

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

Remoção de vernizes de pinturas utilizando líquidos iónicos

Maria Filipa Pacheco

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro

Orientação: Professor Doutor A. Jorge Parola

Co-orientação: Doutor Luís Branco e Dra. Ana Isabel Pereira

Lisboa

2010

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Doutor António Jorge Parola, bem como ao Doutor Luís Branco e à Dra. Ana Isabel Pereira pela orientação e co-orientação deste trabalho. Gostaria ainda de agradecer à Doutora Leslie Carlyle por toda a disponibilidade e material cedido. Ao Doutor Rui Silva, agradeço a disponibilidade para os exames de SEM. À Doutora Márcia Vilarigues e Dra. Andreia Machado agradeço a partilha de informação sobre líquidos iónicos.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família e aos meus amigos, em especial ao Gonçalo Azevedo, à Dra. Raquel Santos, Dra. Catarina Gonçalves, Dra. Vera Lory, Dra. Vanessa Otero, Dra. Diana Conde e Dra. Marijke Niessen por todo o apoio e companheirismo que sempre demonstraram.

Sumário

A remoção de vernizes é um dos procedimentos mais frequentes efectuados em conservação e restauro de pintura. Neste trabalho, pretendeu-se testar a eficácia de líquidos iónicos (LIs) para remoção de vernizes, através da avaliação da acção de diversos LIs sobre diferentes vernizes. Foram utilizadas três tábuas, preparadas com diferentes pigmentos, aglutinantes e vernizes (dâmar, vernizes à base de policiclohexanonas, verniz à base de poli(acetato de vinilo) e verniz acrílico), de modo a simular diferentes situações encontradas em pinturas. A eficiência dos LIs na remoção dos vernizes foi avaliada com base na observação ao microscópio óptico, análises de FTIR-ATR, SEM e colorimetria. Foi possível identificar LIs para a remoção de um verniz específico e outros capazes de remover vários tipos de verniz. Concluiu-se que os LIs são promissores para a remoção de vernizes de pinturas.

Comunicações e Publicações

Poster e Publicação de *Proceedings*: Maria Filipa Pacheco, Ana Isabel Pereira, A. Jorge Parola, Luís Branco, “The Use of Ionic Liquids for Varnish Removal: Efficiency and Risk Evaluation”, *Cleaning 2010: New Insights into the Cleaning of Paintings*, Universitat Politècnica de València, 26-28/5/2010.

Apresentação Oral: Maria Filipa Pacheco, Ana Isabel Pereira, A. Jorge Parola, Luís Branco, “Novel Methodology for Varnish Removal Using Ionic Liquids”, *Chemistry for Cultural Heritage (ChemCH)*, Università di Bologna, Ravenna, Itália, 30/6-3/7/2010.

Abstract

The varnish removal is one of the most common procedures performed in conservation and restoration of painting. In this study, we pretend to test the efficiency of ionic liquids (ILs) for varnish removal, by evaluating the action of a variety of ILs on different varnishes. Three boards were used, prepared with different pigments, binders and varnishes (dammar, varnish based in polycyclohexanonas, varnish based in poly(vinyl acetate) and acrylic varnish) to reproduce different situations found in paintings. The efficiency of ILs in the varnish removal was accessed with optical microscopy, FTIR-ATR, SEM and colorimetric measurements. It was possible to identify ILs for the removal of a specific varnish, and ILs capable of removing different types of varnish. It was found that ILs are promising cleaning agents for the varnish removal from paintings.

Communications e Publications

Poster e *Proceedings* publication: Maria Filipa Pacheco, Ana Isabel Pereira, A. Jorge Parola, Luís Branco, “The Use of Ionic Liquids for Varnish Removal: Efficiency and Risk Evaluation”, *Cleaning 2010: New Insights into the Cleaning of Paintings*, Universitat Politècnica de València, 26-28/5/2010.

Oral presentation: Maria Filipa Pacheco, Ana Isabel Pereira, A. Jorge Parola, Luís Branco, “Novel Methodology for Varnish Removal Using Ionic Liquids”, *Chemistry for Cultural Heritage (ChemCH)*, Università di Bologna, Ravenna, Itàlia, 30/6-3/7/2010.

Simbologia e notações

LI	Líquidos iônicos
RTIL	<i>Room Temperature Ionic Liquids</i>
PVAc	Poli(acetato de vinilo)
[C₂OHmim][BF₄]	Tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazólio
[C₅O₂mim][Cl]	Cloreto de 1-[2-(2-metoxi-etoxi)-etil]-3-metilimidazólio
[bmim][DCA]	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][BF₄]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][TfO]	Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][TFA]	Trifluoro-acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
[emim][EtSO₄]	Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[emim][MOEEOEtSO₄]	Metoxi-etoxi-etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[omim][Cl]	Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio
[Aliquat][DCA]	Dicianamida de trioctilmetilamónio
[Aliquat][Cl]	Cloreto de trioctilmetilamónio
[P_{6,6,6,14}][Cl]	Cloreto de trihexiltetradecilfosfónio
[Choline][Ac]	Acetato de colina
UV	Ultra-Violeta
MO	Microscópio Óptico
EM	Estereomicroscópio
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
EDXRF	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento

Índice

1. Introdução	6
Líquidos Iónicos (LIs)	7
Pintura.....	8
2. Procedimento Experimental.....	11
2.1. Preparação das Tábuas	11
2.2. Líquidos Iónicos.....	12
2.3. Metodologia de Limpeza.....	13
2.4. Técnicas de Exame e Análise.....	13
3. Resultados e Discussão	14
3.1. Eficiência na Remoção dos Vernizes	15
3.2. Acção dos Líquidos Iónicos sobre os Vernizes	24
3.3. Resíduos de Líquidos Iónicos	26
4. Conclusões	27
5. Bibliografia	28
Anexos.....	31
Anexo I: Preparação das Tábuas	32
Anexo II: Materiais Utilizados nas Tábuas.....	33
Anexo III: Líquidos Iónicos – Nomenclatura e Fornecedores.....	34
Anexo IV: Líquidos Iónicos - Propriedades.....	35
Anexo V: Esquema dos Testes dos LI nas diferentes Tábuas (imagens após testes de limpeza) 36	
Anexo VI: Resultados para o Verniz Dâmar	38
Anexo VII: Resultados para o Verniz de PVAc	40
Anexo VIII: Resultados para o Verniz à base de policiclohexanonas	41
Anexo IX: Resultados para o Verniz Acrílico.....	41
Anexo X: Preparação do Líquido Iónico com Sonda Fluorescente para Análise de Resíduos.....	42

1. Introdução

O envelhecimento dos vernizes bem como a acumulação de sujidade são algumas das causas que diminuem a legibilidade das pinturas, devido ao seu escurecimento e amarelecimento. De modo a resolver este problema têm sido desenvolvidos vários métodos de limpeza de superfícies e remoção de vernizes.

A complexidade material das pinturas é um dos principais problemas para os estudos sobre limpeza, pois é necessário ter em conta os diferentes tipos de suporte, os diferentes aglutinantes e a sua interacção com diversos pigmentos e ainda os diferentes vernizes e a possível sobreposição dos mesmos. Por fim, é necessário relacionar todos estes materiais com os solventes utilizados. Por exemplo, pigmentos inorgânicos são mais sensíveis à acção de solventes mais polares, enquanto pigmentos orgânicos demonstram maior sensibilidade para solventes menos polares [1].

Torna-se assim impossível ter uma solução universal para todos os problemas, mas antes várias soluções adaptáveis às necessidades de cada problema. É necessário conhecer e desenvolver novas metodologias, e compreender os efeitos que cada uma poderá ter nas diversas situações.

A utilização de solventes orgânicos é um dos principais métodos utilizados para a remoção de vernizes. Vários estudos têm sido efectuados de modo a tentar compreender a acção dos solventes orgânicos sobre pinturas, principalmente sobre as camadas a óleo [2]. A acção da água sobre as camadas pictóricas tem também sido alvo de estudo [3].

Em estudos efectuados sobre a influência de solventes orgânicos e água sobre óleo, concluiu-se que tanto os solventes orgânicos como a água podem afectar negativamente o óleo, através de diferentes processos. Os solventes orgânicos, como por exemplo acetona e 2-propanol, tendem a remover componentes plasticizantes de baixo peso molecular, tornando a superfície mais rígida. A água por sua vez tende a amolecer a superfície, podendo provocar alterações visíveis na superfície, o que varia de acordo com os pigmentos utilizados [3]. Outros estudos sobre os componentes extraídos de pinturas a óleo com solventes orgânicos [4,5], demonstraram que diferentes solventes removem componentes presentes no óleo em diferentes proporções e confirmam que óleos com diferentes pigmentos apresentam comportamentos bastante distintos.

As principais desvantagens do uso de solventes orgânicos devem-se à sua elevada toxicidade [6,7] e ao reduzido controlo de difusão pelas camadas subjacentes. De modo a tentar solucionar estes problemas foram desenvolvidas algumas metodologias envolvendo o uso de géis. Estes permitem uma limpeza mais controlada, pois reduzem a penetração dos solventes e permitem a remoção de camadas específicas [8]. Foram também desenvolvidos géis em sistemas aquosos [9], com o intuito de diminuir o nível de toxicidade dos métodos utilizados. No entanto, a utilização de géis apresenta

alguns inconvenientes, tais como, a sua difícil preparação (por exemplo alguns dos géis descritos na ref.[9]), a necessidade de utilizar vários solventes para a remoção dos diversos componentes dos géis e ainda a possível permanência de resíduos destes na superfície, os quais foram temas de estudo de projectos recentes [10].

Perante a necessidade de desenvolvimento de novas metodologias e utilização de novos materiais, menos voláteis e com propriedades que se ajustem às necessidades dos procedimentos de conservação e restauro de pintura, surge a possibilidade da utilização de líquidos iónicos para remoção de vernizes, por estes apresentarem características bastante apelativas para este tipo de aplicação.

Este trabalho tem por objectivo abordar o uso de líquidos iónicos (LIs) para remoção de vernizes de pinturas, envolvendo a selecção de diversos LIs e da avaliação da sua acção sobre diferentes vernizes. Foram definidos três objectivos específicos: i) verificar a eficácia da remoção da camada de verniz; ii) avaliar possíveis consequências para as camadas pictóricas subjacentes ao verniz; iii) verificar a permanência ou não de resíduos dos LIs na superfície.

Líquidos Iónicos (LIs)

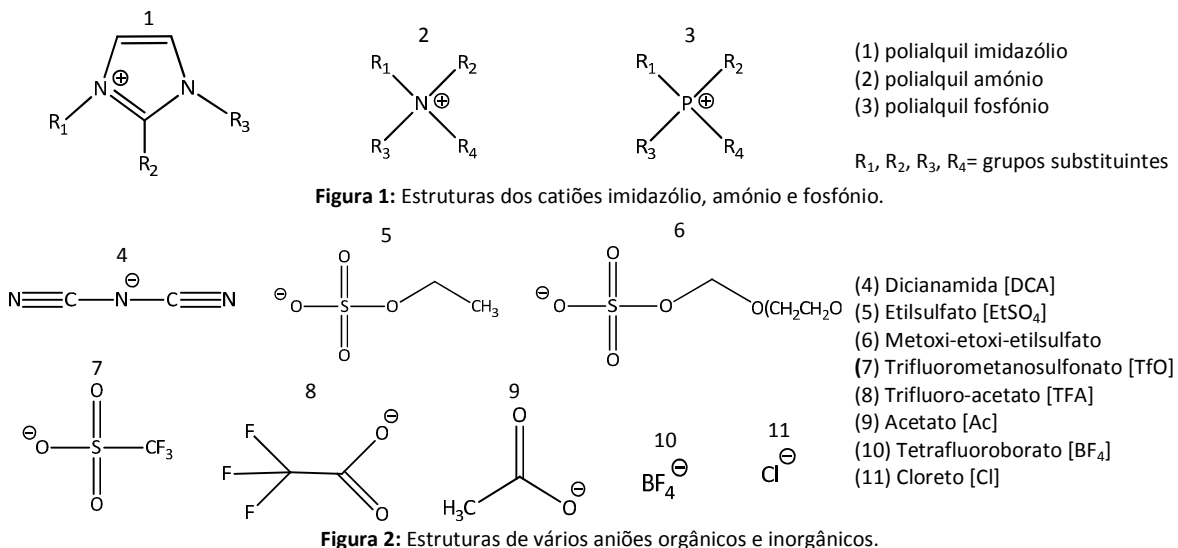
Os líquidos iónicos podem ser definidos como um sal orgânico com ponto de fusão inferior ou igual a 100°C, constituído por um catião orgânico e um por anião orgânico ou inorgânico [11]. Os líquidos iónicos com ponto de fusão inferior a 25°C são denominados de RTILS (*Room Temperature Ionic Liquids*) e têm sido muito usados como “solventes verdes”, em substituição dos solventes orgânicos voláteis. O seu baixo ponto de fusão está relacionado com a sua baixa simetria, elevada distribuição de carga no catião e fracas interacções intermoleculares [12].

Propriedades como a elevada estabilidade térmica, química e electroquímica têm levado à tentativa de aplicação dos líquidos iónicos em diversas áreas [11,13]. As principais características dos LIs são as seguintes:

- uma reduzida pressão de vapor e baixa inflamabilidade [13,14], o que os torna interessantes e seguros do ponto de vista ambiental e da sua manipulação, ou seja, tornam-se menos tóxicos por inalação e para o meio ambiente;
- viscosidade elevada em relação aos solventes orgânicos [13], permitindo uma menor penetração no substrato;
- elevada capacidade de dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos [13];
- miscibilidade com água e/ou solventes orgânicos menos tóxicos, o que torna a remoção dos resíduos de líquido iónico da superfície das pinturas, menos prejudicial à saúde e ambiente;
- possibilidade de serem recicláveis [14].

A toxicidade dos líquidos iônicos tem sido tema de estudos recentes, no entanto, o número de novos líquidos iônicos por estudar ainda é elevado.

Os catiões constituintes dos líquidos iônicos podem ser inseridos em diferentes grupos, sendo as famílias mais importantes baseadas em imidazólio, piridínio, fosfônio, amônio, sulfônio e guanidínio (fig.1) [15], os quais se conjugam com variados aniões orgânicos ou inorgânicos (fig.2) de modo a obter diferentes combinações.



A polaridade bem como os valores de pH dos LIs apresentam-se como parâmetros de difícil interpretação, não sendo ainda possível comparar directamente estes com os solventes comuns, devido à dificuldade de medição e extrapolação do pH de LIs puros.

As propriedades dos LIs podem sofrer alterações pela presença de contaminantes como água ou halogenetos, sendo necessário ter em atenção a pureza dos LIs utilizados [16].

Pintura

As pinturas são formadas por um conjunto de materiais muito variados, os quais reagem de diferentes formas às soluções de limpeza existentes. Deste modo, tornou-se essencial abranger neste estudo várias tipologias de pinturas.

Óleo e Pigmentos

Os óleos secativos foram bastante utilizados desde o século XV até ao século XX [17], e muitos artistas continuam ainda hoje a utilizar tintas a óleo. A pintura a óleo adquiriu bastante importância devido às propriedades que o óleo conferia à pintura, como a obtenção de filmes duráveis, resistentes à água e bastante flexíveis, comparativamente à técnica de têmpera [18]. Os óleos utilizados em pintura são de origem vegetal, compostos por triglicéridos (ésteres de glicerol com três ácidos gordos, fig.3), sendo os ácidos gordos mais comuns o palmítico, o esteárico, o oleico, o linoleico e o linolénico, os quais têm grande influência nas características dos óleos [17,19].

