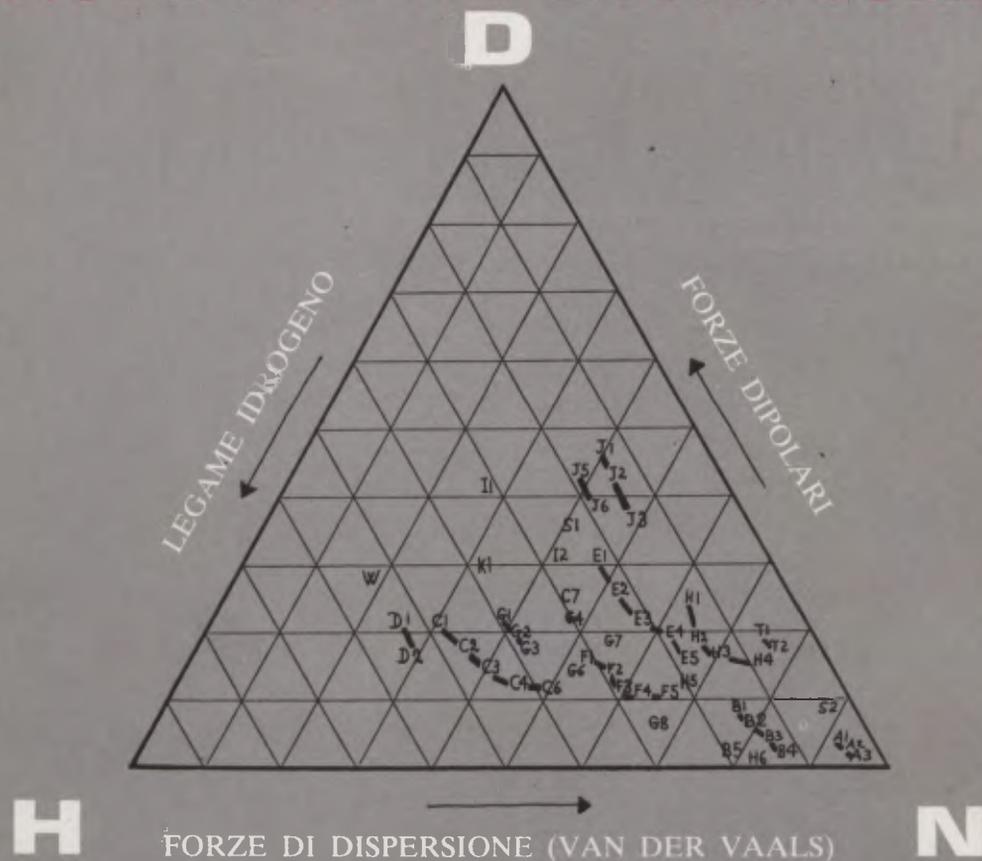


CENTRO DI STUDI
PER LA CONSERVAZIONE DELLA CARTA

GIORGIO TORRACA

SOLUBILITÀ E SOLVENTI: NOTE PER RESTAURATORI





Bollettino N. 1 - anno 1987/88

GIORGIO TORRACA

SOLUBILITÀ E SOLVENTI: NOTE PER RESTAURATORI



1989

Traduzione dall'inglese: Rita Cassano, Rossana Lanfiuti-Baldi,
Giovanna Pasquariello.

TUTTI I DIRITTI SONO RISERVATI

© Centro di Studi per la Conservazione della Carta
Via Gualtiero Castellini, 24
00197 ROMA

Una delle finalità che il Centro di Studi per la Conservazione della Carta si è proposto, fin dalla sua fondazione, è quella di rendere ai suoi iscritti più agevole l'accesso agli strumenti operativi importanti per il loro lavoro.

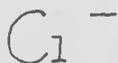
Nel nostro Notiziario quadrimestrale diamo informazioni di vario genere (bibliografiche, manifestazioni future ecc.) e con questo primo numero del Bollettino, che abbiamo il piacere di presentare, ci prefiggiamo di avvicinarci ancora di più a questa finalità.

Pubblichiamo infatti la traduzione italiana di un testo ampiamente noto nelle sue versioni in inglese, francese, spagnolo e tedesco. Si tratta di "Solubility and solvents for conservation problems" di Giorgio Torraca, pubblicato come manuale ICCROM nel 1975 e che fin'ora non era stato tradotto nella nostra lingua.

Il prof. Torraca, docente presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma e noto a tutti coloro che si occupano di conservazione dei beni culturali per il suo impegno e le sue ricerche in questo campo, ha voluto dimostrare ancora una volta la sua generosità cedendoci i diritti d'autore, aggiornando il testo e correggendone la traduzione. Soltanto così siamo stati in grado di pubblicare questo volume che sarà sicuramente di valido aiuto non soltanto per i nostri iscritti, ma per tutti coloro che operano in Italia nel vasto campo della conservazione dei beni culturali.

A nome di tutti i soci esprimiamo quindi al prof. Torraca il più vivo ringraziamento ed insieme a lui ringraziamo anche l'ICCROM che ha autorizzato la pubblicazione.

IL PRESIDENTE
Giovanna Pignatelli

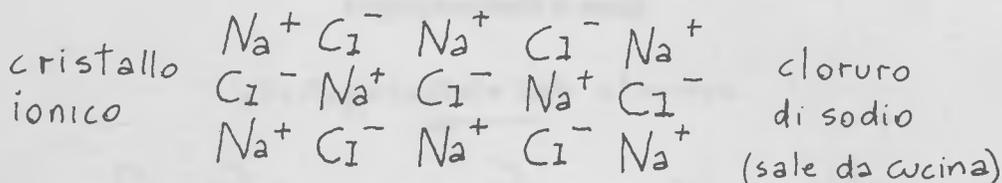


ione cloro
un elettrone in eccesso
rispetto alla carica
positiva del nucleo



ione sodio
un elettrone in meno
rispetto alla carica
positiva del nucleo

Gli atomi carichi elettricamente sono chiamati ioni. Gli ioni negativi attraggono gli ioni positivi e formano un legame ionico. Poiché molti ioni sono sempre presenti anche in una piccola quantità di materiale (non soltanto uno o due), essi si attraggono l'un l'altro e si ammassano, in modo però da evitare la vicinanza di ioni di segno uguale (che si respingono). Si forma così un reticolo regolare che si espande nelle tre direzioni dello spazio; questo prende il nome di cristallo, per essere più precisi di cristallo ionico.



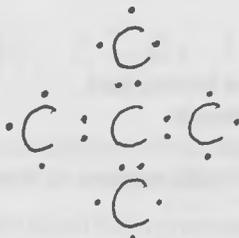
1.3 Legame Covalente e Cristallo Covalente.

Gli atomi che si trovano al centro o al lato destro della scala di elettronegatività possono mettere in comune elettroni quando si incontrano; così si forma tra loro un tipo di legame, che è detto legame covalente.

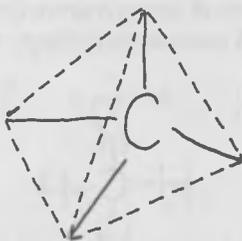


Il carbonio ha quattro elettroni sullo strato elettronico esterno, così può formare quattro legami covalenti con quattro altri atomi di carbonio.

Ciascuno dei quattro atomi può legarsi a turno ad altri tre atomi di carbonio e così via.



Si forma anche in questo caso un insieme regolare, tri-dimensionale; anche qui si tratta di un cristallo, per essere più precisi di un cristallo covalente. Disegnare questo cristallo non è facile perché i legami di ciascun atomo di carbonio sono diretti verso gli apici di un tetraedro al centro del quale si trova l'atomo.

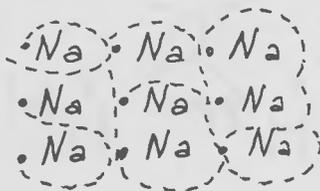


1.4. Legame Metallico e Cristallo Metallico.

Gli atomi del lato sinistro della scala di elettronegatività, possono mettere in comune elettroni quando si incontrano con altri atomi dello stesso tipo. Gli elettroni così condivisi non sono fissi tra due atomi (come nel legame covalente), ma sono liberi di muoversi intorno a tutti gli atomi che formano una specie di legame collettivo.

Una regolare struttura tridimensionale si forma anche in questo caso. Questo tipo di cristallo è chiamato cristallo metallico.

cristallo
metallico



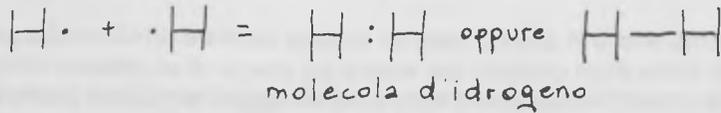
sodio

Poiché gli elettroni possono muoversi nel cristallo, i metalli conducono la corrente elettrica.

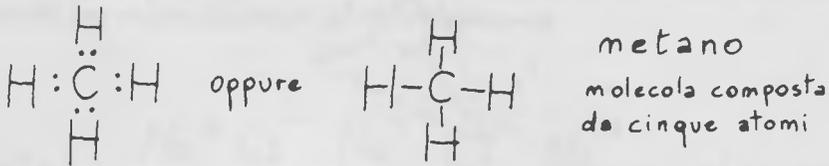
2. Molecole e Forze Attrattive Molecolari.

2.1. Formazione delle Molecole.

Gruppi composti da un piccolo numero di atomi possono essere formati con legami covalenti.

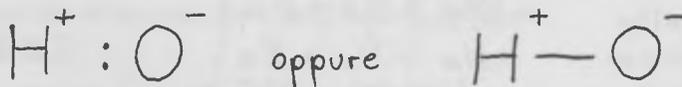


Questo aggruppamento di due atomi è chiamato molecola. Una molecola è formata da un numero definito di atomi mentre un cristallo contiene un grandissimo numero di atomi che è calcolabile soltanto approssimativamente.



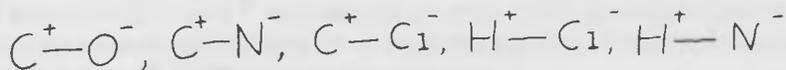
2.2. Dipoli.

Se i due atomi che hanno formato un legame covalente non sono esattamente uguali in elettronegatività, i due elettroni messi in comune per formare il legame non sono equamente suddivisi tra i due partner ma sono invece in media più vicini all'atomo più elettronegativo che così acquista una piccola carica negativa in eccesso. In contropartita l'altro atomo rimane leggermente positivo.



Si dice in questo caso che il legame è **polarizzato** (in quanto mostra dei poli elettrici).

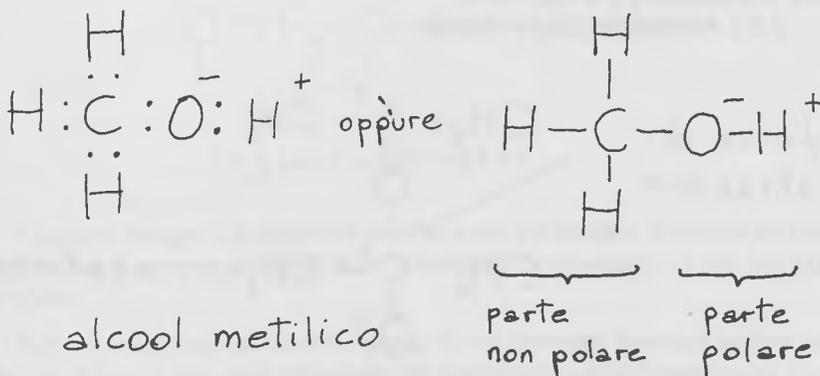
Altri esempi sono:



Questi legami polarizzati sono chiamati **dipoli** (cioè un paio di poli con cariche opposte tenute insieme da un legame).

Le molecole contenenti dipoli sono chiamate **polari**. Le molecole non contenenti dipoli sono dette **non-polari**.

Alcune molecole hanno una parte polare e una non-polare.

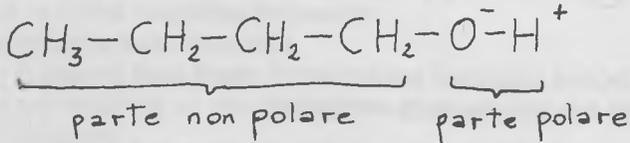


Una molecola è detta **molto polare** se la parte polare è più importante di quella non polare.

L'acqua è molto polare.



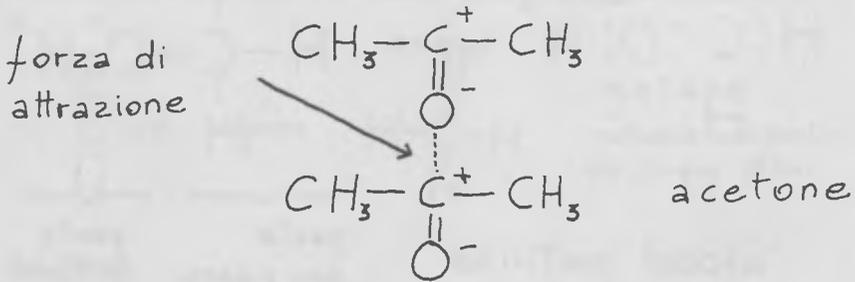
Altre molecole sono **debolmente polari** perché la parte polare è più piccola di quella non polare.



alcol n-butilico

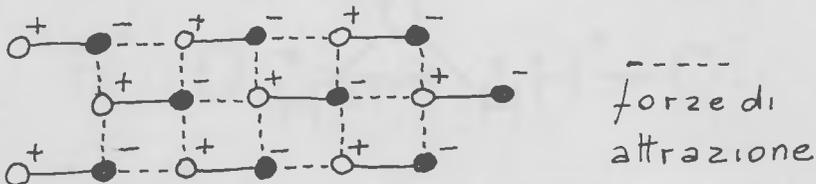
2.3. Attrazione tra le Molecole.

