



Del Triángulo de Teas a un Test de Solubilidad

Laboratorio de Análisis CNCR

Federico Eisner S.

Febrero 2006

La utilización del triángulo de solubilidades de Teas¹ es una herramienta tradicional de la ciencia de conservación. Su utilización es una adaptación de los diagramas de tres fases o componentes de la fisicoquímica, utilizados para evitar la incómoda gráfica tridimensional de tres ejes ortogonales. El recurso de dibujar todo en un mismo plano presenta dos salvedades: i) guardar el máximo ángulo posible planarmente entre los tres ejes, o sea 60°, y ii) que los ejes sean normalizados a una escala de 0 a 100%. Sin embargo, el verdadero aporte de Teas no fue la utilización de este triángulo, sino que el sentar las bases empíricas para lograr dar un sentido físico a estos ejes adimensionales. Basándose en la fisicoquímica de soluciones, Teas plantea que hay básicamente tres grandes fuerzas que componen la función de estado de un solvente²: las fuerzas dipolo permanente (δ_p), las fuerzas de hidrógeno (δ_h), y las fuerzas de dispersión (llamadas de London o de Van der Waals) (δ_d)³ (algunos autores utilizan la N para las fuerzas de dispersión, y la D para las bipolares). Una vez asumido esto, Teas se basó en los parámetros de solubilidad de Hildebrand⁴ para normalizar estas fuerzas a una escala de 0 a 100% a través de fórmulas como las siguientes:

$$F_d = 100 \times \delta_d$$

$$\frac{\delta_d}{\delta_d \quad \delta_p \quad \delta_h}$$

$$F_p = 100 \times \delta_p$$

$$\frac{\delta_p}{\delta_d \quad \delta_p \quad \delta_h}$$

$$F_h = 100 \times \delta_h$$

$$\frac{\delta_h}{\delta_d \quad \delta_p \quad \delta_h}$$

Una vez calculados los valores F_d , F_p y F_h , resulta que la mayoría de los solventes se ubican en la parte inferior derecha del triángulo (Figura 1). Listados de los parámetros de solubilidad de los solventes existen en diversas publicaciones, y se pueden incluso encontrar diferencias en unos pocos solventes, como en la acetona. Según Torraca⁵ los parámetros de la acetona son $\delta_d 47$, $\delta_p 32$, $\delta_h 21$, mientras que según Masschelein- Kleiner³, estos corresponden a $\delta_d 50$, $\delta_p 37$, $\delta_h 13$. Para este artículo nos hemos referido exclusivamente a los parámetros entregados por Masschelein- Kleiner.

¹ Hansen, C. M., The three dimensional solubility parameter, key to Saint component affinities, J. of Paint Tech., 39 (1967) 104-117.

² Teas, J. P., Graphic analysis of resin solubilities, J. of Paint Tech., 40 (1968) 19-25

³ Para una explicación detallada del funcionamiento de estas fuerzas revisar: Masschelein- Kleiner, L.; Los Solventes: Santiago de Chile, CNCR, 2004. Traducción de original del francés.

⁴ Hildebrand, J. H.; Scott R. L., "The solubility of non-electrolytes", Reinhold, New York (1950).

⁵ Torraca, G; Solubilidad y disolventes en los problemas de conservación; ICCROM, 1ª Ed., 1981.

Figura 1: representación del punto que ocupan distintos solventes en el triángulo de Teas.