O óleo de linho é bastante utilizado devido à sua rápida secagem, no entanto torna-se amarelado com o envelhecimento [17,19]. O processo de envelhecimento dos óleos é bastante complexo devido aos vários mecanismos que ocorrem simultaneamente, os quais têm sido alvo de vários estudos. De um modo geral, o processo de envelhecimento baseia-se na oxidação e formação de ligações cruzadas entre cadeias insaturadas nos ácidos gordos [17], o que leva à formação de um filme insolúvel. Os pigmentos demonstram uma grande influência no processo de envelhecimento dos óleos [17]. Pigmentos compostos

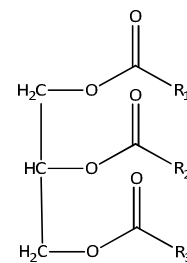


Figura 3: Estrutura de um triglicérido. R_1, R_2 e R_3 = cadeias de hidrocarbonetos dos ácidos gordos.

por chumbo ou zinco, entre outros, promovem a reticulação do óleo, como é o caso do branco de chumbo, tornando a pintura menos vulnerável aos solventes. Por sua vez, alguns pigmentos, como VanDyke Brown, retardam a secagem do óleo, deixando a pintura mais sensível aos efeitos dos solventes utilizados [5].

Vernizes

As resinas naturais foram introduzidas no mercado no século XIX e frequentemente usadas como camada de protecção, como é o caso da dâmar, entre outras.

A dâmar é uma resina de origem vegetal, proveniente de várias espécies pertencentes à família *Dipteocarpaceae* [6]. A sua composição é bastante variada e complexa, consistindo numa mistura de triterpenóides (fig.4) e material polimérico [20]. As suas qualidades ópticas favorecem a pintura em termos da saturação das cores e do brilho. No entanto, o verniz dâmar tende a tornar-se quebradiço, a amarelecer ao longo do tempo, e a sua solubilidade altera-se [20]. O envelhecimento da dâmar é um processo complexo, envolvendo reacções de oxidação, formação de ligações cruzadas e isomerização [20]. A adição de antioxidantes pode reduzir consideravelmente o amarelecimento destas superfícies [6].

Estes vernizes são usualmente removidos com misturas de dois solventes, um polar e mais volátil, como por exemplo acetona ou isopropanol, que tem como acção principal a dissolução do verniz e um composto mais apolar e menos volátil, por exemplo tolueno [10].

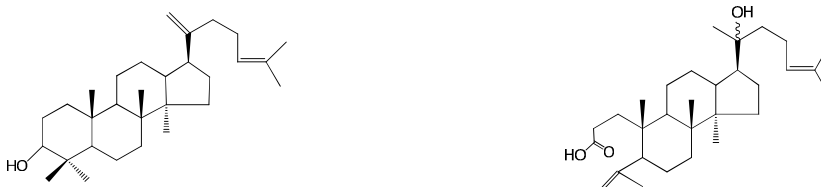


Figura 4: Estruturas de alguns dos triterpenóides presentes na resina dâmar [20].

Durante o século XX, as resinas sintéticas começam a ganhar importância, tendo atingido nos anos 60 uma grande adesão [21], sendo utilizadas como vernizes ou como aglutinantes.

Entre 1950-1960 [22] foram bastante utilizados os vernizes à base de poli(acetato de vinilo) (PVAc, fig.5) por apresentarem uma elevada estabilidade térmica e fotoquímica [6,23]. A sua solubilidade mantém-se idêntica após 30-40 anos [6], devido à reduzida degradação por processos de oxidação. No entanto, deixou de ser utilizado como camada final de verniz, devido à proximidade da sua temperatura de transição vítrea com a temperatura ambiente, o que provoca a incorporação de sujidade no verniz [22]. Hoje em dia é utilizado em camadas intermédias, antes da aplicação do verniz final [6].

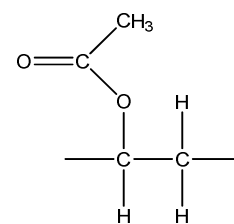


Figura 5: Monómero de acetato de vinilo [6].

As resinas à base de policiclohexanonas (fig.6) têm sido utilizadas desde os anos 50 em substituição das resinas naturais, dado que possuem um índice de refração muito semelhante, o que torna as suas propriedades ópticas bastante semelhantes às das resinas naturais. Contudo, o processo de oxidação destes vernizes é bastante rápido, tornando as camadas amareladas, quebradiças e requerendo solventes mais polares para a sua dissolução [6]. Segundo De la Rie, a redução dos grupos carbonilo a grupos hidroxilo é um dos processos que pode tornar estas resinas mais estáveis, no entanto também se tornam mais quebradiças [24].

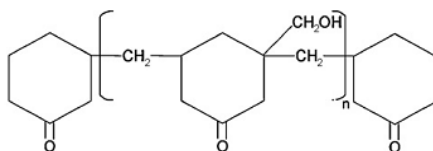


Figura 6: Estrutura da policiclohexanona [24].

Emulsões e Vernizes Acrílicos

A partir do século XX, a pintura acrílica começa a ganhar valor, devido à sua rápida secagem, à flexibilidade dos filmes formados e ainda à fácil limpeza dos materiais com água [18]. As emulsões e vernizes acrílicos são constituídos por homo- ou co-polímeros de acrilatos (fig.7) e/ou metacrilatos (fig.8). As emulsões acrílicas são formadas pela dispersão de um acrílico (insolúvel) numa fase aquosa, a qual é estabilizada com surfactantes [19]. As soluções acrílicas, por sua vez, são formadas pela dissolução de um polímero num solvente apropriado, normalmente solventes apolares e com baixo conteúdo aromático [19]. A limpeza de pinturas acrílicas encontra-se ainda em fase de estudo e desenvolvimento, pois estas apresentam grande dificuldade devido à sua sensibilidade, tendo sido abordadas várias metodologias de limpeza a seco, como por exemplo o uso de borrachas, e também metodologias aquosas e ainda solventes orgânicos e géis [25].

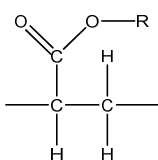


Figura 7: Estrutura do acrilato [6].

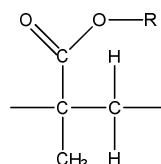


Figura 8: Estrutura do metacrilato [6].

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparação das Tábuas

Foram preparadas três tábuas, usando diferentes aglutinantes e pigmentos, sendo que em cada tábua foi sempre utilizado um pigmento com uma função de secativo e outro com um efeito retardante da secagem do óleo. Sobre estas foram aplicados quatro tipos de vernizes, segundo os esquemas apresentados de seguida (consultar Anexos I e II). Os vernizes escolhidos apresentam diferentes composições, diferentes características de secagem e envelhecimento, e conseqüentemente requerem diferentes processos de limpeza. Esta escolha permitirá assim uma comparação entre a acção dos diferentes líquidos iónicos nos diferentes vernizes. Os testes foram efectuados sobre vernizes com 2 meses de envelhecimento, e sobre verniz acrílico com 3 meses.

Tábua 1: Três Vernizes

Esta tábua foi cedida pela Dra. Leslie Carlyle, e realizada de acordo com a preparação das tábuas dos artistas descrita na ref.[22]. A tábua apresenta dois pigmentos, um branco (*Flake White*), composto por branco de chumbo e branco de zinco, representantes dos pigmentos que ajudam na secagem do óleo, e um pigmento castanho (*VanDyke Brown*) [26], o qual retarda a secagem do óleo. Esta tábua foi depois separada em três zonas para cada pigmento, e em cada uma foi aplicado um dos três vernizes: dâmar, verniz de PVAc e verniz à base policiclohexanonas (*Retouching Varnish®*, Talens), como demonstra o esquema da fig.9. O verniz de PVAc e de dâmar foram preparados segundo receitas presentes nas refs. [22,27] (consultar Anexo I para mais detalhes).

Dâmar	Retouching Varnish®	Verniz PVAc	Dâmar	Retouching Varnish®	Verniz PVAc
Vandyke Brown			Flake White		
Encolagem/Preparação					
Tela					

Figura 9: Esquema das várias camadas aplicadas na Tábua 1, segundo uma visão transversal.

Tábua 2: Verniz Dâmar

Esta tábua foi preparada de modo a simular uma pintura antiga. Como aglutinante utilizou-se óleo de linho, juntamente com os pigmentos branco de chumbo e vermelhão, sobre este último foi ainda aplicada uma camada de laca (*Lac Dye*). Como verniz foi aplicada uma camada de dâmar (fig.10).

Verniz de Dâmar	
"Lac Dye"	Branco de chumbo
Vermelhão	
Encolagem/Preparação	
Suporte madeira	

Figura 10: Esquema das várias camadas aplicadas na Tábua 2, segundo uma visão transversal.

Tábua 3: Verniz Acrílico

De modo a simular uma pintura contemporânea (fig.11), foi escolhido um pigmento orgânico vermelho (quinacridona) e um pigmento inorgânico branco (branco de titânio), ambos em emulsão acrílica (poli(*n*-butilacrilato-metilmacrilato)). Sobre estas camadas cromáticas foi aplicado um verniz acrílico mate à base de poli(metacrilato de *iso*-butilo) (*Acrylic Varnish Matt®*, Talens).

Verniz Acrílico	
Quinacridona	Branco de titânio
Encolagem/Preparação	
Tela	

Figura 11: Esquema das várias camadas aplicadas na Tábua 3, segundo uma visão transversal.

2.2. Líquidos Iônicos

A selecção dos LIs a testar na remoção dos vernizes foi feita dentro dos seguintes parâmetros: i) disponibilidade dos LIs no laboratório e comercialmente; ii) miscibilidade com água ou com solventes orgânicos menos tóxicos (etanol); iii) polaridade; iv) comportamento ácido/básico.

Os LIs escolhidos abrangem catiões imidazólio, amónio e fosfónio, sendo aqueles que possuem catião amónio e fosfónio imiscíveis em água. (Para mais informações sobre LI e as suas propriedades consultar o anexos III e IV).

Na Tabela 1 encontram-se os LIs seleccionados, bem como a sua estrutura e nomenclatura.

Tabela 1: Nomenclatura e estruturas dos treze LIs seleccionados para testar como agentes de remoção de vernizes.

Líquido Iónico	Catião	Anião	Nomenclatura
[C ₂ OHmim][BF ₄]		BF ₄ [⊖]	Tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazólio
[C ₅ O ₂ mim][Cl]		Cl [⊖]	Cloreto de 1-[2-(2-metoxi-etoxi)-etil]-3-metilimidazólio
[bmim][DCA]		N(CN) ₂ [⊖]	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][BF ₄]		BF ₄ [⊖]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][TfO]		CF ₃ SO ₃ [⊖]	Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][TFA]		CF ₃ COO [⊖]	Trifluoro-acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
[emim][EtSO ₄]		EtSO ₄ [⊖]	Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[emim][MOEOEtSO ₄]		MOEOEtSO ₄ [⊖]	Metoxi-etoxi-etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[omim][Cl]		Cl [⊖]	Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio
[Aliquat][DCA]		N(CN) ₂ [⊖]	Dicianamida de trietilmetilamónio
[Aliquat][Cl]		Cl [⊖]	Cloreto de trietilmetilamónio
[P _{6,6,6,14}][Cl]		Cl [⊖]	Cloreto de trihexiltetradecilfosfónio
[Choline][Ac]		CH ₃ COO [⊖]	Acetato de colina

2.3. Metodologia de Limpeza

De modo a tornar possível a comparação directa dos diferentes testes, utilizou-se sempre a mesma metodologia de limpeza. A metodologia (fig.12) consistiu na aplicação de uma gota de LI sobre a superfície, a qual ficou a actuar durante 10 minutos. Após este tempo, removeu-se o LI com um cotonete de algodão seco (duas vezes), e de seguida procedeu-se à remoção dos resíduos com um cotonete de algodão embebido no solvente de remoção (duas vezes). O solvente de remoção utilizado foi água ou água:etanol 40:60 (v/v), sendo este ultimo utilizado apenas para os LIs imiscíveis com água. Os esquemas dos testes de limpeza nas diferentes tábuas podem ser consultados no Anexo V.

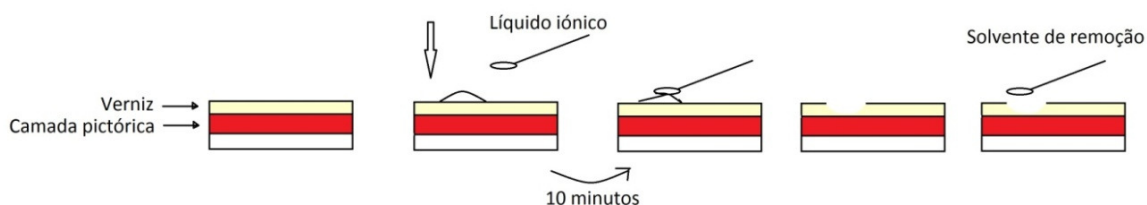


Figura 12: Esquema da metodologia de limpeza.

2.4. Técnicas de Exame e Análise

Fotografia com luz visível e com luz UV

Foram efectuadas fotografias das amostras sob luz visível e luz UV, de modo a comparar os resultados obtidos antes e após os testes de limpeza.

Estereomicroscópio (EM)

Os testes de limpeza foram efectuados sob observação através de um estereomicroscópio (Olympus SZx12), e registados fotograficamente através de uma câmara acoplada ao mesmo. Foi utilizada uma ampliação de 12,5X.

Microscopia óptica (MO)

O microscópio óptico (Axioplan 2 Imaging acoplado a câmara digital Nikon DXM1200F) foi utilizado para observação de cortes estratigráficos e para observação da superfície das tábuas. Para o último caso foi sempre utilizada uma ampliação de 50X.

Colorimetria

Foram efectuadas medições colorimétricas para verificar a alteração da cor da superfície antes e após os testes. Realizaram-se três medições em cada zona, utilizando um colorímetro (Datacolor internacional) nas seguintes condições: CIELAB; iluminação: D65; grau de observação: 10°. Foi utilizada uma máscara, de modo a permitir a comparação dos valores obtidos antes e após os testes. Foram calculados os valores médios (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) com o respectivo desvio padrão.

Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no modo ATR (Attenuated Total Reflection), com um espectrofotómetro Nicolet Nexus acoplado a um microscópio Continuum. Os espectros foram adquiridos com ponta de silício, em reflectância, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varrimentos. Para cada zona de limpeza, foram efectuados três espectros.

μ -Raman

A espectroscopia de μ -Raman foi testada para detecção de resíduos dos líquidos iónicos deixados na superfície. Para análise, foi usado um espectrómetro Raman Horiba Labram, equipado com um microscópio confocal BX 40, com laser de HeNe ($632,8\text{ cm}^{-1}$) de 20mW. Os espectros foram adquiridos nas seguintes condições: tempo de 15 s, 5 ciclos, filtro D2, entre $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, objectiva de 50X.

Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (μ -EDXRF)

Os espectros de fluorescência de Raios-X foram obtidos com um espectrómetro ArTAX, com um ânodo de molibdénio (Mo), resolução espacial de $70\text{ }\mu\text{m}$, voltagem de 40 KeV, intensidade de corrente $300\text{ }\mu\text{A}$, tempo de acumulação 150 s. Foram efectuados 3 medições em cada zona.

Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Foi efectuada uma análise topográfica através do microscópio electrónico de varrimento. As amostras foram cobertas com uma camada de ouro ($45\text{ }\text{\AA}$). Os espectros foram adquiridos nas condições: 5 kV e ampliações de 200X e 1000X.

3. Resultados e Discussão

Os solventes usados para remover os resíduos de LI (água e água:etanol 40:60 (v:v)) foram testados sobre as superfícies com e sem verniz, de modo a validar o seu uso. Verificou-se que a água por si só não remove nenhum dos vernizes, quer através da observação visual directa quer através das análises de FTIR. No entanto, na zona sem verniz, a água removeu algum pigmento castanho (*VanDyke Brown*) na Tábua 1. A mistura de água:etanol, por sua vez, removeu parcialmente os vernizes e os pigmentos castanho (*VanDyke Brown*) e vermelhos (*Lac Dye* e quinacridona). Estes ensaios sugerem assim o uso da água como solvente para remoção dos resíduos dos Lis, e consequentemente, o uso preferencial de Lis solúveis em água, em detrimento dos que necessitam de etanol para serem removidos completamente. Contudo é necessário ter em conta que mesmo a água provoca alguma remoção de pigmento castanho.

Durante a preparação dos cortes estratigráficos, encontraram-se alguns problemas relacionados com a separação do verniz das restantes camadas. Deste modo, a maioria dos cortes não serão apresentados por não permitirem uma clara e correcta leitura.

3.1. Eficiência na Remoção dos Vernizes

Na fig.13A, podemos observar os resultados da limpeza da Tábua 1, a nível macroscópico. Na zona do pigmento castanho é relativamente fácil identificar as zonas de remoção do verniz, enquanto na zona branca se torna difícil esta distinção. Para a Tábua 2 (fig.13B) verifica-se uma situação idêntica, sendo muito mais fácil a observação das zonas onde o verniz é removido na zona vermelha quando comparado com a zona branca (ver Anexo V para maior detalhe das tábuas).

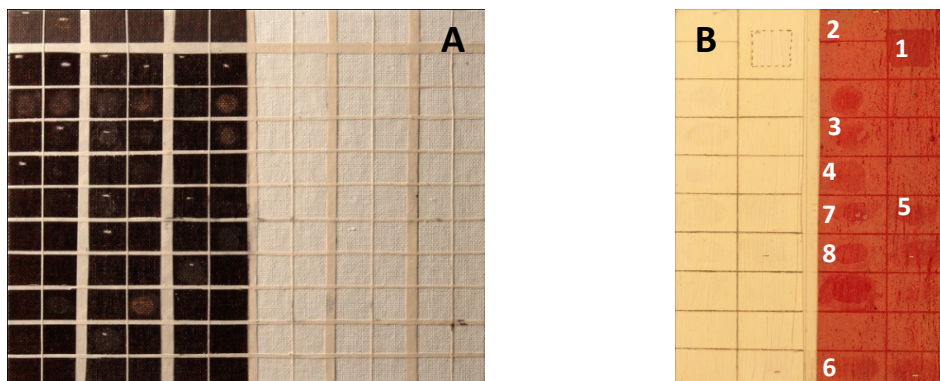


Figura 13: Imagens de superfície da Tábua 1 (A) e Tábua 2 (B) após os testes de limpeza.

Verniz dâmar

O verniz dâmar foi aplicado sobre a Tábua 1 (*VanDyke Brown* e *Flake White*) e sobre a Tábua 2 (branco de chumbo e *Lac Dye*). Na Tábua 2, a observação ao microscópio óptico (fig.14) permite verificar que a limpeza com [Aliquat][Cl] remove parcialmente o verniz, como se deduz da imagem 5, onde se observa uma quantidade de verniz intermédia entre as imagens 1 e 2. No entanto, como anteriormente referido, a mistura água:etanol utilizada como solvente de remoção dos LIs imiscíveis com água (os [Aliquat] e [P_{6,6,6,14}]) também remove parcialmente o verniz (imagem 3), pelo que o resultado visível na imagem 5 poderá resultar de uma mistura da acção do LI e do solvente de remoção. Decidiu-se assim testar os LIs imiscíveis com água sem proceder à remoção dos resíduos dos mesmos, de modo a observar a acção apenas do LI.

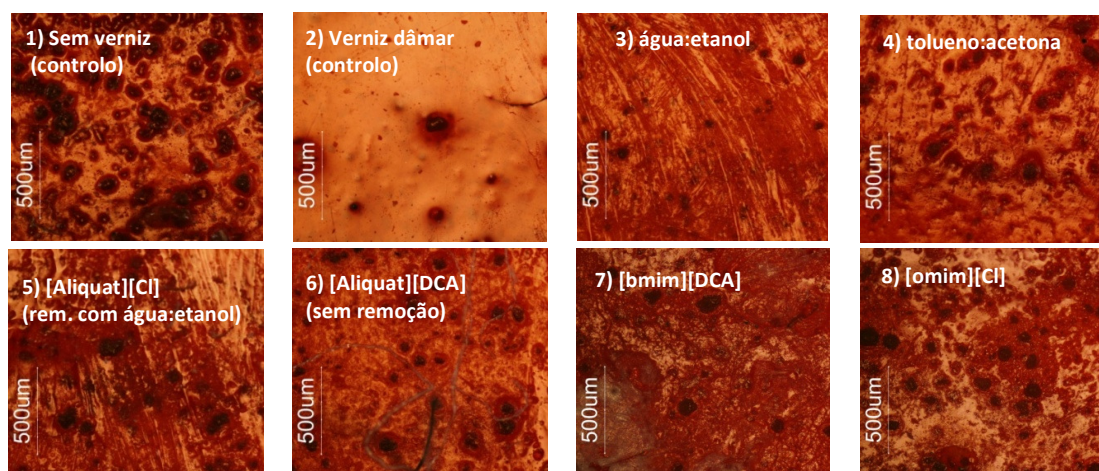


Figura 14: Imagens da superfície da Tábua 2 (zona vermelha), observadas ao MO, após testes de limpeza.

1) zona com dâmar (controlo), 2) zona sem verniz (controlo); 3) zona de limpeza água:etanol (controlo); 4) zona de limpeza tolueno:acetona (controlo); 5), 6), 7), 8) zonas de limpeza com os LIs referidos.

Através da imagem 6 (fig.14), podemos observar o resultado obtido para o teste efectuado com [Aliquat][DCA], onde se verifica a remoção do verniz. O nível de remoção do verniz é semelhante ao obtido através da limpeza com uma solução de tolueno:acetona 60:40 (v/v), mistura normalmente utilizada para remoção do verniz dâmar. Dadas as dimensões desta tábuia, não foi possível efectuar análise por FTIR-ATR, a qual permitiria observar com mais detalhe a completa remoção do verniz ou a presença de resíduos. O [omim][Cl], [bmim][DCA] e o [bmim][TFA] também removeram o verniz dâmar, contudo é necessário ter em conta que estes LIs removem bastante pigmento, aparentemente a *Lac Dye*. O [bmim][DCA] e o [bmim][TFA] provocam o aparecimento de resíduos brancos em redor da zona de limpeza, cuja natureza não foi investigada. Para a zona branca, verificaram-se, através da observação ao MO, resultados idênticos (ver Anexo VI, fig.VI.1).

Para a Tábua 1 os resultados obtidos foram semelhantes aos da Tábua 2, verificando-se que os LIs mais eficientes na remoção de dâmar foram o [omim][Cl] e o [bmim][DCA], seguidos de [Aliquat][DCA], [Aliquat][Cl] e [bmim][TFA], menos eficientes. A análise da fig.15 mostra que a remoção do verniz ocorreu de forma heterogénea nas zonas de limpeza com [Aliquat][DCA], [Aliquat][Cl] e [bmim][TFA], (imagens e), f) e g), fig.15). Através da análise de FTIR, obtiveram-se maioritariamente espectros idênticos aos da zona com verniz.

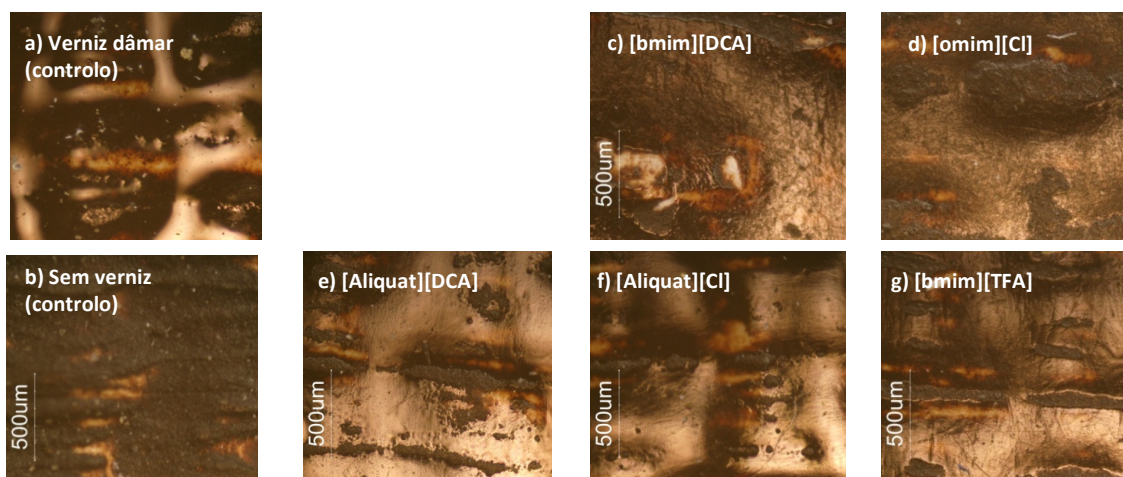


Figura 15: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona castanha, verniz dâmar), observadas ao MO, após testes de limpeza. a) zona com dâmar (controlo), b) zona sem verniz (controlo); c), d), e), f), g) zonas de limpeza com os LIs referidos.

Por outro lado, o [bmim][DCA] e o [omim][Cl] removeram aparentemente o verniz, como se verifica através das imagens c) e d) da fig.15. A análise por FTIR confirma esta observação, para o caso da limpeza com [bmim][DCA], como evidencia o espectro 16d, idêntico ao espectro da zona sem verniz (fig.16b). Contudo, permanecem na superfície alguns resíduos de verniz, como se pode observar pela presença dos picos característicos da dâmar (1700 , 1450 e 1376 cm^{-1} [28]) no espectro 16c, obtido na mesma zona de limpeza. No entanto, nos espectros obtidos para a zona de limpeza com [omim][Cl] o verniz foi sempre detectado, como se verifica na fig.16e. No espectro 16c é visível a presença de um sinal a 2160 cm^{-1} (distensão CN [29]) que indicia a presença de resíduos de DCA na

zona onde permaneceram os vestígios de verniz. Este sinal foi também obtido para os espectros da zona de limpeza com [Aliquat][DCA].

Relativamente às análises efectuadas para as zonas de limpeza com [omim][Cl] e [bmim][DCA] na zona branca (ver fig.VI.3 no Anexo VI), verificaram-se algumas diferenças, sendo que o para o [bmim][DCA] foram detectados os sinais da dâmar em todos os espectros obtidos, e para o [omim][Cl], obtiveram-se zonas com verniz e zonas sem verniz, com se verificou para o [bmim][DCA] na zona castanha.

De um modo geral, verifica-se que a acção de remoção do verniz é muito mais eficaz na Tábua 2 do que na Tábua 1, o que será devido ao facto da camada de verniz na Tábua 1 ter maior espessura do que na Tábua 2.

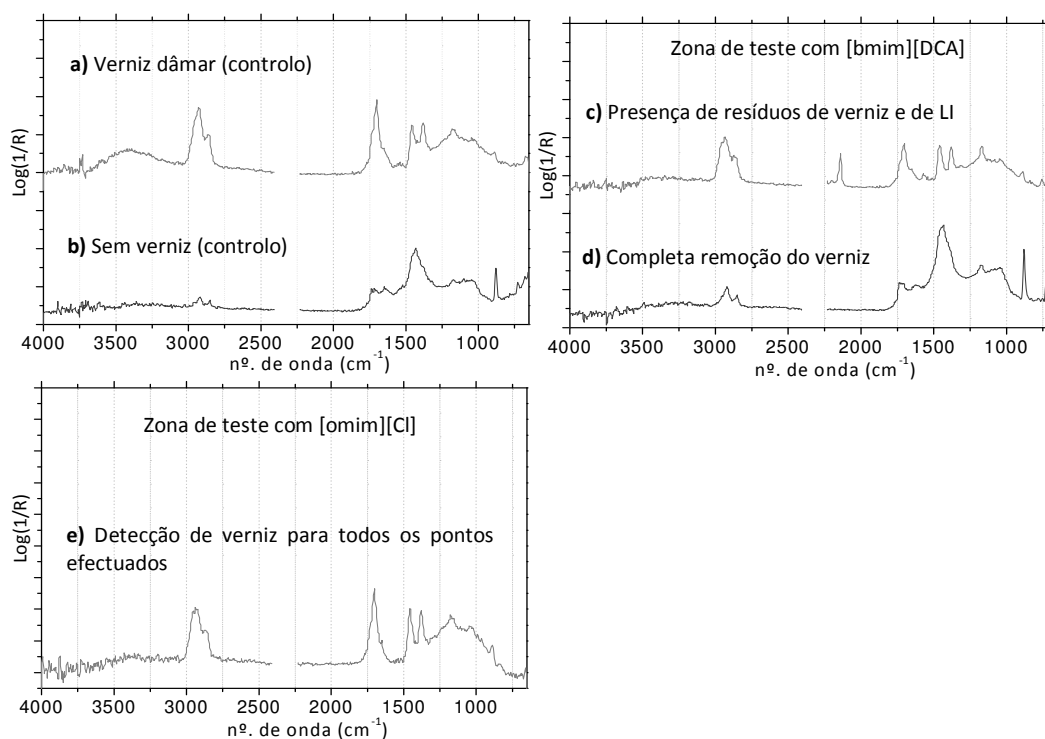


Figura 16: Espectros de FTIR-ATR efectuados nas zonas de teste da Tábua 1 (zona castanha, verniz dâmar): a) zona com dâmar (controlo); b) zona sem verniz (controlo); c) e d) espectros feitos em dois pontos diferentes após limpeza com [bmim][DCA]; e) espectro obtido para pontos diferentes após limpeza com [omim][Cl].

Verniz de Poli(acetato de vinilo)

Os líquidos iónicos que removeram o verniz de poli(acetato de vinilo) foram, por ordem decrescente de eficiência, o [bmim][BF₄], o [bmim][DCA], o [bmim][TfO] e por fim o [bmim][TFA], como se verifica através da observação ao estereomicroscópio e da comparação das imagens ao microscópio óptico das zonas da limpeza e das zonas padrão (com e sem verniz), apresentadas na fig.17. As análises de FTIR confirmam as observação das superfícies através do microscópio óptico. Para o [bmim][BF₄] e [bmim][TfO] verificou-se que a remoção do verniz apenas ocorre após a limpeza

com o solvente de remoção, neste caso a água.