2.3.1 Attrazione dipolo-dipolo.



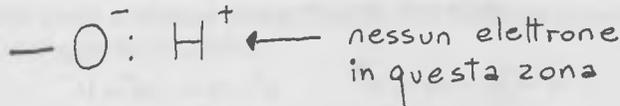
La parte positiva di un dipolo attrae la parte negativa di un dipolo che si trova in un'altra molecola.

Nel caso generale di molecole che contengono un qualsiasi dipolo (indicatedo con il simbolo $-\bullet-\circ+$), si vede facilmente che si verifica una generale attrazione se essi si dispongono in modo che i poli positivi siano vicini a quelli negativi (e viceversa).

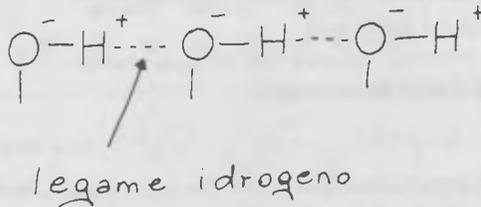


2.3.2 Legame Idrogeno.

Il dipolo $\text{— O}^- \text{— H}^+$ rappresenta un caso molto particolare perché l'idrogeno ha soltanto un elettrone che è stato attirato verso l'atomo di ossigeno quando si è formato il legame ossigeno-idrogeno.

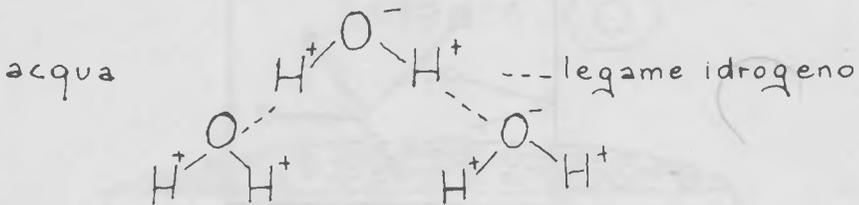


Il nucleo positivo dell'idrogeno è completamente privo di elettroni dal lato opposto a quello dove si trova l'idrogeno; per questo motivo esso può sviluppare una forte attrazione verso altri poli negativi. Questa forza di attrazione si chiama **legame idrogeno**.



Il legame idrogeno è effettivamente un caso particolare di attrazione dipolo-dipolo ed è sempre più forte di un'attrazione dipolo-dipolo in cui non figurì l'idrogeno.

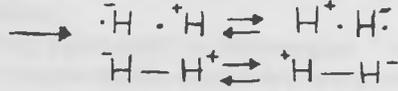
Tutte le molecole contenenti i gruppi O—H possono formare legami idrogeno tra di loro o con altre molecole che contengono anch'esse gruppi O—H (un buon esempio sono le molecole di acqua).



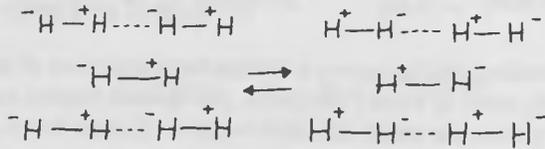
2.3.3 Forze di Dispersione.

Quando non esiste un dipolo (molecole non polari), si può dire che non c'è nessuna attrazione tra le molecole? No, perché esistono sempre deboli forze di attrazione tra i **dipoli fluttuanti** (forze di dispersione, dette anche forze di Van der Waals). I dipoli fluttuanti sono formati da elettroni negativi che si muovono intorno al nucleo positivo di ogni atomo.

Queste forze sono molto più deboli delle forze di attrazione dipolo-dipolo.



fluttuazione di elettroni in una
molecola di idrogeno



attrazione fra molecole provocata da
dipoli fluttuanti

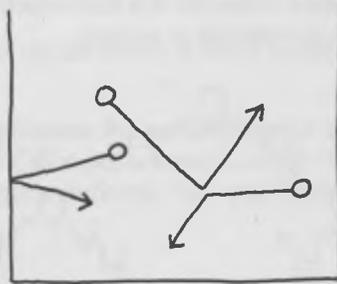
----- forze di dispersione

3. Gas, Liquidi e Solidi Molecolari.

3.1. Gas.

Se le forze di attrazione tra le molecole sono deboli, le molecole si muovono nello spazio in linea retta a velocità costante. Più alta è la temperatura, più grande è la velocità.

Quando le molecole si urtano tra loro o urtano le pareti di un recipiente, esse rimbalzano e continuano la loro corsa su una nuova linea retta.



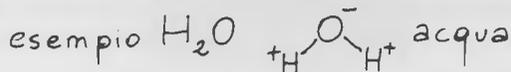
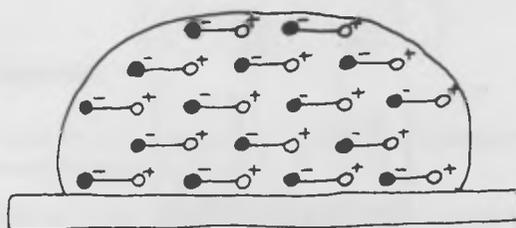
3.2. Liquidi.

Quando le molecole rallentano (cioè a bassa temperatura) o quando le forze di attrazione esistenti tra loro sono di una certa entità, esse rimbalzano sempre più lentamente quando si urtano, e, al disotto di un certo limite di velocità, rimangono legate insieme.

Un ammasso di molecole legate insieme ma che, tuttavia, conservano qualche libertà di movimento, costituisce un liquido.

Un liquido composto da molecole polari è detto **liquido polare**. Le forze di attrazione delle molecole all'interno di tale liquido sono forti.

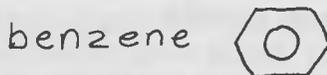
Il liquido tende a formare gocce sferiche (alta tensione superficiale), anche quando si appoggia su un solido.



Un liquido composto da molecole non polari è detto liquido non-polare.

Le forze di attrazione tra le molecole sono deboli.

Il liquido tende a spargersi sulla superficie (bassa tensione superficiale).

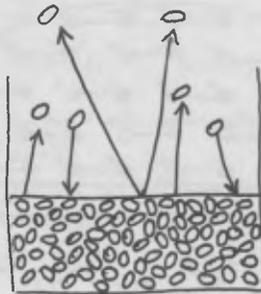


3.3 Evaporazione.

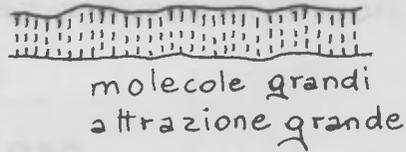
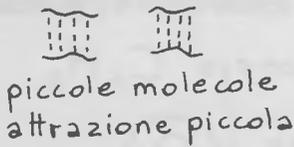
Quando le molecole sfuggono alle forze di attrazione esistenti nel liquido e passano nell'atmosfera, noi diciamo che esse evaporano.

I liquidi non polari, costituiti da molecole piccole, evaporano facilmente perché le forze di attrazione sono deboli.

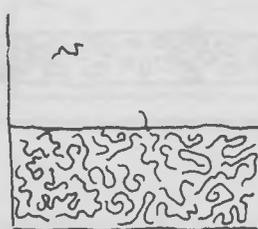
Il fenomeno inverso è il ritorno di alcune molecole allo stato liquido (condensazione).



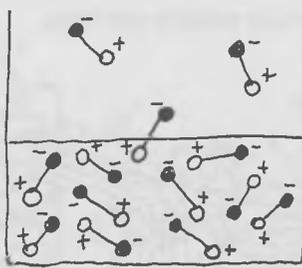
Grandi molecole hanno tra loro forze di attrazione più grandi di quelle esistenti tra molecole piccole.



I liquidi costituiti da grandi molecole evaporano con difficoltà.



I liquidi polari evaporano con più difficoltà che quelli non polari, a parità di dimensione delle molecole.



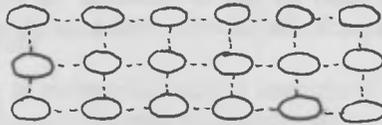
3.4 Solidi Molecolari.

Quando le forze di attrazione sono più grandi (o le temperature più basse), le molecole possono formare dei solidi.

I solidi molecolari possono avere una struttura ordinata in cui le molecole sono disposte in modo da formare un reticolo tridimensionale e sono mantenute in posizione da forze di attrazione molecolari (dipolo-dipolo, Van der Waals).

Questa struttura ordinata è un cristallo ed è chiamata cristallo molecolare. I cristalli si formano più frequentemente da molecole piccole.

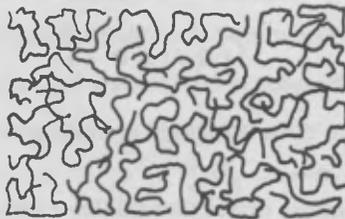
cristallo
molecolare



forze di
attrazione
molecolare

Molecole grandi, invece, formano spesso solidi che non hanno una struttura ordinata e quindi non sono cristallini (solidi amorfi). Le molecole sono bloccate in questi solidi da forti forze di attrazione e non riescono a disporsi in modo ordinato.

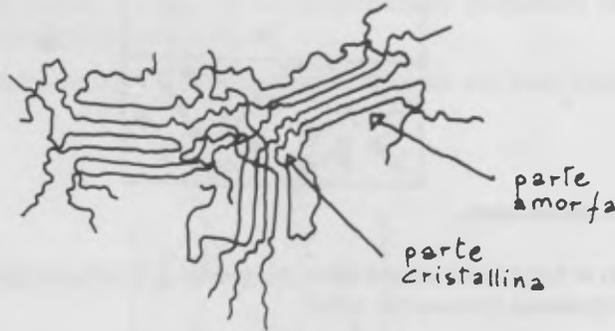
solido
amorfo



grandi
molecole

Qualche volta, nel caso di grandi molecole, parte del solido mostra una struttura ordinata mentre la parte restante è amorfa.

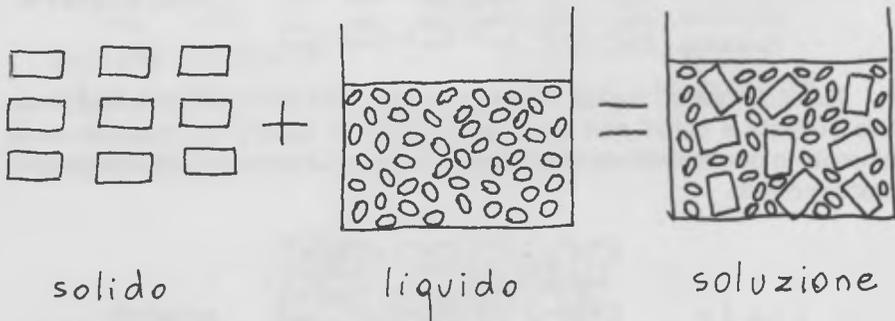
Questo è il caso di molte materie plastiche.



4. Solubilità.

Un solido viene disciolto in un liquido se tutti gli atomi o molecole costituenti sono separati e dispersi dalle molecole del liquido.

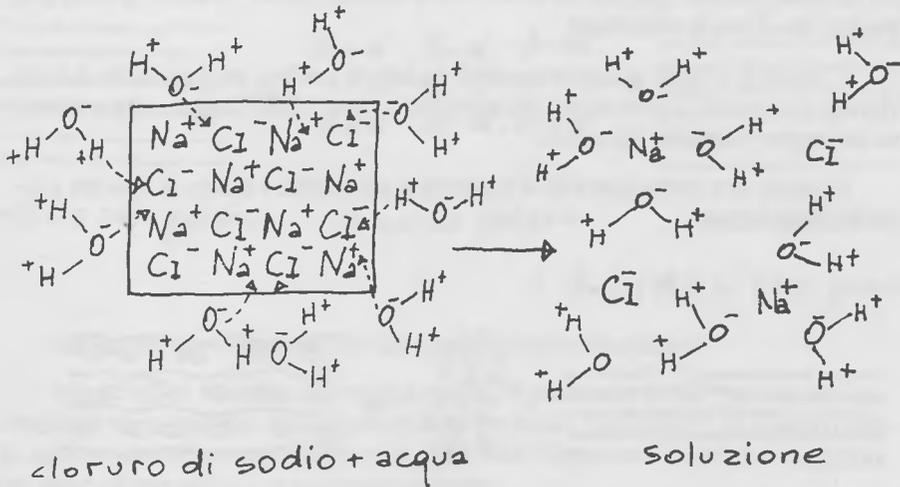
Le molecole del liquido, per potersi interporre tra gli atomi o le molecole del solido, devono rompere i legami chimici o le forze di attrazione molecolare esistenti tra di essi. Per poter far ciò, le molecole del liquido devono essere esse stesse attratte dalle particelle (atomi o molecole) del solido.



Se il liquido evapora, dalla soluzione si riformano i solidi disciolti sostanzialmente inalterati.