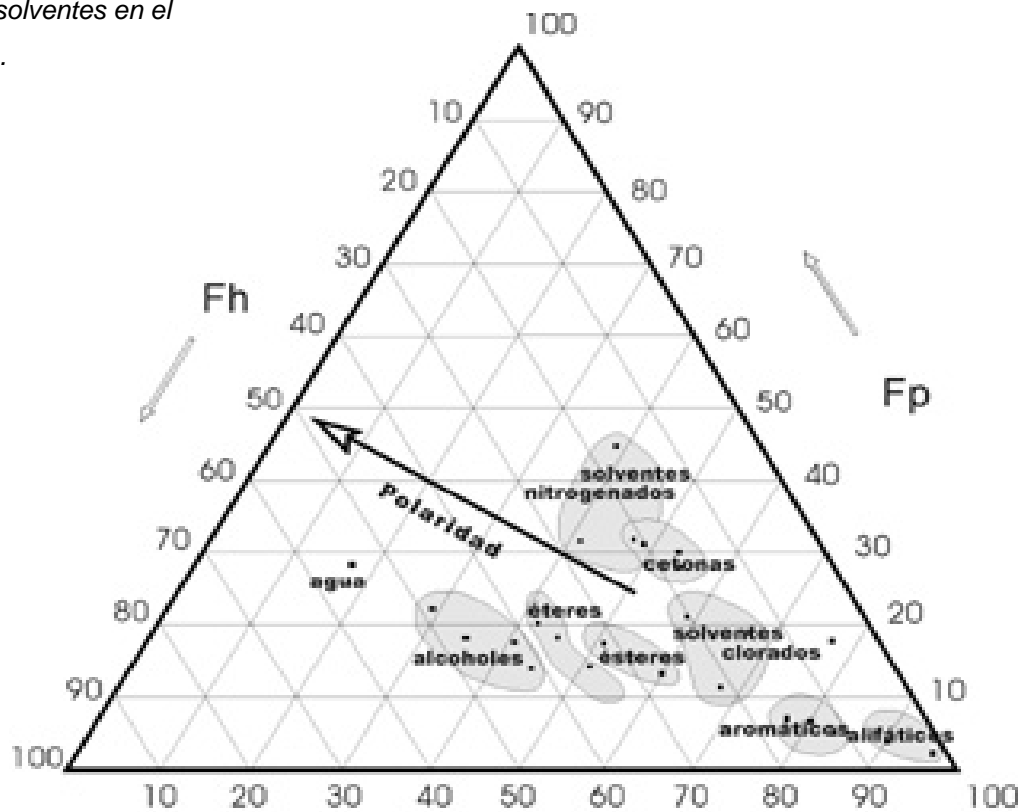
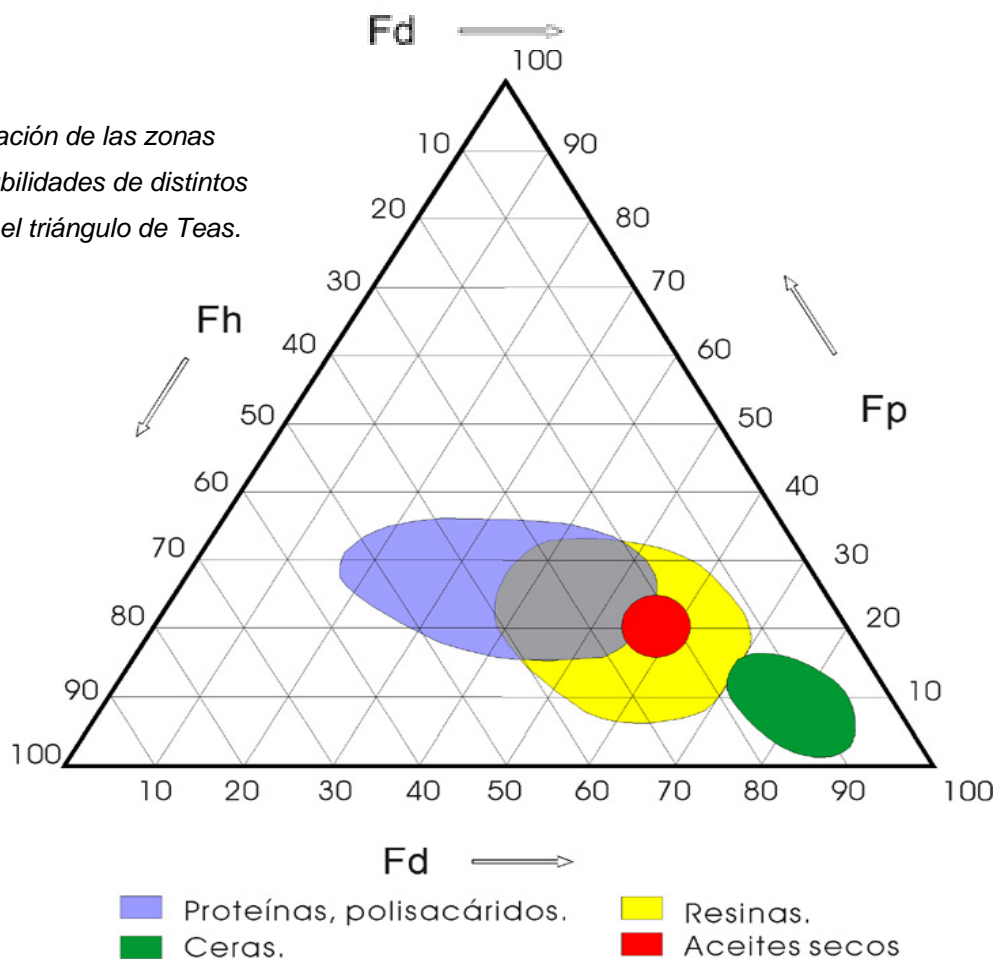