O [bmim][TFA] (imagens f e j),fig.17) demonstrou ser o menos eficiente de entre os que removem o verniz, como se verifica através da semelhança da superfície obtida com a sua limpeza com a superfície com verniz (imagem a),fig.17).

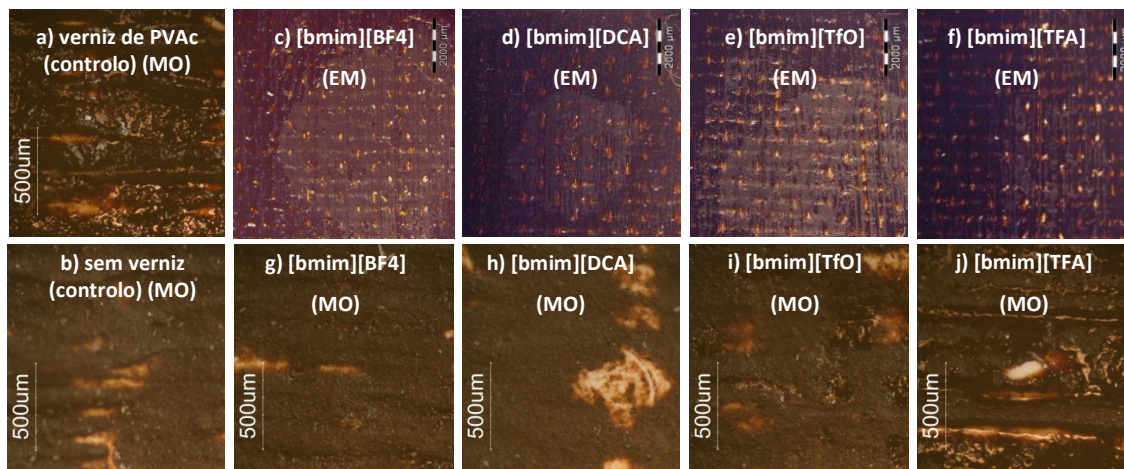


Figura 17: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona castanha, verniz PVAc) após testes de limpeza. Imagens da zona padrão, com e sem verniz (esquerda, MO). Observação ao estereomicroscópio (EM) e ao Microscópio óptico (MO) das zonas de limpeza.

Na zona de teste do [bmim][TfO] (imagem i),fig.17), verifica-se a presença de pequenos aglomerados de verniz (*ca.* 100 μm), detectados também pela análise de FTIR (fig.18e), através dos picos a 1727, 1368, 1230 e 941 cm^{-1} , características do verniz de PVAc (fig.18a)[19].

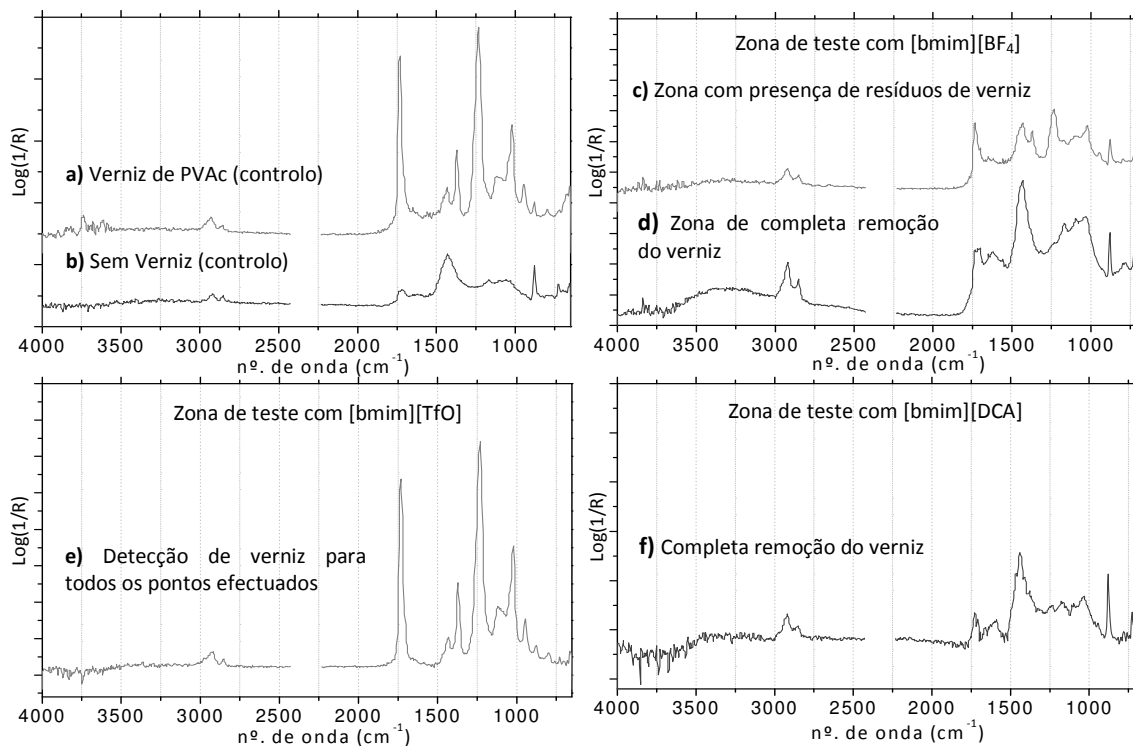


Figura 18: Espectros de FTIR-ATR efectuados nas zonas de teste da Tábua 1 (zona castanha, verniz de PVAc): a) zona com verniz de PVAc (controlo); b) zona sem verniz (controlo); c) e d) espectros feitos em dois pontos diferentes após limpeza com [bmim][BF₄]; e) espectros representativo da zona de limpeza com [bmim][TfO]; f) espectros representativo da zona de limpeza com [bmim][DCA].

O [bmim][DCA] removeu eficazmente o verniz, como se comprova através das análises de FTIR, onde se verifica a semelhança do espectro desta zona (fig.18f) com a zona sem verniz (fig.18b). No entanto, este LI está a afectar a camada pictórica, removendo pigmento, o que se verifica pelos cotonetes de limpeza e é comprovado pelo elevado aumento dos valores de colorimetria (consultar Tabela VII.1 no Anexo VII), principalmente pelo aumento do L* e do b*, os quais indicam o aumento do branco e amarelo, consequência do aparecimento da camada de preparação.

O [bmim][BF₄] foi o LI que removeu mais eficazmente o verniz de PVAc, como se verifica através das imagens c) e g) (fig.17), e do espectro d) (fig.18). No entanto, num dos espectros obtidos detectaram-se alguns vestígios de verniz (fig.18c), através da presença de picos a aproximadamente 1727, 1368, 1230 e 941 cm⁻¹ [19]. Os restantes sinais característicos do PVAc, tais como, 1427 e 1018 cm⁻¹ sobrepõem-se com os sinais de duas possíveis cargas, talco (Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀), com sinal forte a 1017 cm⁻¹ [29], e carbonato de cálcio com sinal a aproximadamente 1423, 875 cm⁻¹, e um pico menos intenso a 721 cm⁻¹ [19]. Estes sinais não aparecem em todos os espectros, supondo-se deste modo que derivem de uma carga presente na camada de preparação, dado que em certas zonas é visível a camada de preparação.

De modo a avaliar o aspecto da superfície após limpeza com [bmim][BF₄], efectuou-se uma análise com SEM (fig.19), através da qual foi possível observar que a camada pictórica não sofreu alterações. Esta técnica permitiu ainda localizar os resíduos de verniz detectados na análise de FTIR.

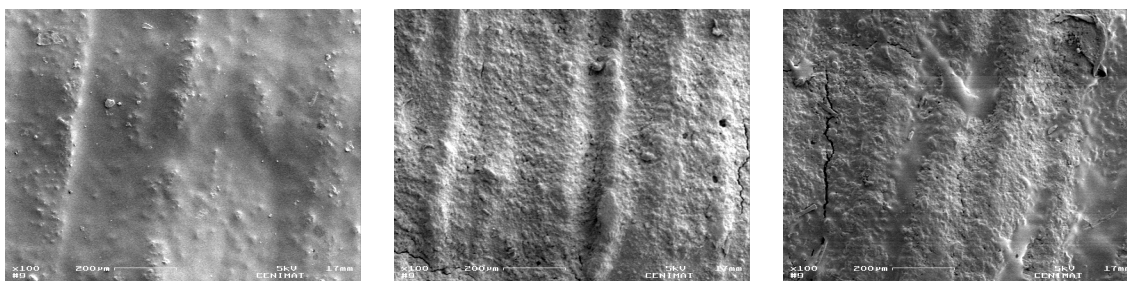


Figura 19: Imagens da superfície obtida pela análise de SEM, na zona com *VanDyke Brown*. Superfície com verniz PVAc (esquerda), sem verniz (meio) e zona teste com [bmim][BF₄] (direita).

A presença de vestígios de verniz nestas zonas deverá estar relacionada com a reduzida penetração dos líquidos iónicos, devido à sua elevada viscosidade. Poderá também estar relacionado com um menor contacto com o cotonete nestas zonas de reentrâncias, não permitindo uma completa remoção do verniz.

Os resultados obtidos para a zona branca (*Flake white*) foram idênticos aos obtidos na zona castanha (ver Anexo VII, fig.VII.1). No caso da limpeza de PVAc com [bmim][DCA] na zona castanha verificou-se remoção do pigmento “*vanDyke Brown*”, no entanto na zona branca torna-se difícil compreender se o líquido iónico remove pigmento. Perante esta situação, foram analisados os cotonetes da limpeza através de EDXRF. Sendo este pigmento (*flake white*) composto por branco de chumbo e branco de zinco, apresenta um intenso sinal dos elementos chumbo (Pb) e zinco (Zn). O

espectro de EDXRF do cotonete usado na limpeza com [bmim][DCA] (fig.20a) revela de facto a presença destes dois picos, provando que houve remoção da camada pictórica. De modo a obter termos de comparação, efectuaram-se limpezas com outros dois solventes, acetona e *white spirit*, tendo-se de seguida analisado os respectivos cotonetes. Ambos demonstraram remover pigmento, visto que em todas as análises se obtiveram espectros com os elementos Pb, Ti e Zn (fig.20b e 20c). Estes resultados, obtidos por EDXRF (3 espectros para cada cotonete tirados ao acaso na zona usada na limpeza), mostram intensidades do sinal de Zinco da mesma ordem de grandeza (milhar), e de intensidade decrescente na ordem LI >> acetona > *white spirit*. Era esperado que o *white spirit* sendo um solvente apolar, não removesse pigmentos inorgânicos do tipo dos que se encontram no *flake white*, enquanto que para a acetona, mais polar, se esperava que removesse algum pigmento. Pode concluir-se que o líquido iónico remove algum pigmento, mas não a um nível muito diferente dos solventes usados como comparação.

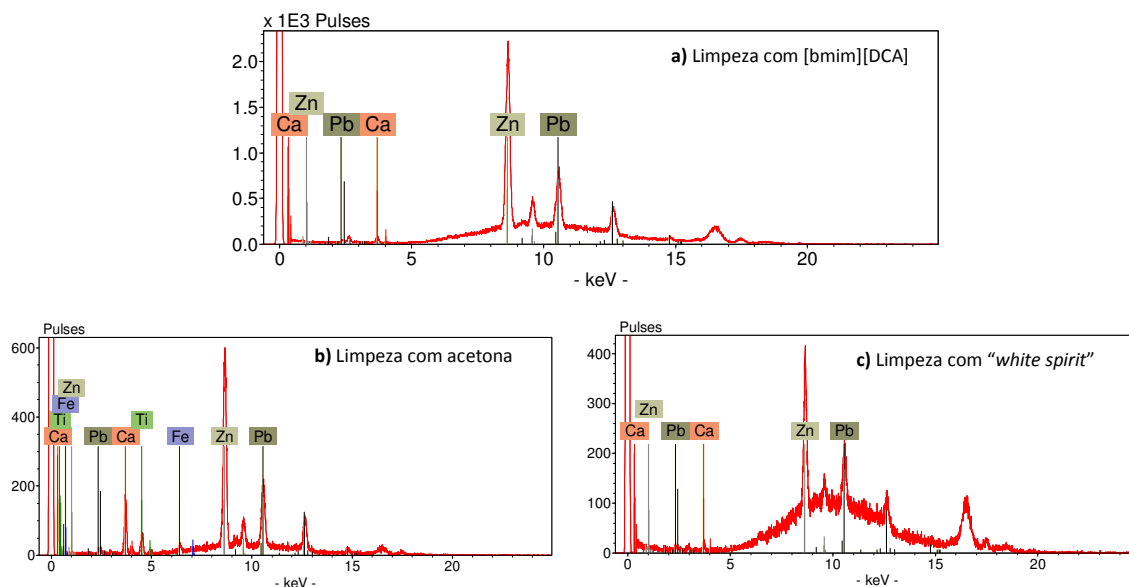


Figura 20: Espectros de EDXRF dos cotonetes utilizados para remoção do verniz de PVAc. Testes efectuados com: a) [bmim][DCA]; b) acetona; c) petróleo branco.

Verniz à base de Policiclohexanonas

Para o verniz à base de policiclohexanonas, os melhores resultados foram obtidos para as limpezas com [bmim][DCA] e [omim][Cl], que removem bem o verniz, seguidos de [Aliquat][Cl] e [Aliquat][DCA], que o removem apenas parcialmente, como se observa através das imagens ao estereomicroscópio e ao microscópio óptico, por comparação com as zonas padrão (fig.21 e 22).

O [Aliquat][DCA] e o [Aliquat][Cl] removeram parcialmente o verniz, sendo visível através da fig.21 a presença de resíduos de verniz, mais evidente nas zonas côncavas. No entanto, estes resíduos poderiam provavelmente ser removidos através da repetição da metodologia de limpeza.

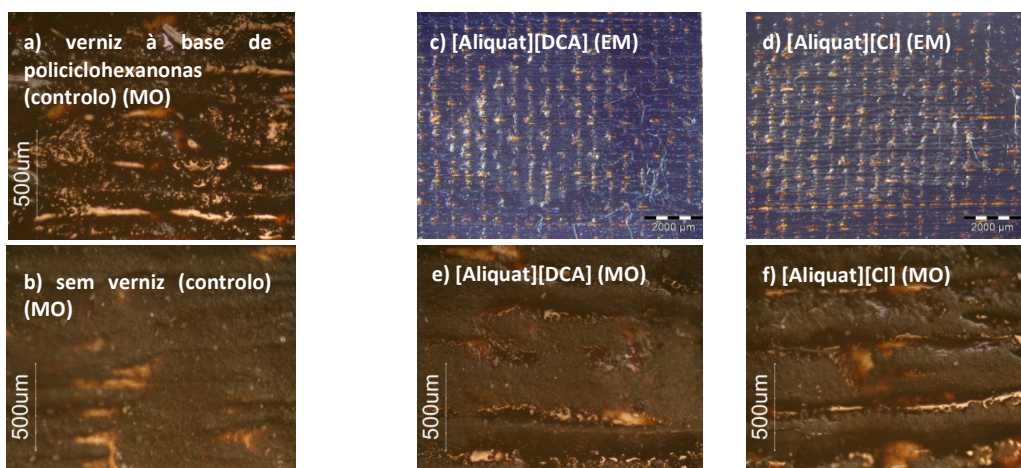


Figura 21: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona castanha, verniz PVAc) após testes de limpeza. a) Imagens da zona controlo, com e sem verniz (esquerda, MO). Observação ao estereomicroscópio (EM) e ao Microscópio óptico (MO) das zonas de limpeza.