È impossibile disciogliere **cristalli metallici** o **cristalli covalenti** per mezzo di solventi. Il passaggio allo stato liquido può essere ottenuto rompendo i legami mediante una reazione chimica, ma in questo caso è impossibile ricostituire il solido iniziale dopo l'evaporazione del liquido.

È possibile invece sciogliere dei **cristalli ionici** e dei **solidi molecolari molto polari** per mezzo di **solventi molto polari**, (es. acqua, il solvente più polare).



Un cristallo di cloruro di sodio si scioglie in acqua. Si ottiene una soluzione a causa della naturale tendenza verso:

(a) **Attrazione elettrica**

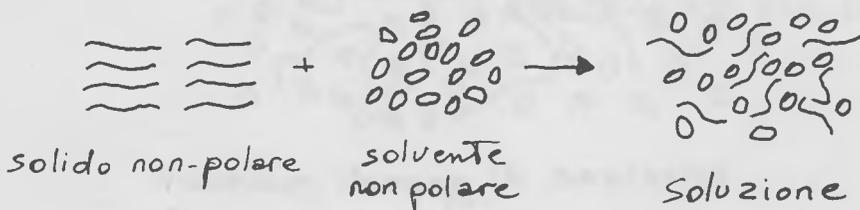
Nella soluzione le molecole d'acqua esercitano verso gli atomi (sodio e cloro) un'attrazione almeno altrettanto grande quanto l'attrazione degli ioni del solido.

(b) **Disordine**

A parità di attrazione elettrica, tra i due stati possibili (solido disciolto o non disciolto), prevale lo stato più disordinato (soluzione).

Il disordine è favorito dall'aumento della temperatura.

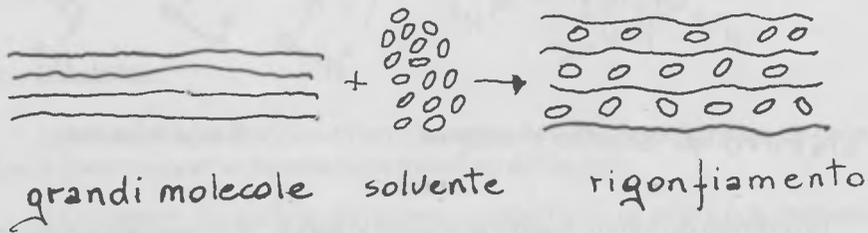
I **solidi molecolari non-polari** si sciolgono in **solventi non polari**.



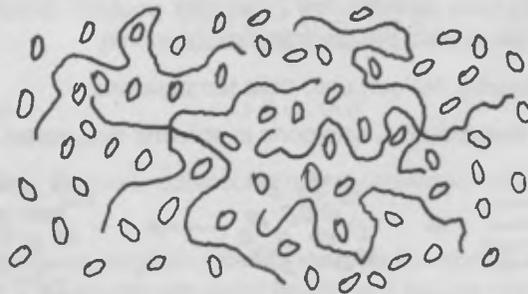
In questo caso c'è soltanto una debole attrazione elettrica (del tipo van der Waals) sia nel liquido che nel solido. La stessa attrazione può essere mutuamente esercitata nella soluzione dal liquido e dalle molecole solide. Perciò, a parità di attrazione elettrica tra soluzione e non soluzione, prevale lo stato più disordinato (cioè la soluzione).

È sempre difficile sciogliere grandi molecole perfino se il solvente è il più idoneo allo scopo. Le molecole del solvente hanno infatti bisogno di penetrare tra le lunghe molecole del solido.

Quando una certa quantità di solvente è penetrata, il solido si rigonfia e diventa più morbido.

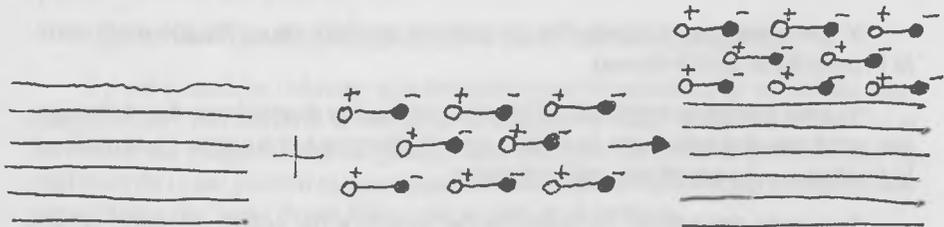


La soluzione si verifica soltanto quando le molecole lunghe sono completamente separate; ciò può richiedere un tempo molto lungo e talvolta, per molecole estremamente lunghe, non si riesce a raggiungere questo stato.



soluzione di grandi molecole

5. Insolubilità.



solido non polare

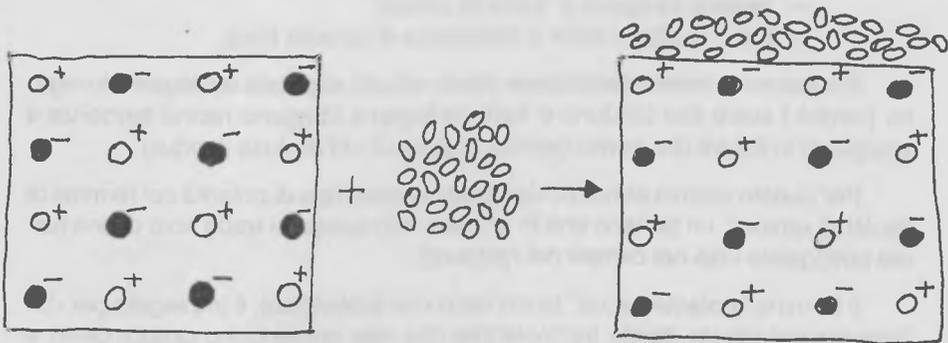
liquido polare

insolubilità

il disordine non prevale

Un solido non-polare non si scioglie in un solvente polare.

Infatti, se si verificasse una soluzione, le molecole polari del liquido dovrebbero separarsi per circondare quelle del solido non-polare. In questo caso lo stato di disordine non può prevalere perché l'attrazione elettrica è maggiore nel caso di non soluzione (struttura ordinata).



solido polare

liquido non polare

insolubilità

il disordine non prevale

6. Solubilità nei casi di polarità intermedia.

In generale vale la regola che un solido è disciolto da un liquido molto simile in polarità al solido stesso.

In altre parole le molecole all'interno del liquido dovrebbero avere tra loro, per produrre una soluzione, lo stesso tipo di attrazione che esiste tra le molecole (o atomi, nel caso di cristalli) del solido.

In questo caso infatti le molecole del liquido e del solido possono attrarsi vicendevolmente e, alla lunga, lo stato di disordine (cioè la soluzione) finirà col prevalere.

Per prevedere quali solventi possano essere utili nei diversi casi che si possono incontrare, occorre classificare tutti i solventi ed i solidi che ci interessano, in base alle forze molecolari di attrazione che esistono al loro interno.

La maggior parte dei solidi di un certo interesse nel restauro di opere d'arte è di natura molecolare e il loro comportamento verso i solventi può essere definito mediante tre tipi di forze di attrazione molecolare:

- dipolo-dipolo o "polarità secca"
- legame idrogeno o "polarità umida"
- forze di dispersione o mancanza di polarità fissa.

È importante tenere l'attrazione dipolo-dipolo separata dal legame idrogeno perché i solidi che tendono a formare legame idrogeno hanno tendenza a sciogliersi in liquidi che contengono il gruppo O—H (inclusa l'acqua).

Per questo motivo abbiamo designato questo tipo di polarità col termine di "polarità umida", un termine che in chimica non esiste (si tratta solo di una forma colloquiale utile nel campo del restauro).

Il termine "polarità secca" (anch'esso non scientifico), è impiegato per definire legami dipolo-dipolo tra molecole che non contengono gruppi O—H e non hanno quindi tendenza a legarsi con l'acqua, o in genere con molecole contenenti gruppo O—H.

I tre tipi di forze di attrazione sono stati calcolati, con una certa approssimazione, per quanto riguarda i solventi. Questo ci permette di rappresentare

tutti i solventi e le loro miscele in un diagramma a forma di triangolo che indica graficamente la loro polarità.

I calcoli per i solidi sono più difficili e pochi dati sono disponibili.

È però possibile valutare sperimentalmente la solubilità di un solido saggiandolo con vari solventi le cui forze di attrazione siano state calcolate. Se si annotano sul diagramma triangolare i casi di solubilità (+) e di insolubilità (-), solitamente i casi positivi si raccolgono in una regione definita del triangolo che viene chiamata "area di solubilità" del solido in questione.

I SOLVENTI

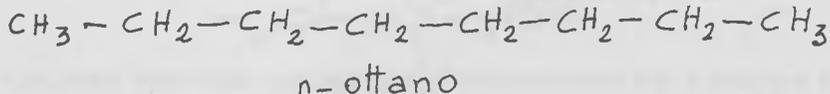
1. Gli idrocarburi

1.1 Idrocarburi alifatici

Le molecole contenenti solo idrogeno e carbonio sono chiamate **idrocarburi**.



Molecole più grandi di quella mostrata qui sopra si formano aggiungendo altri atomi di carbonio in modo da creare una catena di atomi. Gli idrocarburi le cui molecole contengono una catena di atomi di carbonio, sono detti alifatici.



I gruppi estremi della catena sono sempre gruppi -CH_3 e sono chiamati gruppi **metilici**.

I gruppi di centro -CH_2 sono chiamati **metilenici**.

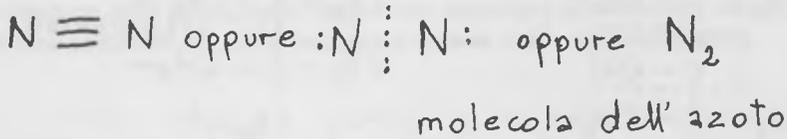
Gli idrocarburi con catene corte sono dei gas (come il metano e il propano); quelli con catene di media lunghezza sono liquidi (come l'ottano) e quelli con le catene più lunghe formano dei solidi (come la paraffina) perché la forza d'attrazione esistente fra le catene di atomi aumenta con la loro lunghezza.

I solventi a base di idrocarburi sono formati da molecole di lunghezza tra 6 e 12 atomi di carbonio. I liquidi con molecola più corta di 6 atomi di carbonio sono troppo volatili, mentre le molecole più lunghe di 12 atomi di carbonio evaporano troppo lentamente.

Gli idrocarburi con catene lineari dritte, non ramificate, (come l'ottano) vengono detti **paraffinici**.

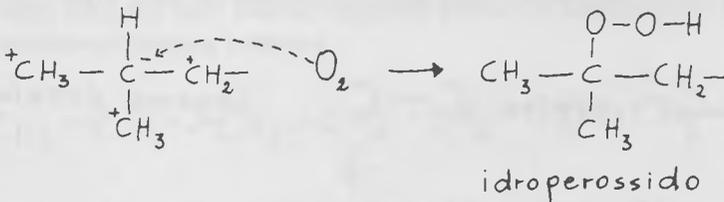
Siccome l'aria è composta per la maggior parte da molecole di azoto (circa 80%) e ossigeno (circa 20%) nell'atmosfera tutte le sostanze organiche sono esposte alla possibilità di reagire con l'ossigeno.

Invece l'azoto è molto stabile e poco reattivo.



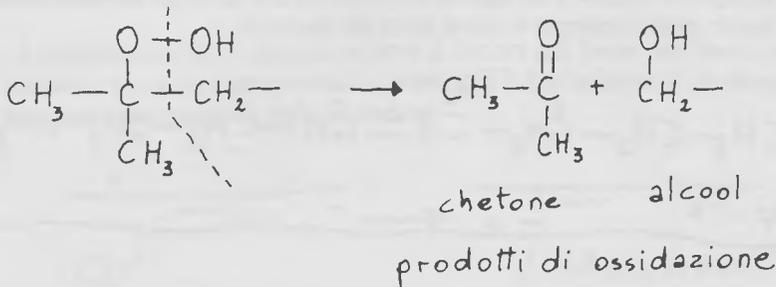
La reazione con l'ossigeno è chiamata **ossidazione**.

Un carbonio terziario è più facilmente ossidabile delle altre parti della catena.

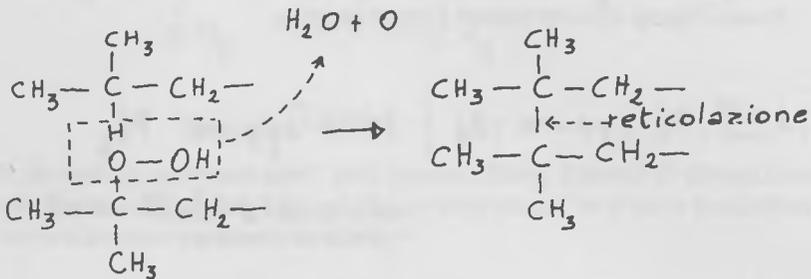


Il prodotto intermedio dell'ossidazione (idroperossido) non è stabile e si scompone in 2 diversi modi:

a) l'idroperossido si rompe

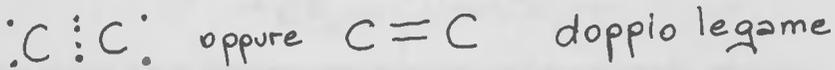
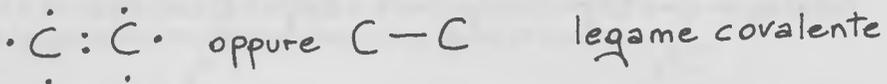


b) si forma una **reticolazione (cross-link)** fra 2 molecole e si crea una molecola più grande.