Figura 2: representación de las zonas que cubren las solubilidades de distintos tipos de resinas en el triángulo de Teas.



Este triángulo entregó en su momento una gran utilidad ya que pese a presentar ciertas inconveniencias, significó la posibilidad de contrastar el punto exacto de ubicación de un solvente en el triángulo, con la región de solubilización de cada resina. Distintos autores se abocaron a definir dichas áreas para distintos productos naturales (ver Figura 2), cuya complejidad les hace ocupar una región del triángulo y jamás un punto único⁶. En esa región las solubilidades también varían, y no se debe cometer el error de suponer a cada región como una zona de propiedades constantes.

El primer inconveniente del triángulo es que concentra a las resinas y los solventes en una zona acotada de éste, lo cual lo vuelve poco funcional a la hora de utilizarlo como guía para un test de solubilidad. Otra limitación es que el triángulo no da cuenta de las cinéticas de las interacciones moleculares que producen la solubilización de un cierto producto por un cierto solvente, aspecto que no es materia de este artículo.

A partir de este triángulo de solubilidades, en CREA⁷ se diseñó una interesante aplicación reducida a la zona de mayor disolución de las resinas. La idea fundamental es dibujar dos sub-triángulos dentro del triángulo completo, los cuales deben estar compuestos en sus vértices por solventes puros que se destaquen en alguna de las tres variables de solubilidad.