Durante os testes com [bmim][DCA] e [omim][Cl], verificou-se que ambos os líquidos iónicos removiam o verniz, fig.22. No entanto, quando se procedeu à limpeza com água, a superfície adquiriu uma aparência esbranquiçada ao redor da zona do teste, tendo-se observado remoção de pigmento (*VanDyke Brown*). Esta situação já se tinha verificado para estes dois LIs na remoção da dâmar. A aparência esbranquiçada após a adição de água ao sistema poderá estar relacionada com a menor miscibilidade destes dois líquidos com água, levando à formação de uma emulsão na superfície. No entanto, não encontramos explicação para o facto da remoção de pigmento ser aparentemente potenciada pela presença de água misturada com LI.

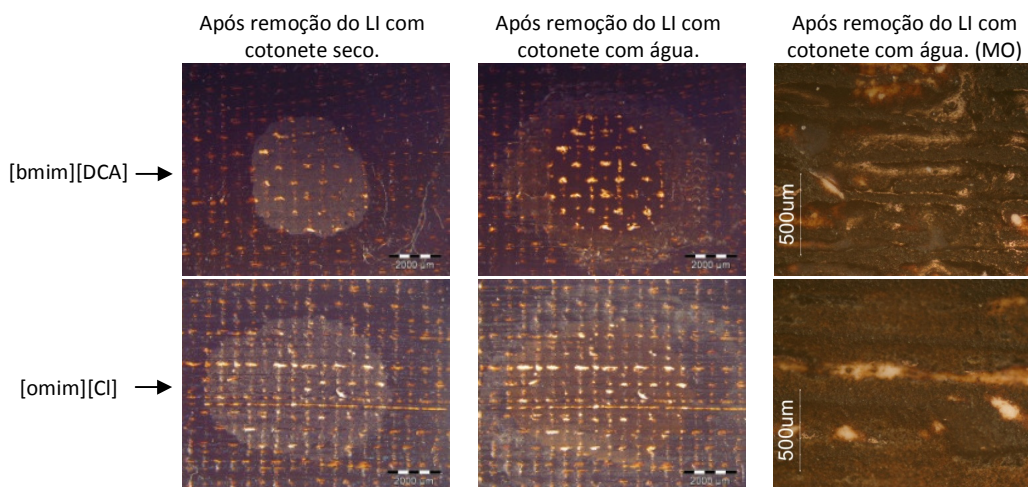


Figura 22: Testes com [bmim][DCA] e [omim][Cl] na Tábua 1 (zona castanha, verniz à base de policiclohexanonas). Observação ao estereomicroscópio (esquerda e centro); observação ao MO (direita).

Os espectros de FTIR obtidos para a zona castanha (*VanDyke Brown*) com o verniz à base de policiclohexanonas são bastante complexos devido à sobreposição de picos e ao intenso ruído que apresentam. Os resultados foram assim averiguados por FTIR apenas para a zona branca (*Flake White*).

Para a zona de teste com [bmim][DCA], a análise de FTIR confirma a remoção do verniz, como se verifica através do espectro d (fig.23), idêntico ao espectro sem verniz. A principal indicação da ausência de verniz à base de policiclohexanonas é a ausência do sinal a 1697 cm^{-1} , atribuído à distensão da ligação C=O da ciclohexanona, e dos picos a 1041 e 952 cm^{-1} [30], bem como o aparecimento do pico a 1738 cm^{-1} , atribuído à ligação C=O do óleo [17] e ainda de uma banda larga de absorção entre $1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao branco de chumbo [17], pigmento presente no *Flake White*. À semelhança dos resultados obtidos com os outros vernizes, foram detectados alguns vestígios de verniz à base de policiclohexanonas, como é visível no espectro c (fig.23), onde é possível identificar os picos característicos do verniz. Nestes espectros é ainda visível o sinal dos resíduos de [bmim][DCA]. Para a limpeza com [Omim][Cl] foram obtidos resultados idênticos.

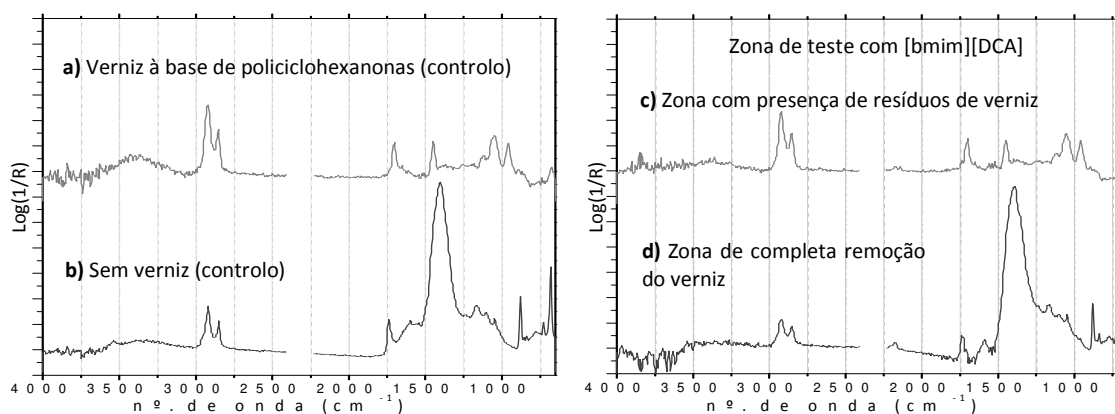


Figura 23: Espectros de FTIR-ATR efectuados nas zonas de teste da Tábua 1 (zona branca, verniz à base de policiclohexanonas): a) zona com verniz de à base de policiclohexanonas (controlo); b) zona sem verniz (controlo); c) e d) espectros feitos em dois pontos diferentes após limpeza com [bmim][DCA].

Verniz Acrílico

Nenhum dos treze LIs testados foi eficiente na remoção do verniz acrílico, com a metodologia utilizada neste trabalho. Através da análise das imagens das superfícies obtidas ao microscópio óptico (fig.24), é bastante difícil identificar um resultado que permita afirmar que ocorreu remoção do verniz. Verifica-se que o [Aliquat][Cl] e o $[C_5O_2mim][Cl]$ provocam pequenas concavidades na superfície (imagens g) e d),fig.24), tal como se verifica para a mistura de água:etanol (imagem c),fig.24), apresentando esta última uma acção muito mais intensa neste aspecto. O [omim][Cl] e o $[emim][EtSO_4]$ originam uma superfície mais rugosa (imagens e) e i),fig.24), que se assemelha mais à zona sem verniz (imagem b),fig.24).

Através de cortes estratigráficos, foi possível verificar que permanece na superfície uma camada de verniz, como se observa na fig.25 para o [Aliquat][DCA] e em comparação com a zona sem verniz. A análise de FTIR confirmou a permanência de verniz na superfície, como demonstra o espectro obtido para a zona de limpeza com [Aliquat][DCA] (fig.26). Os espectros de FTIR obtidos para as restantes zonas de testes de limpeza com os LI são idênticos ao apresentado.

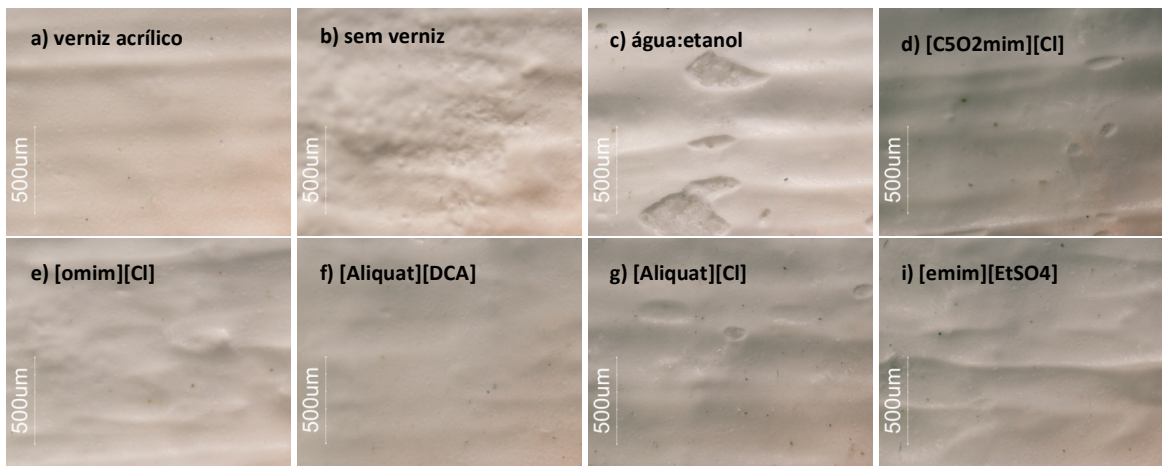


Figura 24: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona branca, verniz acrílico), observadas ao MO, após testes de limpeza. a) zona verniz acrílico (controlo), b) zona sem verniz (controlo); c), d), e), f), g), i) zonas de limpeza com os LIs referidos.

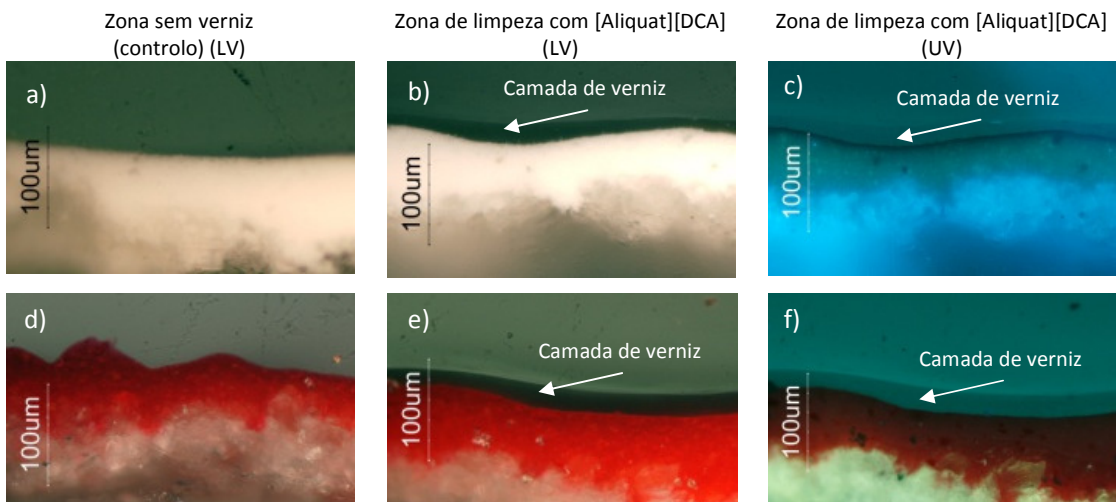


Figura 25: Cortes estratigráficos da Tábua 3 (verniz acrílico), observados ao MO com luz visível (LV) e Luz Ultra-Violeta (UV). a), b), c) zona branca; d), e), f) zona vermelha. a), d) zonas de controlo sem verniz; b), c), e), f) zonas de limpeza com [Aliquat][DCA].

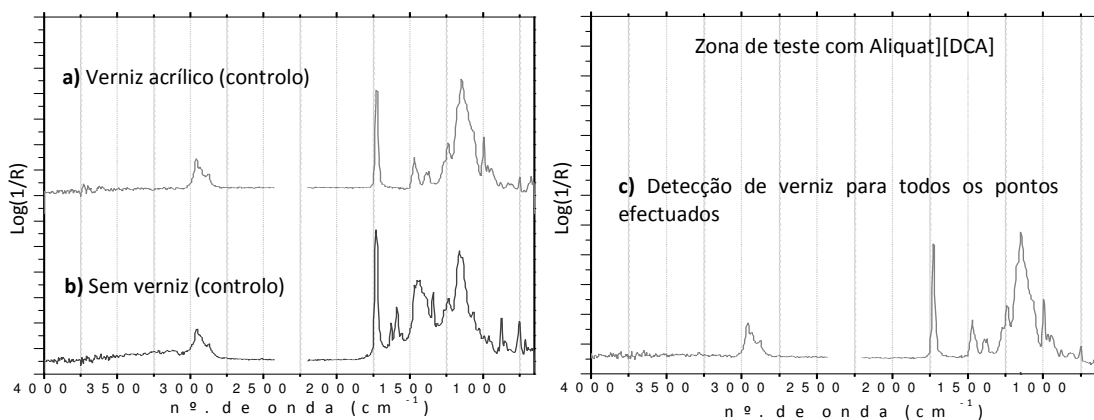


Figura 26: Espectros de FTIR-ATR efectuados nas zonas de teste da Tábua 3 (zona vermelha, verniz acrílico): a) zona com verniz acrílico (controlo); b) zona sem verniz (controlo); c) espectro obtido para os diferentes pontos de análise após limpeza com [Aliquat][DCA].

3.2. Acção dos Líquidos Iónicos sobre os Vernizes

Na Tabela 3 estão compilados os melhores resultados obtidos para cada um dos vernizes. O verniz acrílico não se encontra nesta tabela por não se terem obtido resultados conclusivos.

Através da sua análise podemos verificar que para o verniz de PVAc, os líquidos iónicos com catião do tipo [bmim] foram os que se revelaram mais eficazes. Estes LIs são dos mais polares de entre os testados e o verniz de PVAc aparenta ser também o mais polar de entre os vernizes usados, pelo que os resultados parecem seguir a estabelecida relação “polar dissolve polar e apolar dissolve apolar”. O hidrogénio situado no segundo carbono do anel de imidazólio tem tendência para formar ligações de hidrogénio, o que neste caso pode acontecer com o grupo carbonilo do PVAc, contribuindo assim para a sua dissolução.

Neste caso, verifica-se ainda que para o mesmo catião, a combinação com diferentes aniões influencia a dissolução dos vernizes. O anião mais polar, BF_4^- , foi o que em combinação com o catião bmim demonstrou melhores resultados, o que reforça a ideia descrita em cima.

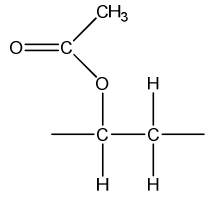
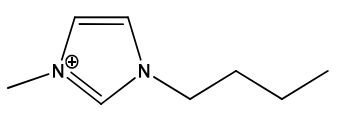
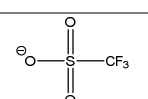
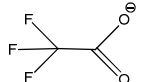
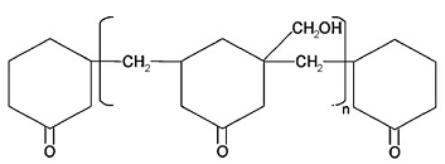
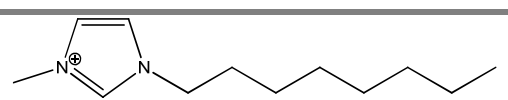
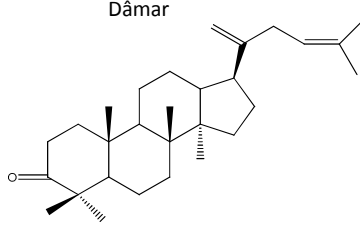
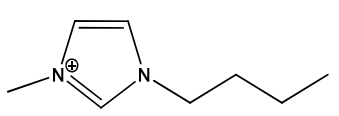
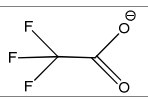
Para o verniz à base de policiclohexanonas, mais apolar por conter cadeias mais longas de hidrocarbonetos saturados, foram os líquidos iónicos com catiões contendo na sua constituição grupos substituintes com cadeias de oito carbonos (C_8), como são o caso dos [Aliquat] e [omim], os que se destacaram pela sua eficiência. Este facto poderá estar relacionado com uma interacção entre as zonas apolares das moléculas de líquido iónico com as cadeias alquílicas presentes nos anéis das policiclohexanonas.