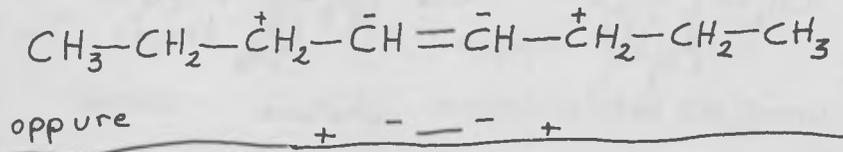


1.2. Doppio legame. Idrocarburi olefinici

2 atomi di carbonio adiacenti possono formare fra loro 2 legami covalenti.



Un legame doppio è un legame più forte fra due atomi di carbonio, ma anche il punto della molecola in cui vi sono più elettroni.

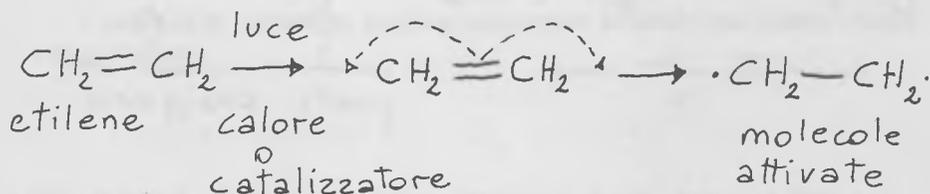


Per questo motivo il doppio legame è un punto reattivo della molecola, anche più di un carbonio terziario.

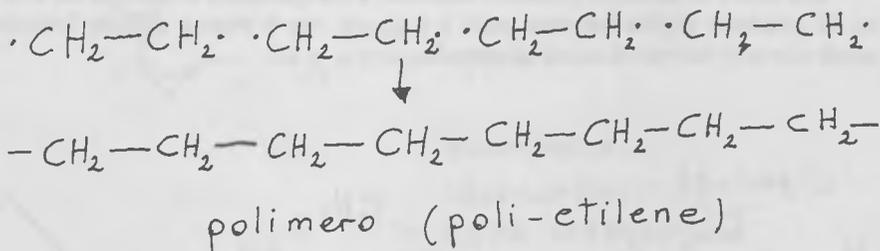
Gli idrocarburi che contengono dei legami doppi vengono detti **olefinici**. Essi subiscono diverse reazioni:

a) **polimerizzazione.**

La prima fase di questa reazione è chiamata attivazione. l'attivazione può essere causata dalla luce (o meglio dalle radiazioni ultraviolette), dal calore o da alcune sostanze capaci di accelerare questa reazione (catalizzatori).

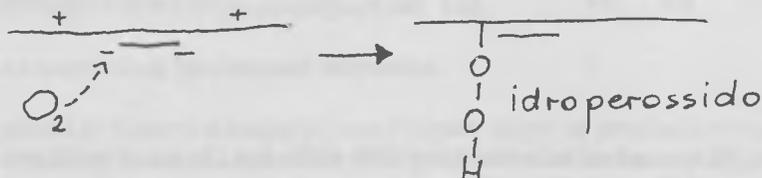


Nella seconda fase diverse molecole attivate si congiungono a formare lunghe catene chiamate **polimeri**.



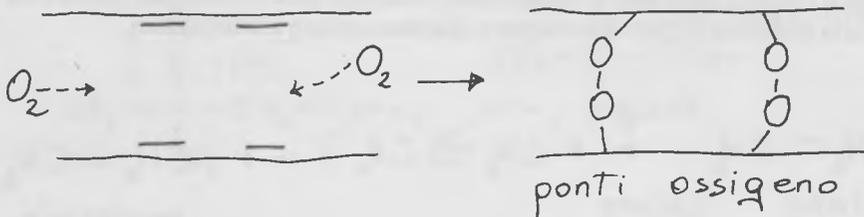
b) **ossidazione.**

L'ossidazione di un doppio legame è ancora più facile dell'ossidazione di un carbonio terziario. Il primo gradino è sempre la formazione di un idroperossido nel punto più negativo della molecola.



Gli idroperossidi sono instabili e possono rompersi o reticolarsi come si è già mostrato per il carbonio terziario.

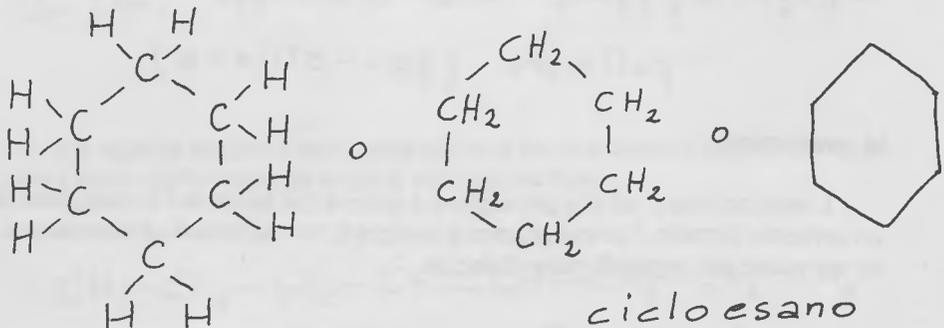
Una reazione particolare dei doppi legami con l'ossigeno è la formazione di ponti-ossigeno.



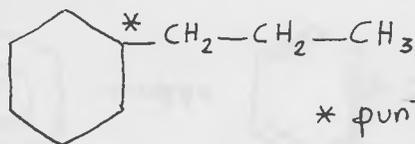
I ponti-ossigeno sono facilmente formati da molecole che hanno 2 o più doppi legami.

1.3 Idrocarburi ad anello. Idrocarburi naftenici.

Sei atomi di carbonio possono facilmente congiungersi a formare un anello. Si possono anche formare anelli a 5 atomi, ma è invece difficile formare anelli con altri numeri di atomi di carbonio.



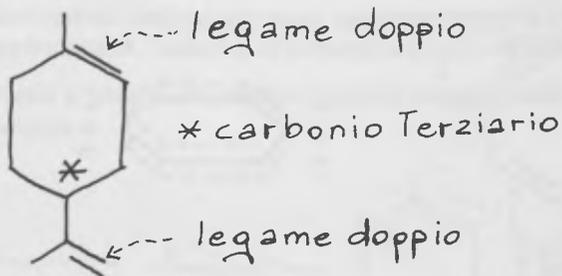
Gli idrocarburi ad anello sono detti **naftenici**. Da questi anelli possono diramarsi delle catene laterali.



* punto di diramazione

Al punto di diramazione c'è sempre un carbonio terziario.

L'essenza di trementina contiene idrocarburi ad anello con catene laterali e doppi legami.



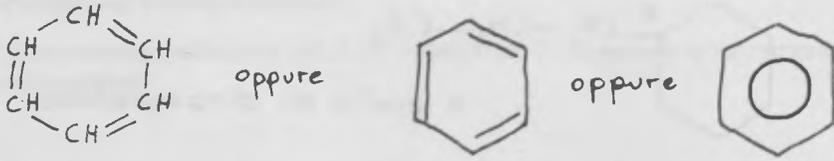
esempio di
idrocarburo contenuto
nella trementina

L'essenza di trementina è quindi leggermente polare (i punti di diramazione e i legami doppi sono leggermente negativi) e alquanto reattiva (si può quindi polimerizzare o ossidarsi).

L'essenza di trementina è un buon solvente delle resine naturali fresche. Oggi però può essere sostituita da un'appropriata miscela di idrocarburi paraffinici e aromatici che sono più stabili (vedi par. 1.6).

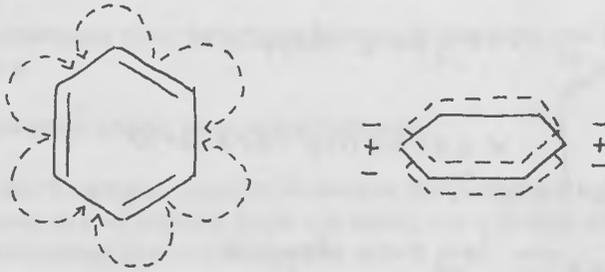
1.4 Anello benzenico. Idrocarburi aromatici.

Un anello di 6 atomi di carbonio con 3 legami doppi ha proprietà speciali. Esso è chiamato anello benzenico e tutti gli idrocarburi contenenti anelli di questo tipo nella loro molecola, vengono chiamati idrocarburi aromatici.



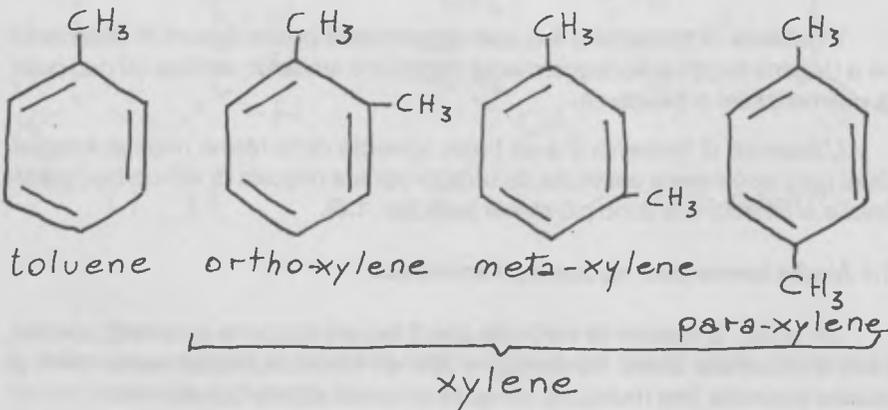
benzene

L'alternanza di legami doppi e legami singoli permette ad alcuni elettroni di ruotare attorno all'anello, non esattamente al livello degli atomi, ma leggermente al di sopra o al di sotto.

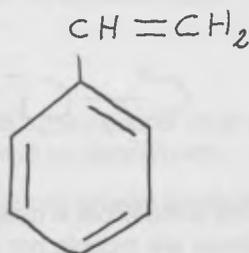


Questa particolare distribuzione degli elettroni causa una leggera polarità e alcune proprietà specifiche degli idrocarburi aromatici (odore, tossicità).

Il benzene, detto anche benzolo, è un solvente utile non tossico; altri solventi vengono formati aggiungendo delle catene laterali all'anello.



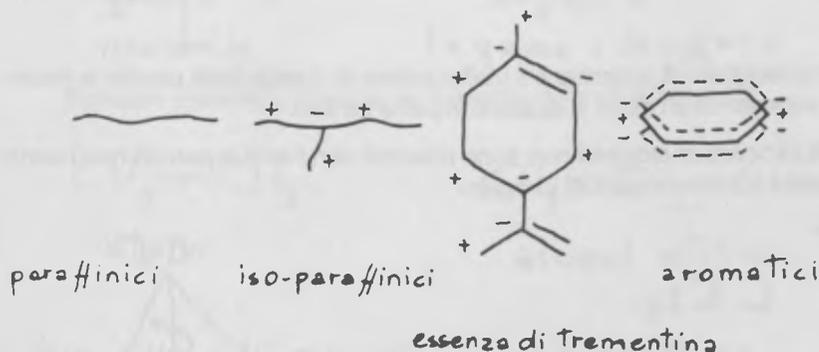
Lo stirene ha anche un doppio legame nella catena laterale.



1.5. Polarità dei solventi a base di idrocarburi.

Gli idrocarburi olefinici non sono usati normalmente come solventi perché sono troppo instabili, l'essenza di trementina è in un certo senso un'eccezione.

I solventi a base di idrocarburi possono essere allineati come segue in ordine di polarità.



1.6. Solventi industriali a base di idrocarburi.

A parte l'essenza di trementina, che è il componente liquido dell'essudato resinoso delle conifere, e i solventi aromatici, ottenuti per distillazione del catrame di carbon fossile, tutti i solventi a base di idrocarburi si ottengono dal petrolio.

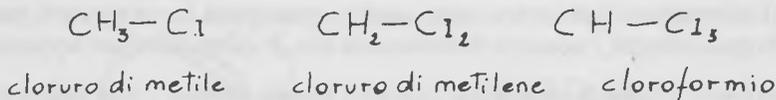
In commercio si trovano molte miscele di idrocarburi che coprono vari gradi di polarità tra gli idrocarburi paraffinici e quelli aromatici. La tabella 1 presenta una lista di alcuni solventi industriali con la loro composizione e il loro punto di ebollizione.

2. Idrocarburi clorurati.

L'introduzione del cloro nelle molecole idrocarboniche crea una polarità di tipo secco.

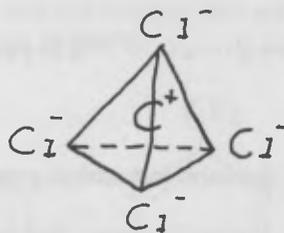
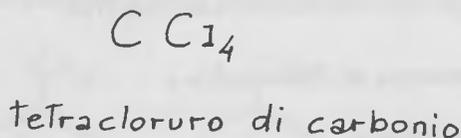


Dato che l'attrazione fra le molecole in questo modo aumenta, si possono usare come solventi molecole più piccole per ottenere una giusta velocità di evaporazione.