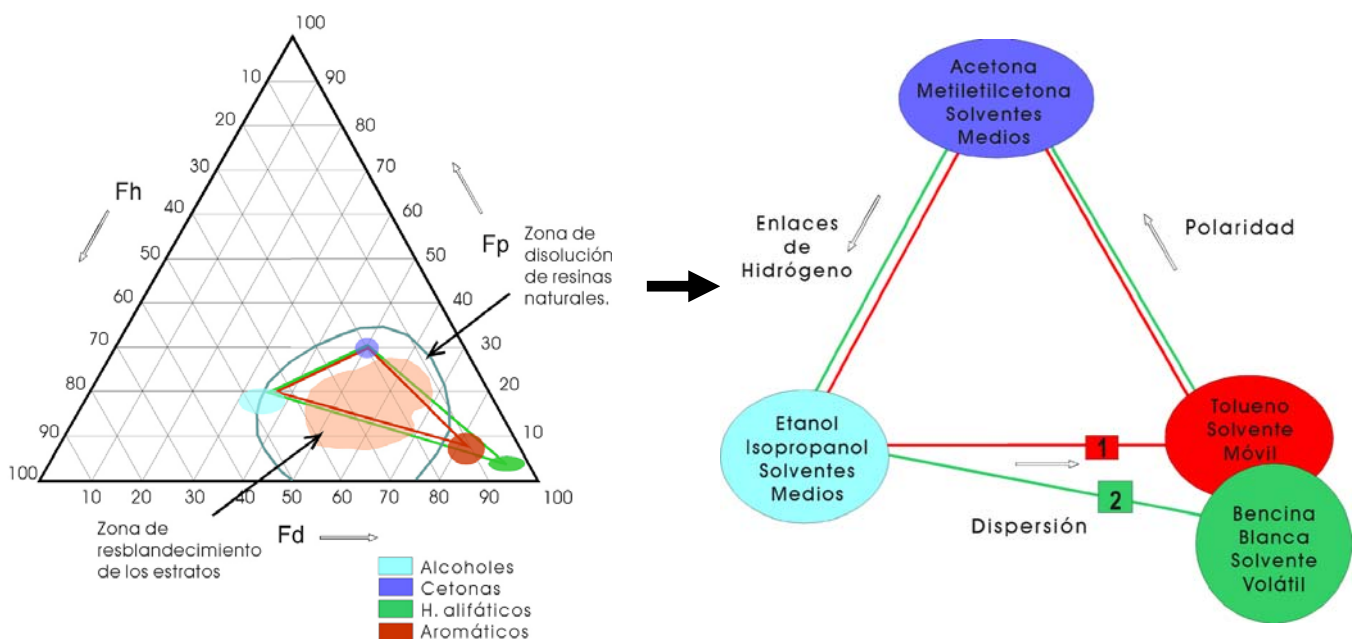


Figura 3: Esquema explicativo de los principios con que CREA elaboró su test de solubilidad.

⁶ Hansen, 1967; Teas, 1968.

⁷ Centro de Restauración y Estudios Artísticos, www.centrocrea.cl

Los dos triángulos se diferencian en un vértice por su poder decapante, definiéndose uno verde de menor poder decapante y otro rojo de mayor poder decapante. Ambos comparten dos vértices y difieren en un tercero. Por ejemplo el etanol, cuyos parámetros son (δ_d36 , δ_p19 , δ_h45), se puede adjudicar al vértice compartido correspondiente al 100% de interacciones de puente de hidrógeno en los nuevos triángulos y por lo tanto estará ubicado en el vértice correspondiente a dichas fuerzas. En el caso de las fuerzas dipolo-dipolo se puede adjudicar este vértice a la acetona, cuyos parámetros son (δ_d50 , δ_p37 , δ_h13) y en el caso de las fuerzas de dispersión se produce la diferenciación entre ambos triángulos. Para el verde se puede optar por el hexano, cuyos parámetros son (δ_d96 , δ_p2 , δ_h2) mientras que en la versión roja o decapante, hemos utilizado el tolueno, cuyos parámetros son (δ_d78 , δ_p6 , δ_h6).

La elección del hexano en vez de la bencina blanca o *white spirit*, que es utilizado por otros investigadores, se debe a que este último es en realidad un producto de la destilación del petróleo, y como tal, de composición variable y no siempre conocida. Se maneja como dato aproximado que de hecho contiene un 18% de aromáticos, lo cual le confiere incerteza a su bajo poder decapante. Para la elección de los solventes a utilizar, también se debe tomar en cuenta el criterio de menor toxicidad entre los sugeridos, en vista de lo cual se pueden probar otros solventes alifáticos menos tóxicos que el hexano. Por ejemplo, la LC_{50} ⁸ del hexano es 171.6 mg/L/4h, mientras que la del isooctano es 24.2 mg/L/4h.

Después de algunas simplificaciones al Triángulo de Teas, se llega a obtener una aplicación práctica que nos permite desarrollar un Test de Solubilidades para resinas sobre estratos pictóricos. Este Test puede adaptarse a las necesidades de cada usuario, preparando entre cada vértice de solvente puro, cuantas mezclas se consideren necesarias, aunque con diferencias de menos de 10% de concentración, es muy difícil distinguir efectos. También se pueden preparar mezclas ternarias de solventes generando, eventualmente, mayor especificidad tanto para la eliminación de barnices como de repintes, sin olvidar las advertencias de Wolbers⁹ y otros investigadores respecto de la agresividad potencial de estas mezclas sobre la capa pictórica y su aplicación sobre repintes y barnices difíciles de eliminar. Es importante que la prueba de mezclas de solventes sobre una obra sea controlada y reproducible. Lo mismo que se debe contar con una metodología de interpretación de los resultados del test¹⁰.