Os LI que melhores resultados apresentaram na remoção do verniz dâmar, foram os que apresentam as características mais apolares, neste caso, os LI com catiões com cadeias de oito carbonos, como também se verificou para o verniz à base de policiclohexanonas, e ainda os LI com o catião [bmim] em combinação com os aniões [DCA] e [TFA]. A remoção deste verniz com diversos LI pode estar relacionada com o facto de este ser uma resina natural composta por triterpenóides e pequenas estruturas poliméricas.

O [bmim][DCA] dissolve todos os vernizes e, possivelmente, interage também com as camadas pictóricas, o que conseqüentemente leva à remoção de pigmento. O [omim][Cl] demonstra o mesmo problema de remoção de pigmento, mas não de forma tão intensa.

As interacções dos LIs com os polímeros podem ser bastante complexas comparativamente aos solventes comuns. Todos estes processos se encontram ainda em fase de estudo [31], sendo necessário conhecer primeiramente todo o tipo de interacções do próprio líquido iónico, e as diferentes possibilidades de interacções deste com o polímero.

Tabela 3: Compilação dos melhores resultados obtidos para os diferentes vernizes (para cada verniz, os LIS estão ordenados por ordem decrescente de eficiência).

Vernizes	Líquido iônico	Catião	Anião
PVAc 	[bmim][BF ₄]		BF ₄ [⊖]
	[bmim][DCA]		N≡C—N [⊖] —C≡N
	[bmim][TfO]		
	[bmim][TFA]		
Policiclohexanonas 	[omim][Cl]		Cl [⊖]
	[bmim][DCA]		N≡C—N [⊖] —C≡N
	[Aliquat][DCA]		N≡C—N [⊖] —C≡N
	[Aliquat][Cl]		Cl [⊖]
Dâmar 	[bmim][DCA]		N≡C—N [⊖] —C≡N
	[bmim][TfA]		
	[omim][Cl]		Cl [⊖]
	[Aliquat][DCA]		N≡C—N [⊖] —C≡N
	[Aliquat][Cl]		Cl [⊖]

Os resultados obtidos efectuaram-se para vernizes relativamente frescos; contudo os LI podem demonstrar uma diferente eficiência em vernizes envelhecidos, dado que, devido aos processos químicos envolvidos nos processos de secagem e envelhecimento, os vernizes alteram-se e consequentemente os solventes necessários para a sua remoção. Perante esta situação é necessário ter em conta a importância de testar os LI em vernizes envelhecidos, ou seja, em casos reais.

3.3. Resíduos de Líquidos Iónicos

Foram efectuadas análises aos LIs puros através de espectroscopia de Raman e EDXRF, de modo a identificar os sinais característicos de cada LI, com vista à detecção de possíveis resíduos deixados na superfície da pintura. No entanto, após os vários testes, compreendeu-se que não seria possível determinar a presença ou ausência de resíduos de LIs através destas técnicas, devido ao seu baixo limite de detecção e devido às condições limitativas (necessidade de filtros no Raman) em que tinham de ser efectuadas as análises sobre as tábuas.

Deste modo, recorreu-se ao FTIR para identificação de resíduos de alguns LIs, como por exemplo do anião DCA, visto que apresenta um sinal bastante característico a 2160 cm^{-1} (distensão CN [29]). A presença deste sinal nos espectros de FTIR verificou-se para o [bmim][DCA] nos testes efectuados sobre a zona branca para o verniz de PVAc, para o verniz dâmar e ainda para o verniz à base de policiclohexanonas. Nos dois primeiros, o sinal coincide com zonas de vestígios de verniz, propondo-se que os resíduos apenas residissem nas zonas com verniz. No entanto, para o verniz à base de policiclohexanonas, o sinal aparece tanto numa zona com verniz, como para uma zona sem verniz, anulando assim a primeira hipótese proposta. Perante as diferentes situações verificadas, poderá atribuir-se a presença de resíduos do anião DCA ao facto de os LIs que contém este anião serem menos miscíveis em água.

Perante a dificuldade em detectar os resíduos de LI com as técnicas anteriores, recorreu-se à preparação de um LI contendo uma pequena percentagem de uma sonda fluorescente, de modo a averiguar a presença ou não de resíduos por microscopia óptica de fluorescência. Deste modo, foi preparada uma solução de [bmim][BF4] contendo Rodamina B ($4,2 \times 10^{-6}\text{M}$, 0,2 % (m/V), Anexo X). Procedeu-se de seguida à metodologia de limpeza sobre o verniz de PVAc (zona castanha) com o LI com a sonda fluorescente, sendo cada um dos passos observado e registado fotograficamente através do microscópio óptico de fluorescência. De modo a tornar os resultados comparáveis foram utilizadas sempre as mesmas condições de registo fotográfico, ou seja, mesmo filtro, mesma iluminação e mesmo local da tábua. Na fig.29 estão representados os resultados obtidos, e verificou-se que após as 2 remoções com o cotonete seco, se remove praticamente todo o líquido iónico, e quando se procede às duas limpezas com o cotonete com água, os resíduos são removidos. No entanto, nas zonas que rodeiam a área de limpeza verifica-se um amolecimento do verniz e a permanência de alguns resíduos.

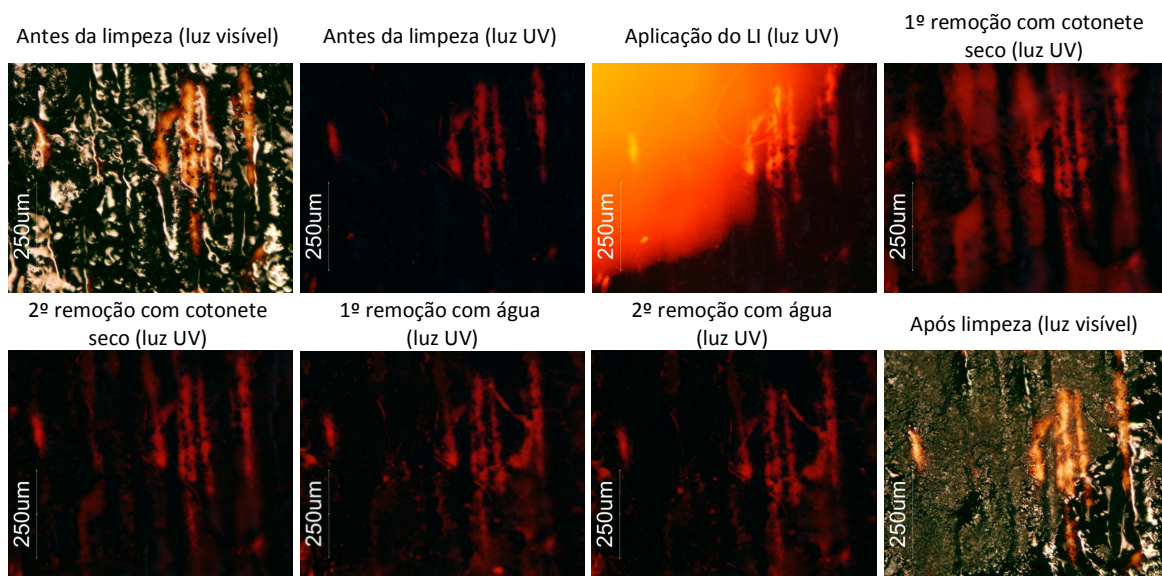


Figura 29: Processo de limpeza utilizando [bmim][BF₄] com um corante fluorescente, registo fotográfico através do microscópio óptico.

4. Conclusões

Neste estudo preliminar sobre a utilização de líquidos iónicos para remoção de vernizes de pinturas, pode-se concluir que os líquidos iónicos demonstraram ter potencialidades para esta aplicação. De entre os resultados obtidos, é possível identificar LIs selectivos para a remoção de vernizes específicos, como é o caso do [bmim][BF₄] para o verniz de PVAc, e LIs eficientes para a remoção de diferentes vernizes, como é o caso do [bmim][DCA], que remove a dâmar e os vernizes à base de PVAc e de policiclohexanonas. Embora de um modo geral os LIs, devido à sua elevada viscosidade, demonstrem uma reduzida penetração para as camadas subjacentes, o [bmim][DCA] mostrou alguns efeitos negativos para a camadas pictóricas, necessitando de estudos de aplicação mais aprofundados. É importante realçar que este trabalho teve por objectivo testar um conjunto de LIs para a remoção de determinados vernizes, tendo-se para tal definido uma metodologia de limpeza com base em testes preliminares efectuados com três LIs ([bmim][BF₄], [C₅O₂mim][BF₄], [Aliquat][DCA]) para a remoção de verniz de dâmar e de verniz à base de policiclohexanonas. Assim, o potencial uso dos diversos LIs como agentes de remoção de vernizes em pinturas pode ir muito além dos resultados aqui apresentados, uma vez que a metodologia não foi otimizada em cada caso, contrariamente ao que se faz nos casos reais de trabalho.

Foi possível estabelecer relações estrutura-eficiência de remoção entre os diversos LIs e os diferentes vernizes, tendo-se verificado que os vernizes com cadeias de hidrocarbonetos mais longas são melhor dissolvidos pelos LIs com cadeias também mais longas, e os de cadeia mais curta pelos LIs de cadeia curta.

Uma questão relevante em processos de limpeza de pinturas é a permanência ou não de resíduos do agente de limpeza. Para verificar a presença de resíduos de LI na zona de limpeza, testou-se uma metodologia baseada no uso de sondas fluorescentes em quantidades vestigiárias (< 0,2%), para o caso específico da limpeza de PVAc com [bmim][BF₄]. Neste caso, os resultados indicam que não permanecem resíduos (dentro do limite de detecção da técnica). No entanto, no caso dos LIs com DCA como anião, verificou-se por FTIR haver alguns resíduos deste LI. O estudo da presença de resíduos de agentes de limpeza é uma área de trabalho no limite da Química analítica, tendo recentemente aparecidos alguns estudos relevantes na área de remoção de vernizes em pinturas.

Em estudos futuros, seria importante focar alguns tópicos como a aplicação da metodologia em casos reais, sobre vernizes e óleos envelhecidos, visto que estes se alteram quimicamente ao longo do tempo e conseqüentemente a sua reacção aos solventes altera-se; sobre superfícies fissuradas, pois estas dificultam muitas vezes a remoção dos resíduos dos agentes de remoção de vernizes, entre outras variantes.

Uma das desvantagens que apresentam, hoje em dia, é o seu elevado custo, no entanto com o aumento do número de aplicações dos líquidos iónicos em diversas áreas, espera-se que o seu preço venha a diminuir. A possibilidade de reciclar os LIs poderá ser um das principais vantagens tanto a nível económico, como ambiental. Os LIs podem ser assim entendidos como um investimento a longo prazo, que se tornará rentável.

5. Bibliografia

1. Michalski, Stefan. "A Physical Model of the Cleaning of Oil Paint." In *Cleaning, Retouching and Coatings: Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 3-7 September 1990*, edited by J. S. Mills and P. Smith, London: IICHAW (1990). pp. 85-92.
2. Phenix, Alan, and Ken Sutherland. "The Cleaning of Paintings: Effects of Organic Solvents on Oil Paint Films." *Reviews in Conservation (IIC)*, 2 (2001), pp. 47-60.
3. Hedley, G., M. Odlyha, A. Bursnstock, j. Tillinghast, and C. Husband. "A Study of the Mechanical and Surface Properties of Oil Paint Films Treated with Organic Solvents and Water." In *Cleaning, Retouching and Coatings: Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 3-7 September 1990*, edited by J. S. Mills and P. Smith, London: IICHAW (1990), pp.98-105.
4. Erhardt, David, and Jian-Sun Tsang. "The Extractable Components of Oil Paint Films." In *Cleaning, Retouching and Coatings: Preprints of the Contributions to the Brussels Congress, 3-7 September 1990*, edited by J. S. Mills and P. Smith, London: IICHAW (1990), pp. 93-97.
5. Sutherland, Ken. "Solvent-Extractable Components of Linseed Oil Paint Films." *Studies in Conservation (IICHAW)* 48, 2 (2003), pp. 111-135.

6. Horie, C.V. *Materials for Conservation: Organic consolidants, adhesives and coatings*. Oxford: Butterworth - Heinemann (2000), pp 65, 92-94, 103, 146.
7. Torraca, Giorgio. *Solubility and Solvents for Conservation Problems*. 4ª edi. Italy: ICCROM (1990).
8. Tsang, Jia-Sun, and David Erhardt. "Current Research on the Effects of Solvents and Gelled and Aqueous Cleaning Systems on Oil Paint Films." *Journal of the American Institute for Conservation (AICAW)* 31, 1 (1992), pp. 87-94.
9. Wolbers, Richard. *Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods*. London: Archtype Publications, 2000.
10. Stulik, Dusan, David Miller, Herant Khanjian, Richard wolbers, Janice Carlson, and W. Christian Petersen. *Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question*. Edited by Valerie Dorge. Los Angeles: Getty Publications (2004).
11. Wilkes, John S. "A Short History of Ionic Liquids - From Molten Salts to Neoteric Solvents." *Green Chemistry* 4 (2002) pp. 73-80.
12. Branco, Luís C. *Desenvolvimento de Novos Líquidos Iónicos e Aplicações Sintéticas*. Tese de Doutoramento, Lisboa: FCT/UNL (2006).
13. Poole, Colin F. "Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids." *Journal of Chromatography A* 1037 (2004), pp. 49-82.
14. Chowdhury, Shahana, Ram S. Mohan, and Janet L. Scott. "Reactivity of Ionic Liquids." *Tetrahedron* 63 (2007), pp. 2363-2389.
15. Rosa, João M. N. "Mais que uma Moda? Líquidos Iónicos à Temperatura Ambiente." *Química: Boletim da SPQ (SPQ)* 91 (2003), pp. 29-35.
16. Seddon, K. R., A. Stark, and M. Torres. "Influence os Chloride, Water and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids." *Pure Appl. Chem. (IUPAC)* 72, 12 (2000), pp. 2275-2287.
17. Weerd, J., A Loon, and J. J. Boon. "FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil." *Studies in Conservation (The Journal of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works)* 50, 1 (2005), pp. 3-22.
18. Taft, W. Stanley, and James W. Mayer. *The Science of Paintings*. New York: Springer-Verlag New York, Inc. (2000), pp. 23-24.
19. Learner, Thomas J. S. *Analysis of Modern Paints*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute (2004).
20. Van Der Doelen, G. A. *Molecular Studies of Fresh and Aged Triterpenoid Varnishes*. Amsterdam: MOLART/FOM (1999), pp. 1-11.
21. Crook, Jo, and Tom Learner. *The Impact of Modern Paints*. London: Tate Gallery Publishing (2000).
22. Carlyle, Leslie, and James Bourdeau. *Varnishes Authenticity and Permanence (Workshop Handbook)*. Canada: Canadian conservation Institute (1994), pp. 37,54.
23. Ferreira, J. L., M. J. Melo, e A. M. Ramos. "Poly(vinyl acetate) Paints in Works of Art: A Photochemical Approach. Part1." *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), pp. 453-461.
24. De la Rie, E. R, and A. M. Shedrinsky. "The Chemistry of Ketone Resins and the Synthesis of a Derivative with

Increased Stability and Flexibility." *Studies in Conservation* 34, 1 (1989), pp. 9-19.