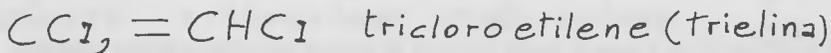


Il tetracloruro di carbonio è il meno polare di questa serie perché la molecola è simmetrica e i dipoli si eludono in parte tra loro.

Gli idrocarburi clorurati non sono miscibili con l'acqua perché non hanno tendenza a formare legami di idrogeno.



Altri solventi clorurati derivano dalle molecole dell'etilene e dell'etano.



Il clorotene è meno velenoso della trielina e di altri solventi clorurati ed è più adatto all'uso nel restauro.

Gli idrocarburi clorurati non sono infiammabili.

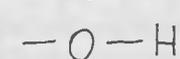
3. Gruppi funzionali.

Molti solventi sono formati aggiungendo un gruppo di atomi, contenente ossigeno e azoto, alla molecola di un idrocarburo.

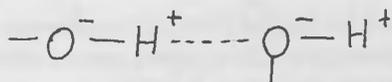
Questi gruppi vengono chiamati **gruppi funzionali**; essi modificano la polarità della molecola.

3.1 Gli alcool.

Gli alcool contengono il gruppo ossidrilico che è polarizzato e può formare legami di idrogeno.



gruppo
ossidrilico



dipoli e
legame idrogeno

Il gruppo ossidrilico provoca un aumento della polarità umida.



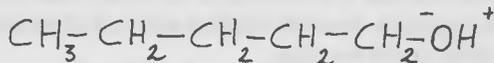
etano



alcool etilico



n-pentano



alcool a-amilico

Man mano che la catena di atomi di carbonio si allunga, la polarità umida e la miscibilità con l'acqua diminuiscono.

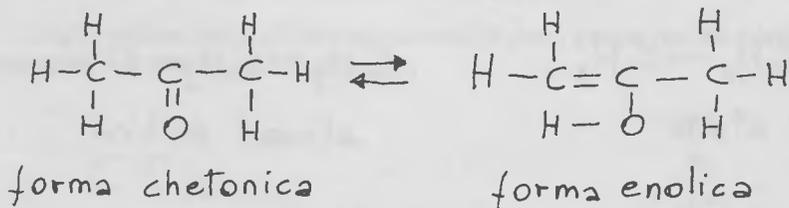
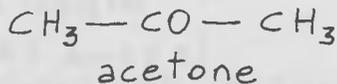
L'alcool etilico è completamente miscibile con l'acqua (cioè in ogni rapporto) mentre l'alcool n-amilico è miscibile solo con una quantità limitata d'acqua (o viceversa, l'acqua è miscibile solo con una quantità limitata di alcool n-amilico).

3.2. I chetoni.

I chetoni sono caratterizzati dalla presenza di un gruppo carbonile che è polarizzato e causa l'aumento della polarità secca.

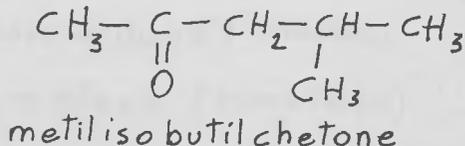
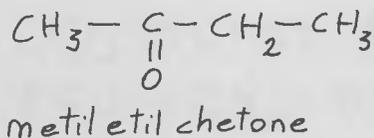


Se però un gruppo metilico o metilenico è posto vicino al gruppo carbonile, anche la polarità umida aumenta perché attraverso uno spostamento di legami si può formare un gruppo ossidrilico.



Alcune molecole di chetone si trasformano in una molecola leggermente diversa, contenente un gruppo ossidrilico, che è chiamata la forma enolica del chetone. Le frecce indicano che la reazione avviene nei due sensi (il chetone normale si può riformare a partire dalla forma enolica).

Altri chetoni interessanti sono:



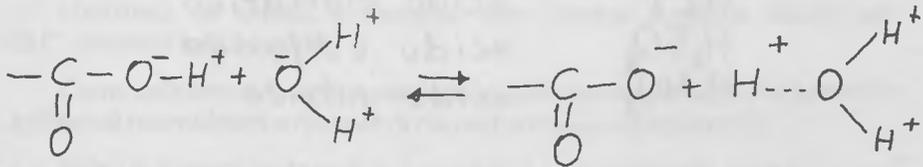
Questi solventi evaporano più lentamente dell'acetone e sono spesso più utili per il restauro.

Anche questi chetoni hanno poco di polarità umida perché presentano gruppi metilici e metilenici vicino al gruppo carbonile.

3.3. Acidi.

Alcuni gruppi funzionali oltre a modificare la polarità, danno alle molecole particolari proprietà chimiche.

Il gruppo — COOH viene chiamato gruppo **acido** o **carbossilico**; esso può reagire con l'acqua.



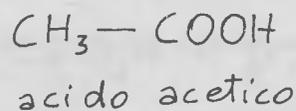
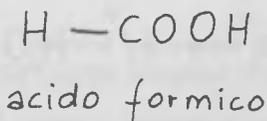
Il gruppo acido viene ionizzato dall'acqua e libera degli ioni H⁺ chiamati **ioni idrogeno**. Come mostrano le frecce, la reazione può avvenire nei due sensi, questo permette agli ioni di ricombinarsi per riformare acido non dissociato.

Solo un numero limitato di ioni idrogeno è quindi presente in una soluzione acquosa di un acido di questo tipo (circa uno ione idrogeno ogni 1000 molecole di acido).

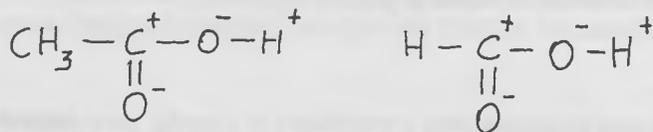
Per definizione, tutte le sostanze che producono ioni idrogeno quando entrano in contatto con l'acqua sono detti **acidi**.

Lo ione idrogeno ha il gusto del limone (tipico gusto acido) ed è molto attivo dal punto di vista chimico; ad esempio esso può corrodere alcuni metalli, dissolvere il carbonato di calcio e spezzare le molecole delle proteine.

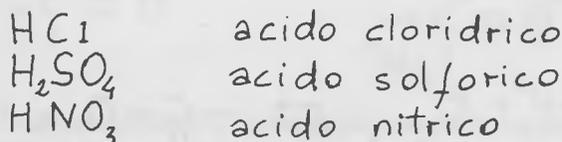
Gli acidi del tipo COOH sono detti **acidi organici** e sono **acidi deboli** perché liberano, a contatto con l'acqua, un piccolo numero di ioni idrogeno.



In assenza d'acqua questi acidi si comportano come solventi molto polari perché la parte non polare delle molecole è piccola, mentre è presente sia la polarità umida che quella secca.



Ci sono altri acidi che non sono formati da una molecola del tipo idrocarburo, e non contengono il gruppo COOH; questi acidi sono gli **acidi inorganici**.



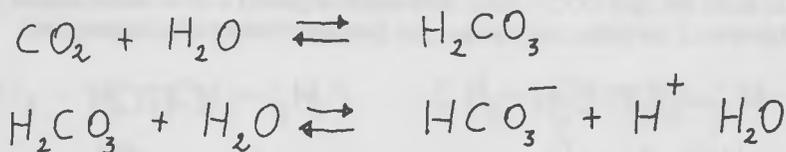
Gli acidi sopra elencati sono **acidi forti** perché producono molti ioni idrogeno.



La reazione di ionizzazione si svolge in un solo verso e produce uno ione idrogeno per ogni molecola di acido cloridrico o nitrico (l'acido solforico libera 2 ioni idrogeno per ogni molecola).

Questi solidi inorganici non possono essere considerati solventi neanche in assenza di acqua.

Un acido inorganico molto debole si forma dall'anidride carbonica quando si discioglie in acqua.



Siccome l'anidride carbonica è presente sempre nell'atmosfera, una certa quantità di questo acido è sempre disciolto nell'acqua; questo è il motivo per cui l'acqua distillata è leggermente acida.

Ammine, Basi.

Il gruppo —NH^2 è detto gruppo amminico. Esso può reagire con l'acqua:



L'ammina si ionizza a contatto con l'acqua e libera alcuni ioni OH^- , chiamati **ioni ossidrilici**.

Come indicano le frecce, la reazione avviene nei due sensi, il che permette agli ioni di ricombinarsi e formare di nuovo l'ammina non dissociata.

Solo un numero limitato di ioni ossidrilici è perciò presente nella soluzione acquosa di un'ammina, circa uno ione ossidrilico ogni 1000 molecole di ammina. Per definizione tutte le sostanze che cedono ioni ossidrilici quando vengono a contatto con l'acqua vengono chiamate **basi**.

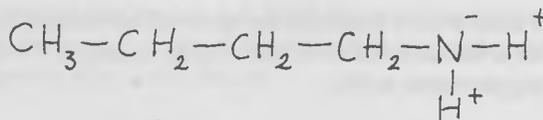
Lo ione ossidrilico ha gusto amaro ed è molto attivo dal punto di vista chimico; ad esempio esso può spezzare le molecole dei grassi e neutralizzare gli acidi.



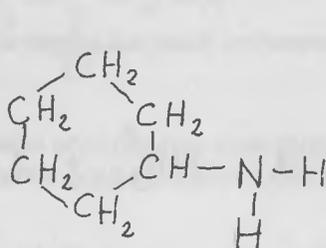
neutralizzazione di un acido da parte di una base (e vice-versa)

Le ammine sono **basi deboli** perché formano un piccolo numero di ioni ossidrilici quando vengono a contatto con l'acqua.

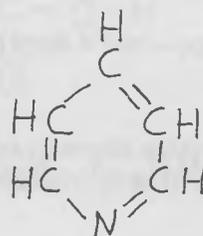
In assenza d'acqua le ammine si comportano come solventi piuttosto polari con alcune possibilità di formare legami di idrogeno (polarità umida).



n-butilammina

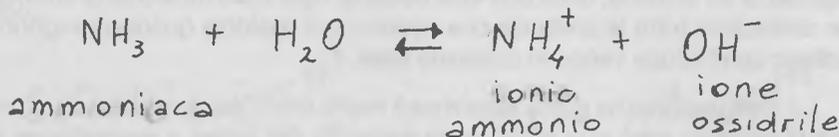


cicloesilammina



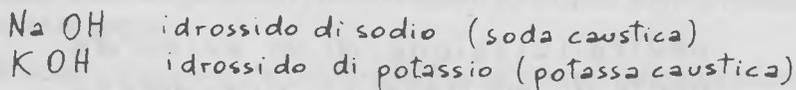
piridina

L'ammoniaca è una base ancora più debole delle ammine. La sua basicità è dovuta ad una reazione di ionizzazione dello stesso tipo.



Ci sono poi altre basi che non sono formate a partire da molecole del tipo idrocarburo, né contengono un gruppo ammonico.

Queste sono le **basi inorganiche**, come ad esempio

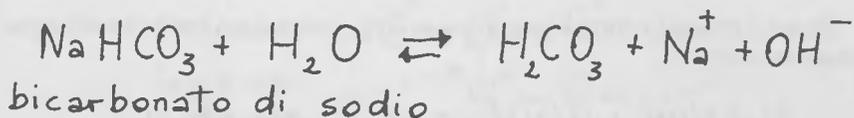


Queste sono definite basi forti (o alcali) perché formano un largo numero di ioni ossidrile quando vengono a contatto con l'acqua.



La reazione avviene solo in un senso e si forma uno ione ossidrile da ogni unità di idrossido di sodio.

Ci sono altre basi inorganiche che sono basi più deboli degli alcali.

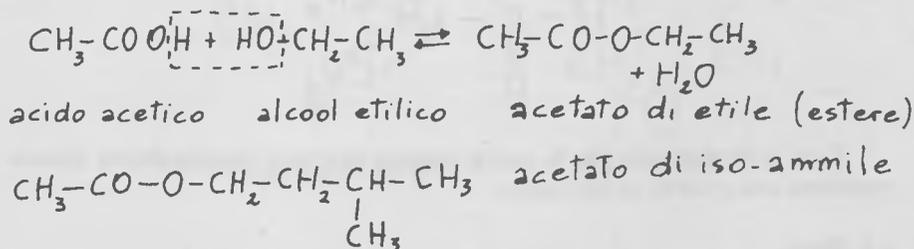


Il carbonato di sodio (o soda) è una base più debole dell'idrossido di sodio (soda caustica) perché produce molto meno ioni ossidrile. Il bicarbonato di sodio è ancora più debole.

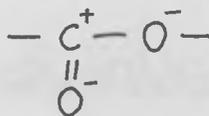
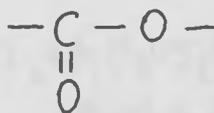
L'ammonio e le basi inorganiche non si possono considerare solventi, anche se possono essere usate in restauro come agenti di pulitura a causa della loro attività chimica.

3.5. Gli esteri e gli amidi.

Gli acidi possono combinarsi con gli alcool per formare **esteri**

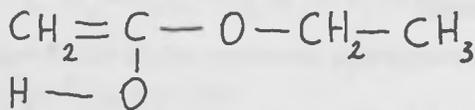


Tutti gli esteri contengono il gruppo:



che conferisce una certa polarità secca alla molecola. Comunque si possono formare anche legami idrogeno quando vi è un gruppo metilico o metilenico vicino al gruppo carbonile, perché può essere formata una **forma enolica**, come

nel caso dei chetoni.