La confirmación final de los buenos resultados de un test de solubilidad siempre será la práctica, sin embargo es ideal contar con la identificación del barniz removido. Para ello existen múltiples métodos, desde la sencilla cromatografía en placa fina¹¹, hasta los completos análisis por cromatografía gaseosa derivativa¹². Si se cuenta con dicha identificación se puede contrastar la resina con su región de solubilidad característica en el triángulo de Teas. Por ejemplo la Goma Laca tiene una región de solubilidad¹³ como la que se muestra en la Figura 4, pero lamentablemente esta información existe para pocas resinas naturales y es difícil conocer la precisión con que fueron determinadas. El mismo Teas en su famoso artículo ya citado aquí (Teas, 1968), describe la forma de hacerlo, sin embargo entrega

⁸ LC_{50} : Concentración Letal. Cantidad administrada en forma indirecta (no inyectada), generalmente por inhalación, que mata al 50% de los animales sometidos a prueba. Datos tomados de Fichas de seguridad Merck, 2005. Los datos presentados son inhalativo, rata.

⁹ Wolbers, Richard C.; Notes for workshop on new methods in the cleaning of paintings; The Getty Conservation Institute, Agosto 1990.

¹⁰ F. Eisner; C. Ossa; A. Benavente; Interpretación de resultados de un Test de solubilidad para barnices, Conserva 9; 2005.

ejemplos exclusivamente de polímeros sintéticos, los cuales cuentan con la ventaja sobre las resinas naturales de no presentar variabilidad según la fuente de la materia prima, por lo que es ilusorio pretender una región única de solubilidad para una resina natural. Para los polímeros sintéticos esto debiera ser más alcanzable si se conoce bien su peso molecular promedio, y su grado de entrecruzamiento.

Sin duda un buen aporte en el ámbito de las resinas naturales sería acordar metodologías precisas para definir dichas regiones de solubilidad, lo que permitiría requerir de los proveedores de estos productos la región de solubilidad específica para una determinada resina. Contar con dicha información permitiría cerrar iterativamente el círculo de la interpretación completa de cualquier test de solubilidades para resinas naturales.

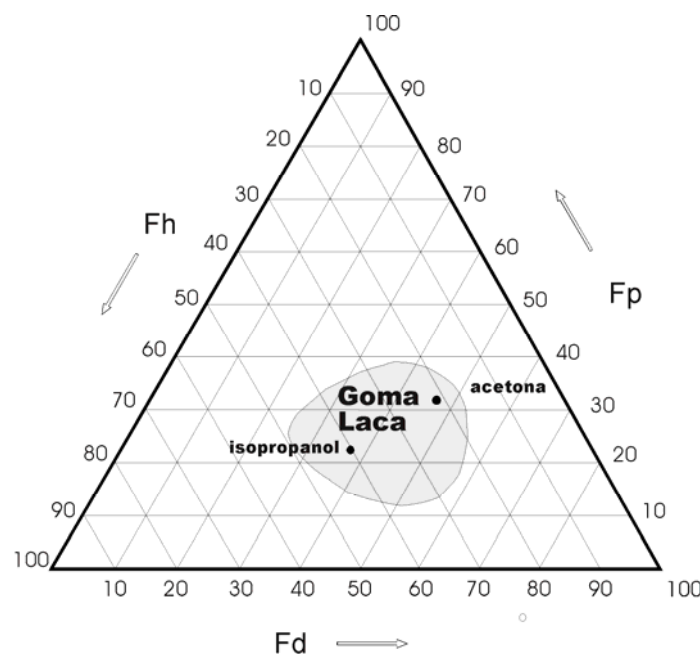


Figura 4: Región de solubilidad de Goma Laca en relación al punto ubicación de la acetona y el isopropanol en el Triángulo de Teas

¹¹ Acevedo, R; Eisner, F; Ossa, C; Zanocco, A; Identificación de barnices en pintura de caballete por cromatografía en placa fina (TLC) y espectroscopia infrarroja (FTIR); Conserva; n. 7, 2003, pp. 97-119.

¹² Cartoni, G; Russo, M; Spinelli, F; Talarico, F; GC-MS Characterisation and identification of natural terpenic resins employed in works of art; Annali di Chimica, 94, 2004; Società Chimica Italiana, p.767-782.

¹³ Phenix, A.; Solvent Abuse. Some observations on the use of solvents in the cleaning of painted and decorated surfaces, <http://www.building conservation.com/articles/solvent/solvent.htm>, 2004.