25. Jablonski, E., T. Learner, J. Hayes, and M. Golden. "Conservation Concerns for Acrylic Emulsion Paints: A Literature Review." *Tate Papers*, London (2004).

26. Carlyle, Leslie. *The Artist Assistant: Oil Painting Instruction Manuals and Handbooks in Britain 1800-1900*. London: Archetype Publications (2001).

27. Samet, Wendy. *Painting Conservation Catalog: Varnish and Surface Coatings*. Vol. 1. Washington: AIC (1998), pp.66-67.

28. Derrick, M. R., D. Stulik, e J. M. Landry. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999.

29. Hummel, D. *Atlas of Plastic Additives: Analysis by Spectrometric methods*. New York: Springer (2002), pp.51,54.

30. Doménech-Carbó, M.T., D. J. Yusá-Marco, G. Bitossi, M. F. Silva, X. M. Barberá, and L. Osete-Cortina. "Study of ageing of Ketone Resins used as Picture Varnishes by FTIR Spectroscopy, UV-Vis Spectrophotometry, Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy X-ray Microanalysis." *Anal Bioanal Chem.* 391 (2008), pp. 1351-1359.

31. Winterton, Neil. "Solubilization of Polymers by Ionic Liquids." *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006), pp. 4281-4292.

32. Kulkarni, P. S., L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo, and C. A. M. Afonso. "Comparison os Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary ammonium and Guanidinium Cations." *Chemistry European Journal* 13 (2007), pp. 8478-8488.

33. Branco, Luís C., Rosa, João N., Joaquim J. M. Ramos, and Carlos A.M. Afonso. " Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids." *Chem. Eur. Journal* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) 8 (2002), pp 3671-3677.

34. Reichardt, Christian. "Polarity of Ionic Liquids Determined Empirically by Means of Solvatochromic Pyridium N-phenolate Betaine Dyes." *Green Chemistry* 7(2005), pp. 339-351.

Anexos

Anexo I: Preparação das Tábuas

Preparação dos vernizes

O verniz de poli(acetato de vinilo) foi preparado segundo uma receita presente no livro *“Varnishes Authenticity and Permanence”* [22], que consistiu na preparação de uma solução a 9% em tolueno, utilizando como polímero uma mistura 50:50 (p:p) de AYAA:AYAC (PVAc).

O verniz dâmar foi preparado segundo uma receita presente no livro *“Painting Conservation Catalog: Varnish and Surface Coatings”* [27], segundo a receita:

“(...) The Kremer recipe makes a 33% weight/weight solution. Mix 100 g dammar with 200 g gum turpentine. The dammar crystals should be wrapped in gauze and suspended by a string into a jar with solvent. Allow a couple of days for dissolution (Kremer recommendations 1975).”

Preparação das tábuas

Tábua 1: Três vernizes

A Tábua 1 foi cedida pela Doutora Leslie Carlyle, e realizada de acordo com a preparação das tábuas descrita no livro *“Varnishes Authenticity and Permanence”* [21]:

“Artists’ Boards (“Artist’s Choice”) with a thin covering of “canvas” and acrylic primer were coated with Winsor & Newton’s “Witon oil colours” (...). The colours used were Artist Flake White, Van Dyke Brown (...). Colours were used directly out of the tube without mixing (...).”

O óleo encontrava-se envelhecido naturalmente (17 anos), quando foram aplicados os vernizes (dâmar, verniz de PVAc e verniz à base de policiclohexanonas).

Tábua 2: Verniz Dâmar

Na preparação da Tábua 2, utilizou-se uma tábua de madeira com preparação industrial, sobre a qual foram aplicados as tintas (vermelhão e branco de chumbo), preparadas através da mistura do óleo com o pigmento. Sobre o vermelhão foi depois aplicada uma camada de *Lac Dye*, preparada do mesmo modo que as anteriores. Após 7 meses foi aplicado o verniz dâmar.

Tábua 3: Verniz Acrílico

Na tábua 3, as tintas acrílicas (rosa de quinacridona e branco de titânio) foram aplicadas directamente dos tubos (2 demãos), sobre uma tela com preparação industrial. Após a secagem das tintas (1 semana), aplicou-se o verniz. A tela foi colada a um suporte rígido com as mesmas dimensões.

Anexo II: Materiais Utilizados nas Tábuas

Pigmentos

Nome	Composição	Colour Index (nome)	Marca	Observações
<i>Flake White</i>	Carbonato básico de chumbo, óxido de zinco	PW1, PW4	Winton Oil Colour (#19), Winsor & Newton®	Aglutinante: óleo de linho
<i>VanDyke Brown</i>	Óxidos de ferro (calcinados), terras de betuminosas	PBr7, NBr8	Winton Oil Colour (#41), Winsor & Newton®	
Branco de chumbo	Carbonato básico de chumbo		Kremer Pigmente	Aglutinante: óleo de linho
Vermelhão	Sulfureto de mercúrio (HgS)		Kremer Pigmente	
<i>Lac Dye</i>	Ácidos lacaios e goma laca		Kremer Pigmente	
Quinacridona	Quinacridona	PV19	Rembrandt (366, series 3) Acrylic Colours, Royal Talens®	Emulsão acrílica dos pigmentos (poli(<i>n</i> -butilacrilato-metilmetacrilato)
Branco de titânio	Dióxido de titânio	PW6	Rembrandt (105, series 1) Acrylic Colours, Royal Talens®	

Vernizes

Nome	Composição	Marca	Observações
Retouching Varnish® (Verniz de retoque)	Resinas de ciclohexanonas (em <i>white spirit</i> e essência de terebentina)	Royal Talens®	
Verniz dâmar	Dâmar em essência de terebentina (33% (p/p))	Kremer	" <i>Painting Conservation Catalog</i> " [27]
Verniz PVAc	Polímero de PVAc em tolueno (solução a 9% (p/v))	PVAc Aldrich (M=83000) - (AYAA); Movilith® 20 (Kremer Pigmente) - (AYAC)	" <i>Varnishes Authenticity and Permanence</i> "[22]
Verniz acrílico mate	Resina acrílica (em solução de <i>white spirit</i>) Adição de agentes matificantes (sílica)	Acrylic Varnish Matt® (115, Series 3), Acrylic Picture, Talens®).	Resina acrílica: poli(metacrilato de iso-butilo)

Referências:

[22,27]

Winsor & Newton: <http://www.winsornewton.com/index.aspx>, acessado a 11.Nov.09

Talens: <http://www.talens.com/english/>, acessado a 11.Nov.09

Anexo III: Líquidos Iónicos – Nomenclatura e Fornecedores

Líquidos iónicos

Líquido iónico	Nomenclatura	Fornecedores
[C ₂ OHmim][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazólio	Solchemar
[C ₅ O ₂ mim][Cl]	Cloreto de 1-[2-(2-metoxi-etoxi)-etil]-3-metilimidazólio	Solchemar
[bmim][DCA]	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio	Solchemar
[bmim][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio	Solchemar
[bmim][TfO]	Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio	Solchemar
[bmim][TFA]	Trifluoro-acetato de 1-butil-3-metilimidazólio	Solchemar
[emim][EtSO ₄]	Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio	Solchemar
[emim][MOEOEtSO ₄]	Metoxi-etoxi-etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio	Iolitec
[omim][Cl]	Cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio	Solchemar
[Aliquat [®]][DCA]	Dicianamida de trioctilmetilamónio	a
[Aliquat [®]][Cl]	Cloreto de trioctilmetilamónio	Aldrich
[P _{6,6,6,14}][Cl]	Cloreto de trihexiltetradecilfosfónio	Cytec
[Choline][Ac]	Acetato de colina	Solchemar

^a Preparado de acordo com a ref. [32].

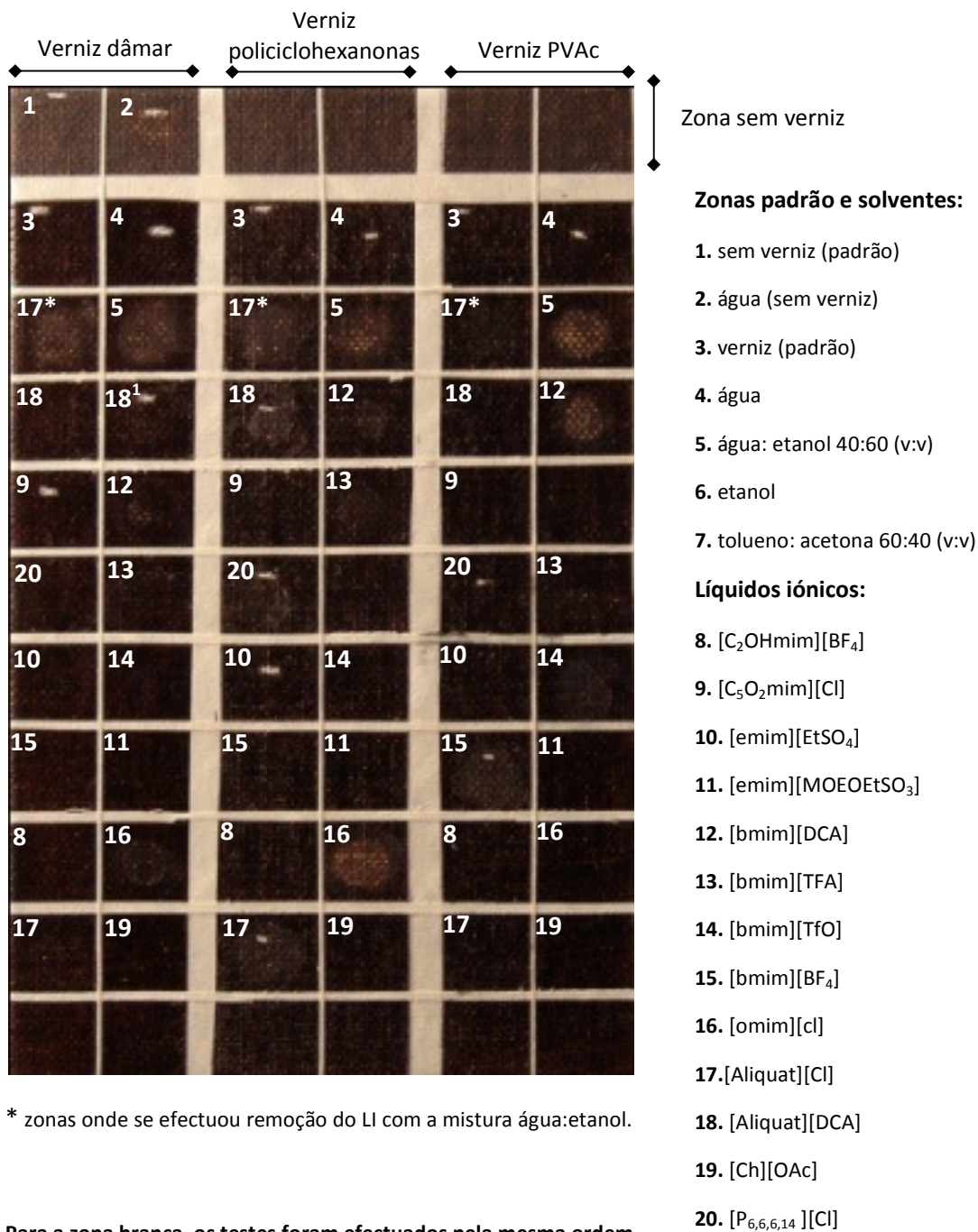
Anexo IV: Líquidos Iônicos - Propriedades

	Viscosidade (mPa.s) (T/°C)	Densidade (g/ml) (T/°C)	Solubilidade em água	Polaridade ¹ E_T^N (T/°C)	Referência
Líquidos Iônicos					
[C2OHmim][BF4]	91	1,33	miscível		[33]
[C ₅ O ₂ mim][Cl]	613	1,14			[33]
[bmim][DCA]					
[bmim][BF4]	105	1,26	miscível	0,67 (25)	[33]
[bmim][TfO]	90-99 (20)	1,29 (20)		0,67 (25)	[13] [34]
[bmim][TFA]	73 (20)	1,21 (21)		0,63 (ca. 25)	[13] [34]
[emim][EtSO ₄]					
[emim][MOEOEtSO ₄]					
[omim][Cl]	33070 (25)	1,00		0,55 (25)	[33] [13]
[Aliquat][DCA]	300		imiscível		[32]
[Aliquat][Cl]					
[P _{6,6,6,14}][Cl]					
[Choline][Ac]					
Solventes					
Tolueno	0,58				[6] [13]
<i>n</i> - heptano				0,05	[13]
Acetona	0,32			0,36	[6] [13]
Etanol	1,22			0,65	[6] [13]
Água	1,06			1,00	[6] [13]
(Olive oil)	84				[6]
(Glycerol)	1490				[6]

¹ E_T^N – normalized solvent polarity scale ($E_T^N = 0$ para TMS e $E_T^N = 1.00$ para água.)


Anexo V: Esquema dos Testes dos LI nas diferentes Tábuas
(imagens após testes de limpeza)

Tábua 1: verniz de dâmar, verniz à base de policiclohexanonas e verniz à base de PVAc.



Tábua 2: Verniz de dâmar.



 - Zona sem verniz

Zonas padrão e solventes:

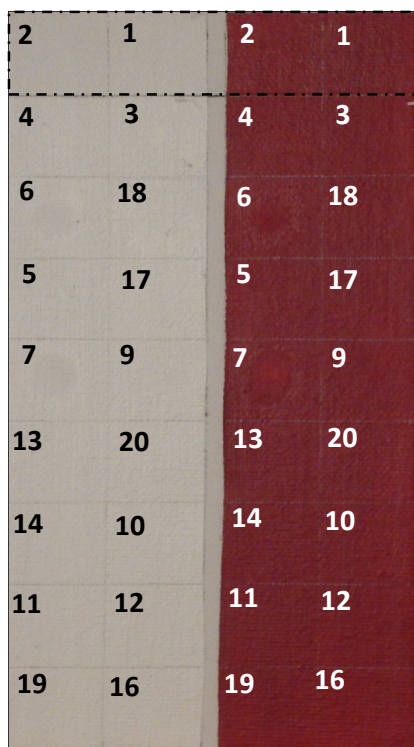
1. sem verniz (padrão)
2. água (sem verniz)
3. verniz (padrão)
4. água
5. água: etanol 40:60 (v:v)
6. etanol
7. tolueno: acetona 60:40 (v:v)

Líquidos iónicos:

8. [C₂OHmim][BF₄]
9. [C₅O₂mim][Cl]
10. [emim][EtSO₄]
11. [emim][MOEOEtSO₃]
12. [bmim][DCA]
13. [bmim][TFA]
14. [bmim][TfO]
15. [bmim][BF₄]
16. [omim][cl]
17. [Aliquat][Cl]
18. [Aliquat][DCA]
19. [Ch][OAc]
20. [P_{6,6,6,14}][Cl]

* zonas onde se efectuou remoção do LI com a mistura água:etanol.