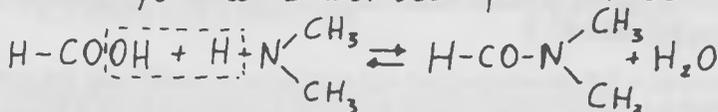


acetato di etile nella forma enolica

Gli acidi possono combinarsi anche con l'ammoniaca o con le ammine per formare le ammidi.

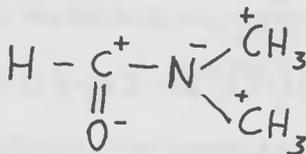


acido formico ammoniaca formammide



acido formico

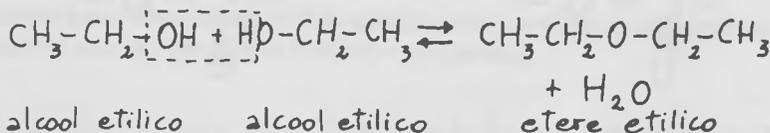
La dimetilformamide è un solvente con forte polarità, soprattutto del tipo secco.



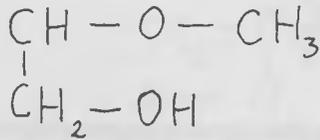
È un buon solvente per le resine naturali ossidate, perché anche queste mostrano una polarità di tipo secco.

3.6. Eteri.

Gli eteri sono formati dalla combinazione di due alcool

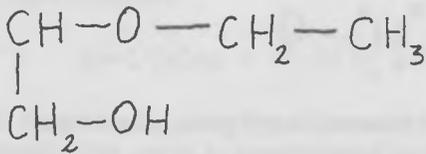


La polarità del gruppo etere è soprattutto di tipo secco.



etere monometilico
del glicoletilenico
(metil cellosolve)

La stessa cosa si può fare con alcool etilico.



etere monoetilico
del glicoletilenico
(cellosolve)

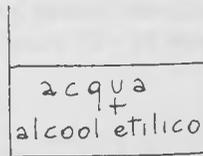
I due "cellosolve" hanno particolari proprietà solventi perché essi hanno sia gruppi che producono polarità secca che gruppi che producono polarità umida nella loro molecola.

SOLUZIONI, EMULSIONI ED USO DI SOLVENTI

1. Miscibilità dei liquidi.

Quando due liquidi vengono mescolati insieme, essi possono formare un'unica fase liquida; il che significa che la separazione tra i due liquidi diviene invisibile. Un esempio è la miscela di acqua e alcool etilico.

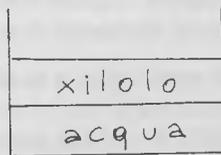
In questo caso i liquidi sono detti **miscibili**.



miscibilità

In altri casi restano due fasi liquide separate, la cui linea di separazione è chiaramente visibile. Questo è il caso di acqua e xilolo.

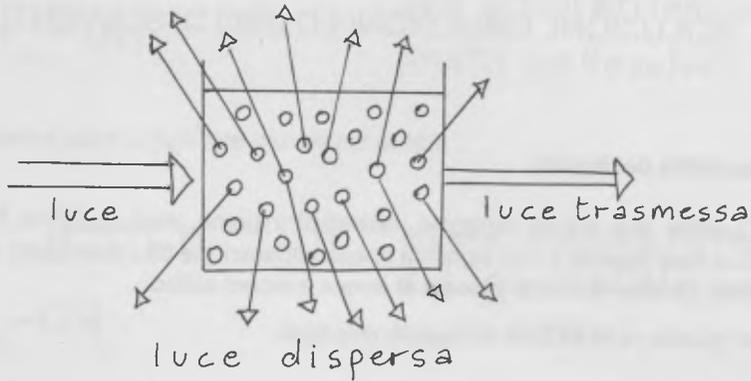
lo xilolo, più
leggero, resta
sopra l'acqua



non miscibilità

Se i due strati vengono mescolati energicamente, si interrompe temporaneamente la linea di separazione ma i due liquidi restano ugualmente divisi.

A seconda dei casi si ottiene una sospensione di gocce di xilolo in acqua o viceversa.



Anche se le gocce sono molto piccole esse manifestano la loro presenza poiché disperdono la luce incidente in tutte le direzioni.

Il liquido perde buona parte della sua trasparenza ed assume un aspetto lattiginoso (determinato dal fatto che la luce incidente è bianca).

La sospensione non è stabile (a meno che non venga stabilizzata mediante sostanze tensio-attive): non appena l'azione meccanica di mescolamento viene interrotta, i liquidi si riseparano formando due strati trasparenti.

Le regole della miscibilità sono uguali a quelle della solubilità: liquidi di simile natura sono miscibili perché tra le loro molecole esistono importanti forze di attrazione, e quindi, a parità di attrazione elettrica, il disordine (miscela di liquidi) prevale sullo stato ordinato (liquidi separati).

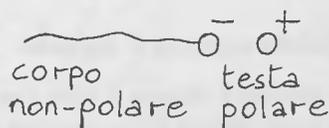
Liquidi di natura diversa non sono miscibili poiché non esistono forze di attrazione tra le loro molecole e quindi il disordine non può prevalere sullo stato ordinato che risulta avvantaggiato dall'attrazione tra molecole uguali, esistente nei liquidi separati.

In casi intermedi il diagramma dei solventi triangolare può aiutare a prevedere la miscibilità o meno di due o più liquidi.

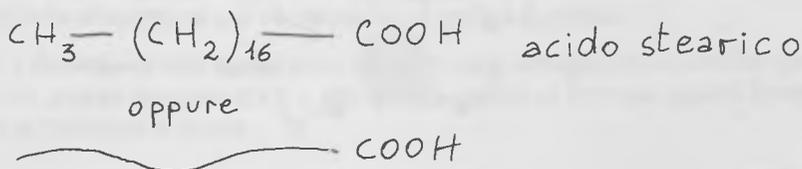
2. Agenti tensio-attivi. Emulsioni.

Le sospensioni instabili possono essere stabilizzate impiegando delle **so-
stanze tensio-attive** (dette anche **tensioattivi**).

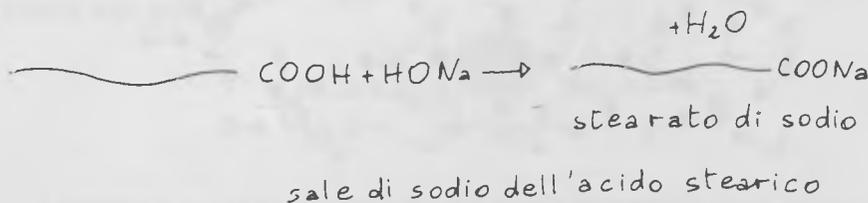
Le molecole dei tensioattivi sono costituite da un corpo non polare abba-
stanza lungo e da una testa polare. Nel tipo più comune la parte polare è for-
mata da un grande ione negativo e da un piccolo ione positivo.



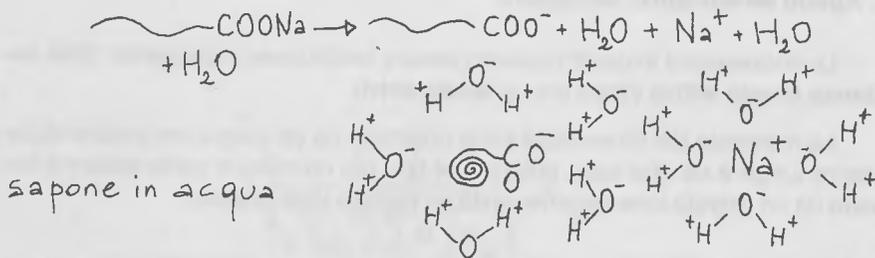
Questo tipo di molecole può essere ricavato dagli acidi organici, con cate-
na di idrocarburi di media lunghezza (16 - 18 atomi).



Se l'acido viene neutralizzato con soda caustica, si ottiene il sale di sodio
dell'acido stearico.



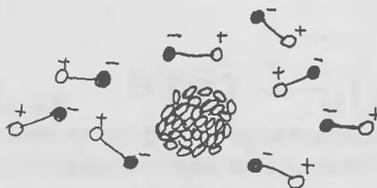
A contatto con l'acqua il sale si ionizza e le molecole di acqua circondano
lo ione positivo e la parte negativa della molecola dell'acido.



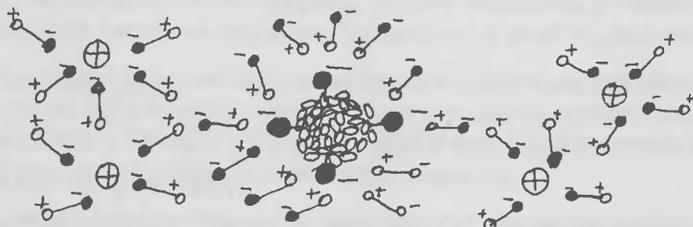
Il nome corrente di questa sostanza è: **sapone**.

La tensioattività del sapone è dovuta al fatto che la parte non polare può legarsi alle sostanze non polari mentre la parte polare può formare legami idrogeno con le molecole di acqua.

Se consideriamo una goccia di un liquido non polare che forma in acqua una sospensione instabile,



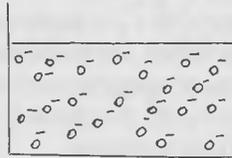
vediamo come la sospensione può stabilizzarsi con l'aggiunta di sapone.



ioni sodio molecole di sapone ioni sodio
in acqua intorno alle gocce in acqua
non polari

In questo caso, le gocce della sostanza non polare non riescono a riunirsi poiché, possedendo cariche elettriche dello stesso segno (negativo), tendono a respingersi.

Una sospensione stabilizzata viene chiamata **emulsione**.

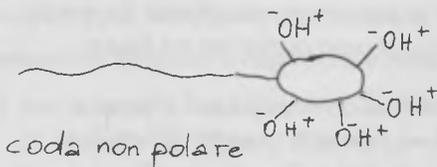


emulsione
(sospensione stabilizzata)

Le emulsioni sono facilmente distinguibili dalle soluzioni per il loro aspetto opaco e lattiginoso (il latte è un'emulsione), dovuto alla dispersione della luce. Le vere soluzioni sono invece trasparenti.

L'azione pulente dei saponi e degli altri agenti tensioattivi (generalmente chiamati detergenti), è dovuta alla formazione di sospensioni stabilizzate di particelle di sporco di per sé difficilmente solubili in acqua.

I **detergenti non ionici** sono costituiti da una coda non polare che contiene più gruppi alcoolici (OH) o altri gruppi capaci di formare legami idrogeno con le molecole di acqua.



detergente non-ionico

testa capace di formare legami idrogeno

I detergenti non ionici possono avere la stessa azione dei saponi, senza liberare però ioni sodio che tendono a rendere basica la dispersione.

Infatti i sali di sodio di acidi organici deboli producono basicità (e possono perciò danneggiare materiali sensibili agli alcali), secondo la reazione:



Questa reazione è detta **idrolisi**: idrolisi basica se si formano ioni ossidrile (come nel caso sopra descritto), idrolisi acida se si formano ioni idrogeno.

3. Calcolo della concentrazione delle soluzioni.

Quando un liquido viene miscelato con una o più sostanze solide o liquide formando una soluzione, la composizione di tale soluzione può essere definita indicando per ogni sostanza la quantità che si trova disciolta in una certa quantità di soluzione. La quantità disciolta in un'unità di volume è chiamata la **concentrazione** della sostanza considerata nella soluzione.

Quando un solido è disciolto in un liquido, la concentrazione viene spesso espressa come il peso del solido (grammi), sciolto in 100 ml di solvente; poiché generalmente esiste poca differenza tra il volume della soluzione e quello del solvente, questa definizione può essere considerata più o meno equivalente alla definizione di concentrazione data precedentemente.

esempio: 10 grammi di NaCl vengono disciolti
in 500 millilitri di acqua

La concentrazione di NaCl nell'acqua è $= \frac{10}{500} = 2\% \left(\frac{p}{v}\right)$

Il simbolo p/v (rapporto tra peso e volume) indica il tipo di unità usato per calcolare la percentuale.

Possono talvolta essere impiegate le percentuali peso/peso (p/p) o volume/volume (v/v), quest'ultime soprattutto nel caso di miscele tra liquidi.

esempio: l'acetone viene diluito 1 a 4 con l'acqua;
cio' equivale a dire che 3 parti di acqua
sono mescolate ad 1 parte di acetone

La concentrazione dell'acetone è $\frac{1}{4} = 25\% \text{ (v/v) in acqua}$.

Quando le concentrazioni vengono espresse in percentuali, è importante indicare il tipo di percentuale usata (p/v, p/p, v/v), poiché le cifre possono cambiare a seconda del tipo di percentuale usato.

