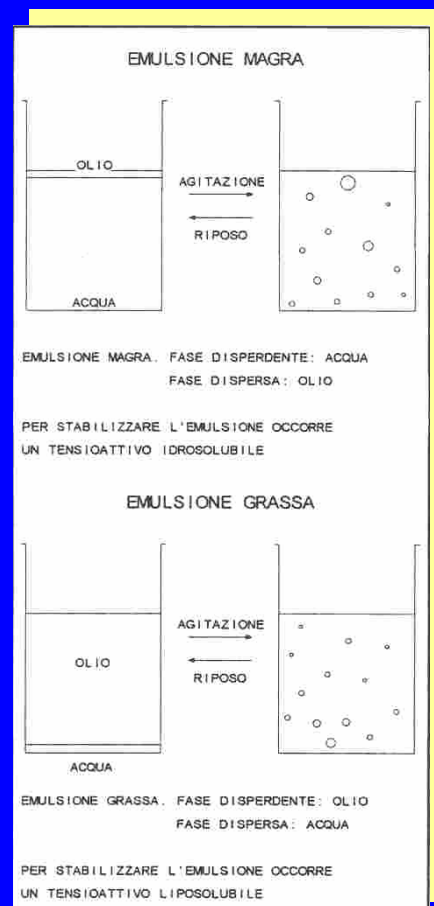
Per stabilizzare definitivamente un'emulsione occorre un tensioattivo

- *poco olio disperso in molta acqua costituisce una emulsione magra*

- *poca acqua in tanto olio un'emulsione grassa*

Per agire da emulsionante un tensioattivo deve dunque avere due requisiti:

- *essere presente in concentrazione almeno uguale alla CMC;*
- *essere solubile nella fase disperdente*



È importante comprendere come influisce il rapporto volumetrico tra le due fasi, interna ed esterna, sulle proprietà dell'emulsione.

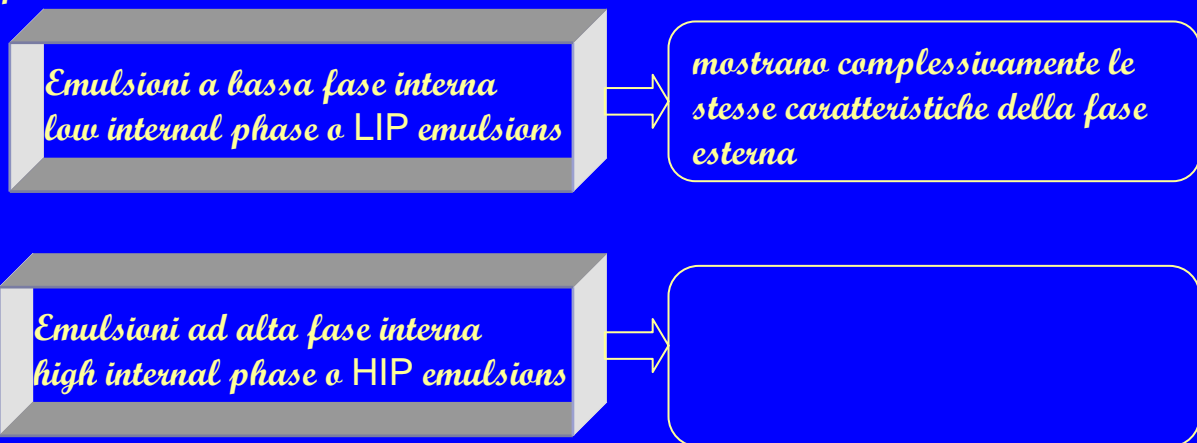
Emulsioni a bassa fase interna (low internal phase o LIP emulsions), cioè dilute, mostrano complessivamente le stesse caratteristiche della fase esterna: ad esempio, un'emulsione

di poco olio in acqua avrà viscosità non molto diversa da quella dell'acqua pura, la fase disperdente.

Al contrario, emulsioni ad alta fase interna (high internal phase o HIP emulsions) diventano più viscosi all'aumentare del volume di fase interna, fino ad arrivare a formare spesse paste dense.

È importante comprendere come influisce il rapporto volumetrico tra le due fasi, interna ed esterna, sulle proprietà dell'emulsione.

- *ad esempio, un'emulsione di poco olio in acqua avrà viscosità non molto diversa da quella dell'acqua pura, la fase disperdente,*
- *al contrario di quelle più concentrate che possono arrivare fino a formare spesse paste dense.*



Le dimensioni delle particelle di un'emulsione dipendono:

- dal metodo di preparazione,
- dalla viscosità delle due fasi,
- dal tipo e quantità di tensioattivo usato.

Dimensioni delle particelle	Aspetto della emulsione
Macroglobuli > 1 μm	si possono distinguere due fasi emulsione lattescente
1-0.1 μm	emulsione blu/bianca
0.1-0.05 μm	grigia, semitrasparente
0.05 μm o meno	trasparente

metodo di preparazione

viscosità delle due fasi

quantità di tensioattivo usato

coalescenza = quando le particelle di grandi dimensioni tendono ad unirsi tra loro