Tábua 3: Verniz Acrílico Mate



Anexo VI: Resultados para o Verniz Dâmar

Tábua 2: Zona branca (*branco de chumbo*) com verniz dâmar

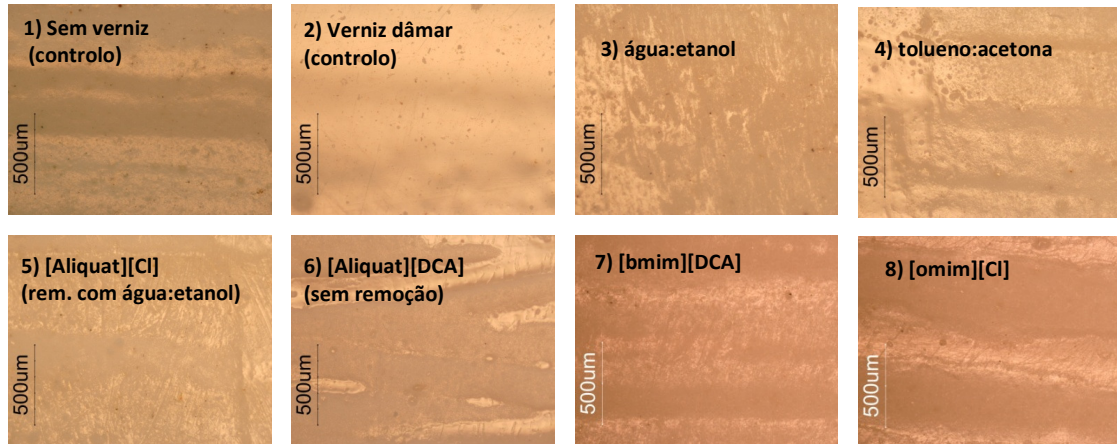


Figura VI.1: Imagens da superfície da Tábua 2 (zona branca, verniz dâmar), observadas ao MO, após testes de limpeza. 1) zona com dâmar (controlo), 2) zona sem verniz (controlo); 3) zona de limpeza água:etanol (controlo); 4) zona de limpeza tolueno:acetona (controlo); 5), 6), 7), 8) zonas de limpeza com os LIs referidos.

Tábua 1: Zona branca (*Flake White*) com verniz dâmar

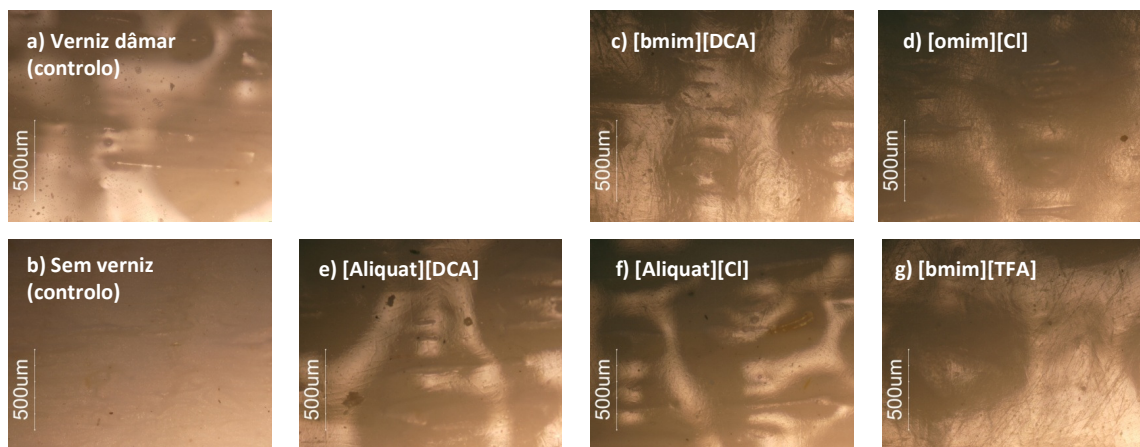


Figura VI.2: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona branca, verniz dâmar), observadas ao MO, após os testes de limpeza. a) zona com dâmar (controlo), b) zona sem verniz (controlo); c), d), e), f), g) zonas de limpeza com os LIs referidos.

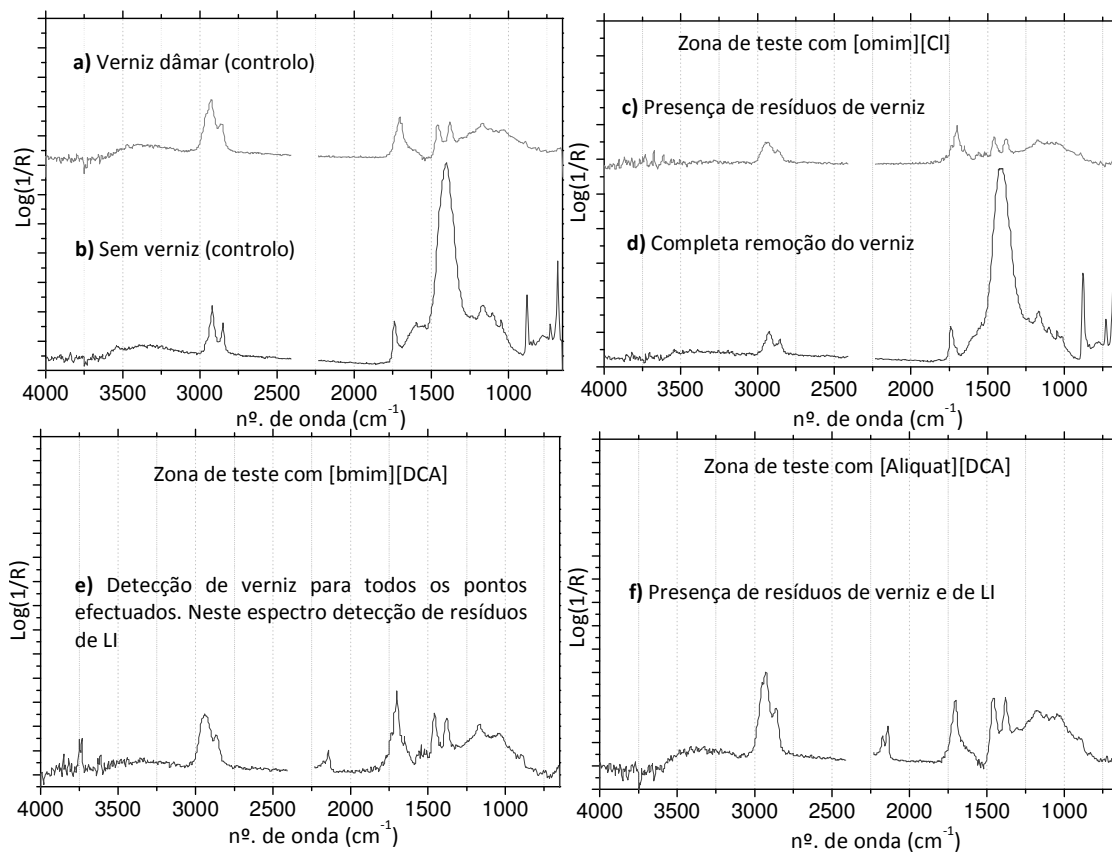


Figura VI.3: Espectros de FTIR-ATR efectuados nas zonas de teste da Tábua 1 (zona branca, verniz dâmar):
 a) zona com dâmar (controlo); b) zona sem verniz (controlo); c) e d) espectros feitos em dois pontos diferentes após limpeza com [omim][Cl]; e) espectro obtido para pontos diferentes após limpeza com [bmim][DCA]; f) espectro da zona de limpeza do [Aliquat][DCA], onde foi detectado resíduo de LI.

Anexo VII: Resultados para o Verniz de PVAc

Tábua 1: Zona castanha (*VanDyke Brown*) com verniz de PVAc

Tabela VII.1: Dados de colorimetria da Tábua 1 (zona castanha, verniz de PVAc). Valores médios de colorimetria, com os respectivos desvios padrão.

	Antes dos testes limpeza			Após os testes de limpeza		
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
[bmim][BF ₄]	23,77±0,04	1,87±0,06	1,56±0,09	24,76±0,12	2,11±0,07	2,15±0,12
[bmim][DCA]	23,13±0,09	2,03±0,05	1,65±0,01	29,93±0,08	3,71±0,07	5,54±0,08
[bmim][TfO]	23,04±0,23	1,79±0,27	1,45±0,29	23,90±0,12	1,75±0,15	1,39±0,13
[bmim][TfA]	23,12±0,08	2,03±0,10	1,82±0,11	24,54±0,09	2,25±0,08	2,21±0,07
Padrão sem Verniz	24,36±0,08	2,03±0,14	2,17±0,13			
Padrão com Verniz PVAc	24,17±0,00	2,16±0,03	1,83±0,03			

Tábua 1: Zona branca (*Flake White*) com verniz de PVAc

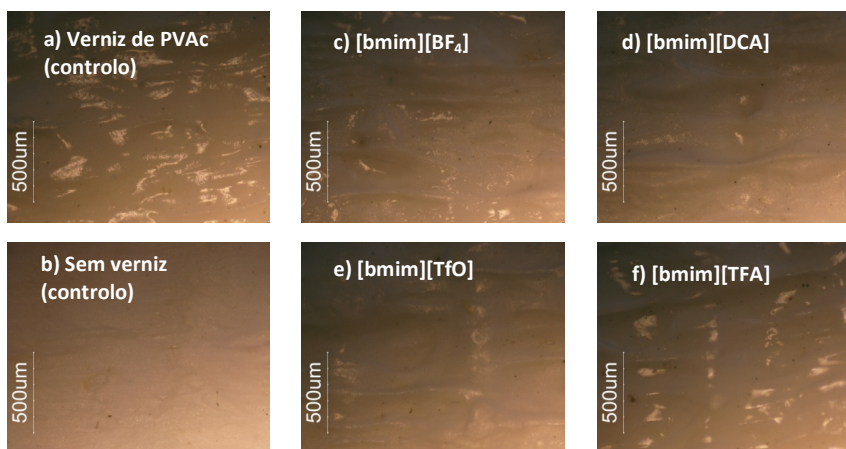


Figura VII.1: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona branca, verniz de PVAc), observadas ao MO, após os testes de limpeza. a) zona com verniz PVAc (controlo), b) zona sem verniz (controlo); c), d), e), f) zonas de limpeza com os Lis referidos.

Anexo VIII: Resultados para o Verniz à base de policiclohexanonas

Tábua 1: Zona branca (*Flake White*) com verniz à base de policiclohexanonas

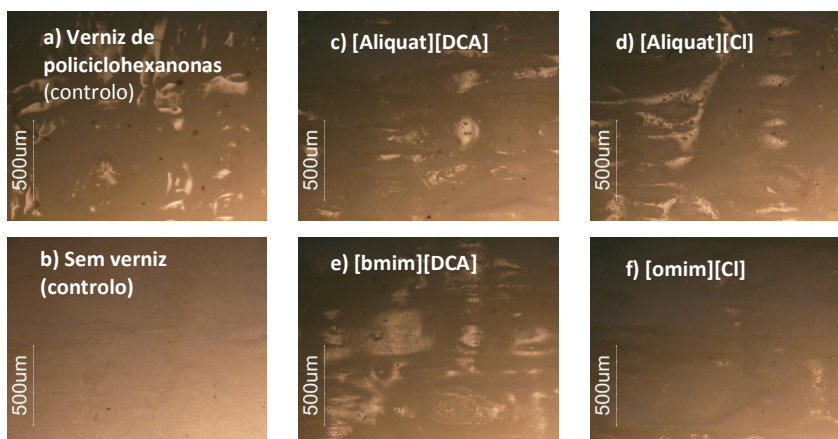


Figura VIII.2: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona branca, verniz à base de policiclohexanonas), observadas ao MO, após os testes de limpeza. a) zona com verniz à base de policiclohexanonas (controlo), b) zona sem verniz (controlo); c), d), e), f) zonas de limpeza com os LIs referidos.

Anexo IX: Resultados para o Verniz Acrílico

Tábua 3: Zona vermelha (*quinacridona*) com verniz acrílico mate

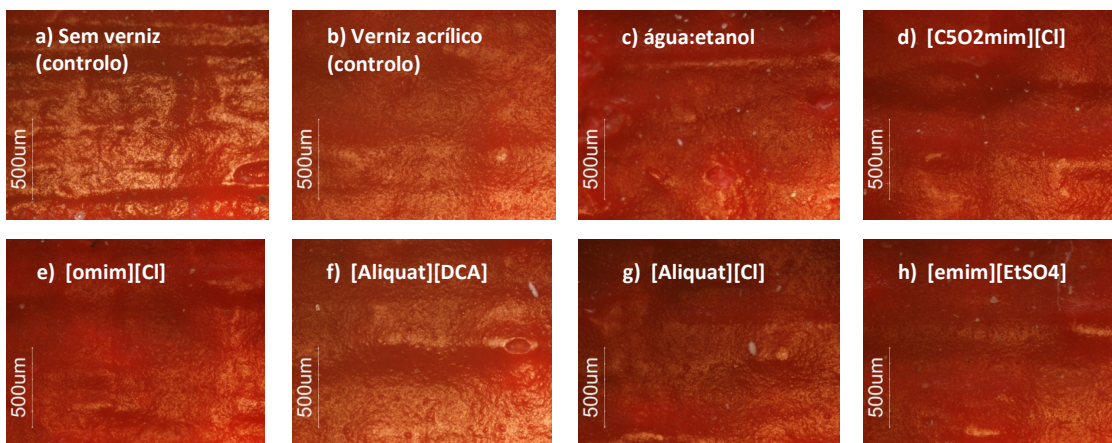


Figura IX.1: Imagens da superfície da Tábua 1 (zona vermelha, verniz acrílico), observadas ao MO, após os testes de limpeza. a) zona com verniz acrílico (controlo), b) zona sem verniz (controlo); c) zona de limpeza com água:etanol (controlo); d), e), f), g), h) zonas de limpeza com os LIs referidos.

Anexo X: Preparação do Líquido Iónico com Sonda Fluorescente para Análise de Resíduos

A preparação do LI com sonda fluorescente (Rodamina B, Pró-análise para microscopia, Merck®, MM 479,02 g mol⁻¹) efectuou-se segundo os passos descritos em seguida:

1. Dissolução de 1,00 mg de rodamina B em 50 ml etanol absoluto (solução 1);
2. Diluição de 1,00 ml da solução 1 em 25 ml de etanol absoluto (solução 2);
3. Adição de 500 µl da solução 2 a 200 µl de [bmim][BF₄] e homogeneização;
4. Evaporação do etanol sob vácuo.

Procedeu-se de seguida à metodologia definida para a limpeza, utilizando o LI obtido, e registou-se fotograficamente através do microscópio óptico com fluorescência, usando filtro (filter set 14: BP 510-560 FT 580 LP 590²).

² BP - *Excitation*
FT - *Beam Splitter*
LP - *Emission*