In chimica, le concentrazioni vengono espresse in grammo-molecole (o moli) per litro. Un grammo-molecola (o una mole) è il numero di grammi corrispondenti al peso molecolare della sostanza disciolta.

esempio: acido cloridrico HCl

peso molecolare = 36 ($\text{H} = 1$ $\text{Cl} = 35$)

1 grammo molecola = 36 g

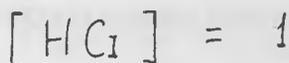
soluzione 1 mol = 1 grammo molecola/litro = 36 g/litro

= 3,6 g / 100 = 3,6% (p/v)

soluzione 0,5 mol = 0,5 grammo-molecola/litro =

= 18 gr/litro = 1,8% (p/v)

Una soluzione di un grammo-molecola per litro è detta molare (abbreviato 1 mol oppure 1M), una soluzione con mezzo grammo-molecola sarà 0.5 molare (0.5 mol o 0.5M).



Le parentesi quadre sono usate per indicare le concentrazioni molari. L'equazione sopra riportata significa che la soluzione di acido cloridrico è 1 molare.

4. Soluzioni acide e basiche - pH.

Spesso è utile sapere se una soluzione in acqua è acida, neutra o basica.

Secondo la definizione degli acidi e delle basi si può dire che:

- (a) una soluzione è acida quando la concentrazione degli ioni idrogeno è maggiore di quella degli ioni ossidrilici;



- (b) una soluzione è neutra se ha la stessa concentrazione di ioni idrogeno e ioni ossidrilici;



(c) una soluzione è basica quando la concentrazione degli ioni ossidrile è maggiore di quella degli ioni idrogeno;



Per sapere se una soluzione è acida o basica è necessario quindi conoscere la concentrazione degli ioni OH^- e degli ioni H^+ .

A causa dell'esistenza della reazione di neutralizzazione che può avvenire nei due sensi (equilibrio di neutralizzazione),



il prodotto delle concentrazioni molari di H e OH deve essere costante, ossia uguale ad un numero noto.

Questa condizione viene così espressa:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = \text{costante}$$

$$\text{costante} = 10^{-14}$$

Il numero è estremamente piccolo con tredici zeri dopo la virgola e prima della cifra 1.

In base all'equazione precedente, se si conosce $[\text{H}^+]$, si può calcolare $[\text{OH}^-]$ e viceversa. Normalmente, per sapere se una soluzione è acida, neutra o alcalina si preferisce misurare $[\text{H}^+]$.

Poiché $[\text{H}^+]$ è spesso un numero molto piccolo, con molti zeri, dopo la virgola, esso viene semplificato con un procedimento matematico.

Se una soluzione è neutra:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{e} \quad [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{si ha } [\text{H}^+] = 10^{-7} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

per rendere il numero 10^{-7} più semplice, viene cambiato nel suo reciproco

10^7 e poi nel logaritmo del reciproco che è 7.

Questo ultimo numero viene detto il pH della soluzione.

pH di una soluzione neutra = 7

Una soluzione molto basica può avere una concentrazione di ioni ossidrilici uguale a 1 (questo è il caso della soda caustica 1 molare). Secondo quanto è stato detto:

$$\text{se } [\text{OH}^-] = 1 \quad \text{e} \quad [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \times 1 = 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14}$$

$$\text{reciproco} = 10^{14} \quad \text{logaritmo del reciproco} = 14 \quad \text{pH} = 14$$

pH di una soluzione molto basica = 14

Una soluzione molto acida può avere una concentrazione di ioni idrogeno pari a 0.1 (questo è il caso dell'acido cloridrico 0.1 molare).

In questo caso:

$$\text{se } [\text{H}^+] = 0.1 = 10^{-1} \quad \text{e} \quad [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-13} \quad [\text{H}^+] = 10^{-1}$$

$$\text{reciproco} = 10^1 \quad \text{logaritmo del reciproco} = 1 \quad \text{pH} = 1$$

pH di una soluzione molto acida = 1

Nel caso di una concentrazione di ioni idrogeno pari a 1 (come per l'acido cloridrico 1 molare) il pH non sarà 1 ma 0 poiché:

$[H^+] = 1 = 10^0$ reciproco = 10^0 logaritmo = 0
pH di una soluzione estremamente acida = 0

Il pH può essere misurato per mezzo di indicatori che cambiano colore a seconda del pH (come il tè quando vi viene aggiunto il limone).

Il pH può essere inoltre misurato con un apparato elettrochimico detto "pHmetro".

5. Uso dei solventi. Velocità di evaporazione.

Un solvente dovrebbe avere una velocità di evaporazione adatta al compito da svolgere.

Nella pulitura dei dipinti, ad esempio, se un solvente evapora troppo rapidamente (come può accadere con l'acetone) non si riesce ad ammorbidire gli strati di vernice ossidata e a rimuoverli prima che il solvente evapori.

Se viceversa l'evaporazione è troppo lenta, il solvente può restare a contatto con il dipinto talmente a lungo da ammorbidire anche lo strato originale. In queste condizioni il dipinto può essere seriamente danneggiato da una pur leggera azione meccanica.

Inoltre un solvente che evapora lentamente lascia la superficie del dipinto umida per lungo tempo favorendo l'adesione di polvere alla superficie.

Esempi di solventi con velocità di evaporazione troppo bassa sono la glicerina e la trietanolamina.

Nel caso di impregnazione di un oggetto, se il solvente usato come veicolo del consolidante ha un'alta velocità di evaporazione, la penetrazione del consolidante può essere ostacolata, mentre una bassa velocità di evaporazione può lasciare la superficie appiccicosa per lungo tempo.

La velocità di evaporazione può essere facilmente valutata se si conosce la **tensione vapore** del solvente a temperatura ambiente. La tensione vapore viene misurata in millimetri di mercurio, l'espressione abbreviata è mm Hg (occorre ricordare che i liquidi bollono quando la tensione vapore arriva a 1 atmosfera e che 1 atmosfera è uguale a 760 mm Hg).

I solventi con tensione vapore tra 2 e 5 mm Hg a temperatura ambiente sono i migliori per le operazioni di restauro sopra descritte. Un intervallo più ampio, da 1 a 20 mm Hg può forse essere considerato per un uso generico nel campo della conservazione.

Purtroppo la tensione vapore a temperatura ambiente di un solvente non è sempre facilmente reperibile (alcuni dati sono riportati sulla tavola dei solventi in appendice). Utili indicazioni possono comunque essere ricavate dal **punto di ebollizione**.

I solventi a base di idrocarburi che bollono tra i 130°C e i 170°C sembrano essere i più adatti ad operazioni di restauro.

Il punto di ebollizione può essere anche più basso nel caso di solventi polari poiché per essi la tensione vapore diminuisce maggiormente con la temperatura.

L'acqua (punto d'ebollizione 100°C) è un solvente accettabile mentre l'alcool etilico (punto d'ebollizione 78°C), anche se ancora utilizzabile, evapora un po' troppo rapidamente.

6. Problemi di sicurezza nell'uso dei solventi. Tossicità e infiammabilità.

Molti solventi sono tossici e una prolungata esposizione ai vapori può causare avvelenamenti.

La pericolosità di un solvente viene correttamente valutata in base al valore della massima concentrazione accettabile nell'aria ("Threshold limit", TL) in base alla regolamentazione sanitaria applicata per la protezione dei lavoratori delle industrie, esposti continuamente all'azione dei solventi.

Questa concentrazione viene espressa in parti per milione (p.p.m.). Una cifra bassa (es.: sotto 25), indica una alta tossicità. Una cifra tra 25 e 100 corrisponde ad un livello tossico medio (molti dei solventi più usati rientrano in questo gruppo), mentre tra 100 e 1000 si trovano solventi a bassa tossicità.

È necessario ricordare che le tavole che riportano le massime concentrazioni accettabili vengono continuamente aggiornate e che ad ogni revisione alcuni valori vengono abbassati, essendo stato scoperto l'effetto tossico a lungo termine di alcuni solventi.

È quindi opportuno considerare tutti i solventi come potenzialmente pericolosi e prendere le dovute precauzioni per limitare la loro concentrazione nell'aria dell'ambiente di lavoro e per ridurre i tempi di esposizione dell'operatore.

Particolare cautela va adottata nel caso di puliture di dipinti, che possono richiedere una prolungata esposizione ai vapori dei solventi.

Occorre prendere precauzioni anche per l'uso di solventi infiammabili.

L'infiammabilità viene valutata misurando il **punto di infiammabilità** di un solvente ("flash point").

Il punto di infiammabilità corrisponde alla temperatura in cui i vapori di solvente mescolati ad aria possono infiammarsi se vengono a contatto con una fiamma o una scintilla.

Se il punto di infiammabilità è al di sotto della temperatura ambiente, o di poco al di sopra, vanno prese severe misure antincendio, soprattutto se vengono usate quantità notevoli di solvente.

La regolamentazione internazionale sui trasporti considera come potenzialmente pericolosi tutti i liquidi con un punto di infiammabilità inferiore a 38°C.

Spesso i restauratori ignorano che il fuoco inizia generalmente nella fase vapore e non in quella liquida. Perciò, quando viene impiegato un solvente volatile e l'aria comincia a saturarsi di vapori del solvente, una semplice scintilla (un normale interruttore può produrla al momento dell'accensione) o una sigaretta accesa possono infiammare l'aria anche se si trovano lontano dal liquido infiammabile.

Miscele di Solventi.

Nelle operazioni di restauro vengono spesso impiegate miscele di solventi. Le proprietà solventi di una miscela possono essere valutate facilmente conoscendo i tre parametri di solubilità di tutti i componenti: si moltiplicano i parametri di ciascun componente per la concentrazione che esso ha nella miscela e si sommano i risultati per ogni parametro.

Per maggior precisione si dovrebbero usare le concentrazioni molari (numero di grammo-molecole per 100 grammo-molecole di miscela) ma, dato che i parametri stessi non sono estremamente precisi, si possono invece considerare le concentrazioni in volume (v/v) o in peso (p/p).

parametri

	N	D	W
M. I. K.	58	22	20
metil-cellosolve	39	22	39
dimetilformammide	41	32	27

parametri moltiplicati per le concentrazioni

	N	D	W
M. I. K. (30%)	$58 \times \frac{30}{100}$	$22 \times \frac{30}{100}$	$20 \times \frac{30}{100}$
metil-cellosolve (30%)	$39 \times \frac{30}{100}$	$22 \times \frac{30}{100}$	$39 \times \frac{30}{100}$
dimetilformammide (40%)	$41 \times \frac{40}{100}$	$32 \times \frac{40}{100}$	$27 \times \frac{40}{100}$

parametri della miscela

	N	D	W
M. I. K.	17.4	6.6	6.0
metil-cellosolve	11.7	6.6	11.7
dimetilformammide	16.4	12.8	10.8
	<u>45.5</u>	<u>26.0</u>	<u>28.5 = 100</u>

La miscela può così essere posizionata nel diagramma triangolare e si può valutare il suo comportamento nei confronti di sostanze solide delle quali sia nota l'area di solubilità.

Se ai solventi vengono aggiunti componenti acidi o basici (e acqua), le proprietà della miscela non possono essere valutate considerando soltanto i parametri di solubilità, ma devono essere prese in considerazione anche possibili reazioni chimiche degli ioni idrogeno o ossidrile.

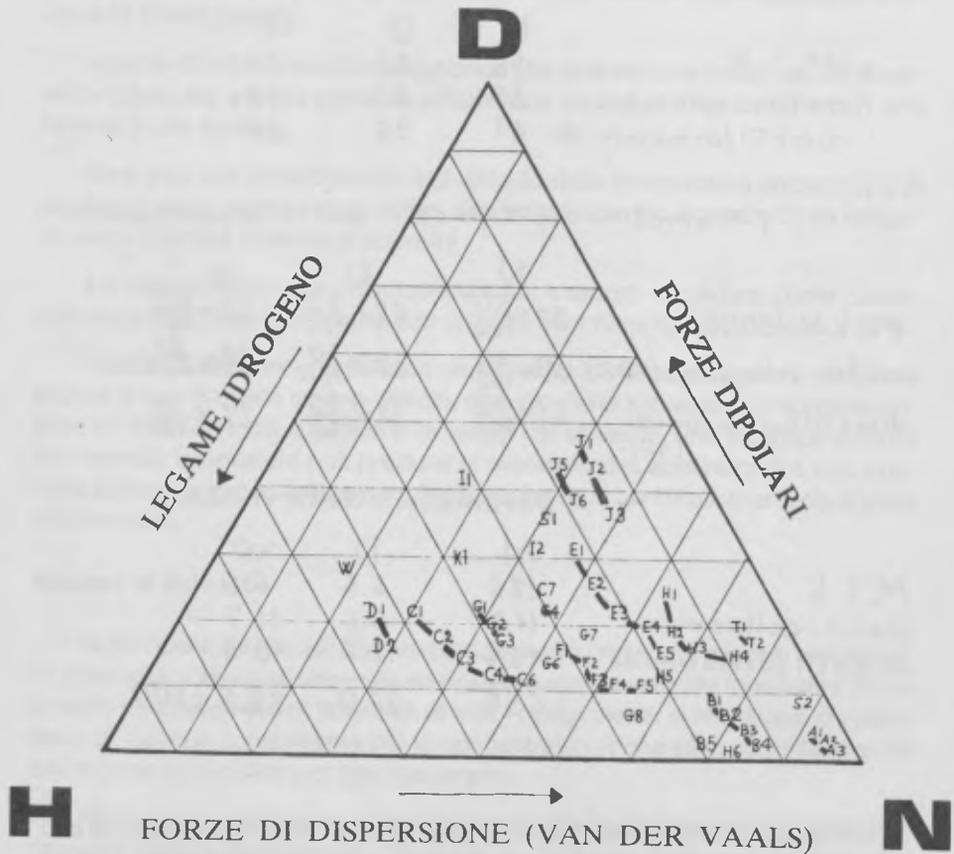


DIAGRAMMA DEI SOLVENTI

Dati da "Predicting Resin Solubilities" di J. P. Teas, edito da Ashland Chemicals Company, Columbus, Ohio. Vedere anche le Tavole dei Solventi nelle pagine seguenti.

TAVOLA DEI SOLVENTI

Simbolo nel diagramma	nome	P. Eb. °C	tensione di vapore mmHg °C	P. Sp.	Tossicità TLV ppm	flash point °C	parametri di solubilità N D H	altri nomi
<u>Idrocarburi alifatici</u>								
A 1	white spirit	150-196	14 30	0,77	500	38	90 4 6	acqua minerale
A 2	V.M. & P nafta	118-139	-	0,75	440	-7	94 3 3	
-	n - eptano	99	40 22	0,68	400	-4	100 0 0	
<u>Idrocarburi aromatici</u>								
B 1	Benzene	80	74,6 20	0,88	10	-11	78 8 14	Benzolo
B 2	Toluene	110	37 30	0,86	100	4	80 7 13	Toluolo
B 3	Xilene	138-140	10 30	0,87	100	17	83 5 12	Xilolo
B 4	Etil benzene	136	10 25	0,86	100	15	87 3 10	
B 5	Stirene	146	6,5 25	0,91	50	31	78 4 17	Stirolo
<u>Idrocarburi ciclici</u>								
T 1	Dipentene	175	2 20	0,84	~100	41	75 20 5	
T 2	Essenza di trementino	154-170	4 20	0,85-0,87	100	34	77 18 5	acqua ragia
-	Cyclohexane	81	47 20	0,78	300	-20	94 2 4	

simbolo nel diagramma	nome	P. Eb. °C	tensione di vapore mm Hg °C	P. Sp.	Tossicità flash TLV ppm	flash point °C	Parametri di solubilità: N D H	altri nomi
	<u>Alcool</u>							
C 1	Alcool metilico	65	95 20	0,79	200	18	30 22 48	metanolo
C 2	Alcool etilico	78	40 20	0,79	1000	12	36 18 46	etanolo
C 3	Alcool propilico	97	21 25	0,80	200	25	40 16 44	propanolo
-	Alcool isopropilico	82	33 20	0,79	400	12	- - -	isopropanolo
C 4	Alcool n-butilico	114	5,5 20	0,81	50	24	43 15 42	butanolo
-	Alcool butilico secondario	99	12 20	0,81	50	23	- - -	-
-	Alcool isobutilico	108	9 20	0,80	~100	37	- - -	-
-	Alcool butilico terziario	82	42 25	0,78	100	11	- - -	-
-	Alcool n-amilico	138	1 13	0,82	100	37	46 13 41	-
C 6	Cicloesanol	161	1 20	0,95	50	67	50 12 38	-
D 1	Glicerina	290	0,0025 30	1,26	-	175	25 23 52	-
D 2	Glicol etilenico	198	0,06 20	1,11	400	115	30 18 52	glicol
-	Cloridrina etilenica $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$	128	4,8 20	1,20	1	60	- - -	2-cloro etanolo
C 7	Diacetonil alcool $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	168	1 20	0,93	50	65	45 24 31	-
-	Metil isobutil carbinolo	132	3 20	0,81	25	54	50 40 40	2-pentanolo-4-metil

simbolo nel diagramma	nome	P. Eb. °C	Tensione di vapore mm Hg °C	P. Sp.	Tossicità TLV ppm	flash point °C	parametri di solubilità N D H	altri nomi	
W	<u>Acqua</u>	100	17 / 20	1	n.t.	n.i.	18 28 54		
<u>Chetoni</u>									
E 1	Acetone	56	178 20	0,79	450	-19	44 32 21		
E 2	Metil etil chetone	80	71 20	0,81	200	-6	53 26 21	MEK	
-	Metil n-propil chetone	102	16 20	0,81	200	7	- - -		
E 3	Metil isobutil chetone	117	7,5 25	0,80	50	17	58 22 20	MIK	
-	Ossido di mesitile $\text{CH}_3\text{-CO-CH}=\text{C}-(\text{CH}_3)_2$	129	9 20	0,86	15	32	55 24 21		
E 4	Metil isoamil chetone	144	- -	0,82	100	35	62 20 18		
E 5	Di-isobutil chetone	168	1,7 20	0,81	50	49	67 16 17		
E 6	Cicloesano	156	4,5 25	0,95	25	44	55 28 17		
<u>Esteri</u>									
F 1	Acetato di etile	77	73 20	0,90	400	-4	51 18 31		
F 2	Acetato di propile	102	35 25	0,89	200	14	57 15 28		
F 3	Acetato di butile	126	10 20	0,88	150	22	60 13 27		
F 4	Isobutirrato di isobutile	147	10 38	0,86	-	49	63 11 25		
F 5	Acetato di amile	149	5 25	0,88	100	25	60 12 28		
-	Acetato di isoamile	143	6 25	0,88	200	33	60 12 28		

simbolo nel diagramma	nome	P. Eb. °C	Tensione di vapore mm.Hg °C	P. Sp.	Tossicità /flash TLV ppm	parametri di solubilità N D H	altri nomi
	<u>Eteri</u>						
G 1	Etere etilico	35	439 20	0,71	100 -45	- -	- etere
G 2	Metil cellosolve	125	6 20	0,97	25 38	39 32 39	
G 3	Etil cellosolve	135	4 20	0,93	100 40	42 20 38	cellosolve
G 4	Butil cellosolve	171	0,6 20	0,90	50 60	46 18 36	
	Etere etilico del di-etilen-glicol	202	0,13 20	0,99	- 96	48 23 29	
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$						
G 6	Acetato di cellosolve	156	1 20	0,97	25 47	51 15 34	
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$						
G 7	Tetraidrofurano	65	114 15	0,89	200 -17	55 19 26	
G 8	Diossano	101	37 25	1,03	25 11	67 7 26	

simbolo nel diagramma	nome	P. Eb. °C	Tensione di vapore mm.Hg °C	P. Sp.	Tossicità TLV ppm	flash point °C	Parametri di solubilità N D H	altri nomi
<u>Solventi clorurati</u>								
H1	Cloruro di metilene	40	440 25	1,33	100	n.i.	62 26 12	di-cloro-metano
H2	Cloruro di etilene	84	78 20	1,26	50	13	64 19 14	1,2-di-cloro- etano
H3	Tricloro etano	74	100 20	1,34	350	n.i.	70 19 11	clorotene genylene
H4	Cloro benzene	132	10 22	1,11	75	29	75 14 18	
H5	Tricloro etilene	87	58 20	1,46	50	n.i.	68 12 20	
-	Cloroformio	61	160 20	1,49	10	n.i.	67 12 21	tri-cloro- metano
H6	Tetracloruro di carbonio	74	91 20	1,59	5	n.i.	85 2 13	
-	Cloridrina etilenica	128	4,9 20	1,20	4	60	- - -	2-cloro etanolo
<u>Composti azotati</u>								
I1	Formammide	211	-	1,13	-	154	28 42 30	
I2	Di-metil formammide	153	4 25	0,94	40	67	41 32 27	
J1	Nitrometano	101	28 20	1,13	100	35	40 47 13	
J2	Nitroetano	115	16 20	1,05	100	28	44 43 13	
J3	Nitropropano	132	7 20	1,00	15	18	50 37 13	
J5	Acetonitrile	80	100 27	0,79	40*	6	39 45 16	cianuro di metile
J6	Butirronitrile	118	-	0,80	-	-	46 38 16	cianuro di propile

* molto tossico se ingerito allo stato liquido

simbolo nei diagramma	nome	P. Eb. °C	Tensione di vapore mm Hg °C	P. Sp.	Tossicità TLV ppm	flash point °C	parametri di solubilità N D H	altri nomi
	<u>Basi</u>							
-	n-Butilammina	78	-	0,76	5	6	59 14 27	
-	Cicloesil ammina	134	15 30	0,87	-	32	65 11 24	
-	Piridina	115	20 25	0,98	5	20	56 26 18	
K 1	Etandl ammina $NH_2-CH_2-CH_2-OH$	141	6 60	1,02	3	85	32 29 40	monoetanol- ammina
-	Tri-etandl-ammina	343	-	1,13	-	179	-	
-	Morfolina	128	-	1,00	20	38	-	
	<u>Acidi</u>							
-	Acido formico	101	40 24	1,23	5	69	-	
-	Acido acetico	118	41 20	1,05	10	40	-	
	<u>Composti solforati</u>							
S 1	Di-metil solfoossido $CH_3-SO-CH_3$	dec 100	0,37 20	1,10	-	95	41 36 23	
S 2	Solfuro di carbonio	46	360 20	1,27	10	-30	88 8 4	

PARAMETRI DI SOLUBILITÀ DI ALCUNI POLIMERI E RESINE

	N	D	H
Poli-metil-metacrilato	51	27	22
Poli-etil-acrilato (Lucite 2042)	55	32	13
Poli-vinil-acetato (Mowilith 50)	51	27	22
Poli-vinil-butirale (Butvar B76)	46	24	30
Cloruro di polivinile - PVC (Vipla KR)	54	26	20
Resina epossidica, prima dell'indurimento (Epikote 1001)	44	28	28
Polistirolo (Polystyrene LG)	63	22	15
Poliammide (Versamide 930)	56	5	39
Resina da idrocarburi del petrolio (Piccopale 110)	72	13	15
Nitro-cellulosa	38	38	24
Etil-cellulosa	47	28	25
Resina urea-formaldeide	48	20	32
Estere di colofonia (Cellolyn 102)	57	19	24

BIBLIOGRAFIA CONSIGLIATA

1. E. Browing "Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents", E. Isevier, Amsterdam, 1965.
2. J. D. Crowley, G. S. Teague, J. E. Lowe "A Three Dimensional Approach to Solubility", Journal of Paint Technology, Vol. 38, N. 496, pp. 269-280, Maggio 1986.
3. R. L. Feller, N. Stolow, E. H. Jones "On Picture Varnishes and their Solvents", seconda edizione riveduta ed ampliata, Press of Case Western Reserve University, Cleveland, 1971.
4. R. L. Feller, C. Baillie "Solubility of aged coatings based on Dammar Mastic and Resin AW2", Bulletin of An. Group IIC, Vol. 12, N. 2, p. 72 (1972).
5. R. L. Feller, M. Curran "Changes in solubility and removability of varnish resin with age" Bulletin of the American Institute for Conservation of Histoire and Artistic Works, Vol. 15, n. 2, p. 17 (1975).
6. R. J. Gettens, G. L. Stout "Painting Materials - A Short Encyclopædia", Dover, New York, 1966.
7. "Handbook of Organic Industrial Solvents" 5ª Edizione, Alliance of American Insurers U. S. 1980.
8. G. Hedley "Solubility parameters and varnish removal: a survey" The conservator, n. 4, p. 12-18 (1980).
9. J. H. Hildebrand, R. L. Scott. "The Solubility of Nonelectrolytes" 3ª edizione, Dovezr, New York, 1964.
10. N. Irving Sax "Dangerous Properties of Industrial Materials", Chapman & Hill, London, 1966.
11. C. Marsden "Solvents Guide" 2ª edizione, Cleaver - Hume Press, London, 1963.
12. I Mellan "Industrial Solvents Handbook" Noyes Data Corporation, Park Ridge N.J., 1970.
13. G. D. Muir Editore "Hazards in the Chemical Laboratory" 2ª edizione, The Chemical Society, London, 1977.
14. M. N. Pascoe "Toxic hazards from solvents in conservation", The Conservator, n. 4, p. 25-28 (1980).
15. "Predicting Resin Solutilities", Ashland Chemical Company, Box 2219, Columbus, Ohio 43216, U.S.A.
16. J. P. Teas "Graphic Analisis of Resin solubilities", Journal of Paint Technology, vol. 40, n. 516, pp. 19-25, Gennaio 1968.

INDICE

PRIMA PARTE - TEORIA DELLA SOLUBILITÀ	1
1. La struttura dei solidi - Cristalli	1
2. Molecole e forze di attrazione delle molecole	4
3. Gas, liquidi e solidi molecolari	8
4. Solubilità .12	15
5. Insolubilità	16
6. Solubilità nei casi di polarità intermedia	16
SECONDA PARTE - SOLVENTI	19
1. Idrocarburi	19
2. Idrocarburi clorinati	28
3. Gruppi funzionali	29
TERZA PARTE - SOLUZIONI, EMULSIONI E USO DEI SOLVENTI	39
1. Miscibilità dei liquidi	39
2. Agenti attivi in superficie, emulsioni	41
3. Concentrazione delle soluzioni	44
4. Soluzioni acide e basiche - pH.	45
5. Uso dei solventi. Grado di evaporazione	48
6. Rischio dei solventi. Tossicità e infiammabilità	49
7. Miscela di solventi	50
Diagramma dei solventi	52
Tavole dei solventi	53
<hr/>	
Bibliografia consigliata	60

Mariti - Roma

