

LÍQUIDS IÒNICS

L'alternativa verda als dissolvents clàssics

Autora: Aina Fernández Taltavull

Treball Final de Grau

Grau en Conservació-Restauració dels Béns Culturals

Tutora: Núria Oriols Pladevall

Curs: 2016/2017

Líquids iònics: l'alternativa verda als dissolvents clàssics

Aina Fernández Taltavull

NIUB 16450103

Tutora: Núria Oriols Pladevall

RESUM

Els dissolvents que s'han utilitzat de manera convencional en les intervencions de conservació-restauració són potencialment tòxics i en algunes ocasions la seva actuació en els béns culturals és indeterminada. Com a conseqüència de la popularitat de la *química verda*, s'han desenvolupat dissolvents respectuosos amb la persona i l'entorn, com són els líquids iònics (ILs). En aquesta revisió es descriurà amb detall els líquids iònics, així com també les aplicacions que s'han fet, tot analitzant quins avantatges i desavantatges poden oferir aquests agents químics en el camp de la conservació-restauració.

Paraules clau

Líquid iònic, dissolvent verd, restauració sostenible, aplicacions dels líquids iònics, neteja, capes de superfície.

ABSTRACT

Solvents that we have been used conventionally in the procedures of conservation and restoration are potentially toxic and sometimes their action in cultural properties isn't very precise. As a result of the popularity of green chemistry chemical industry has been developed solvents that are respectful to people person and environment, such as ionic liquids (ILs). This review describes in detail the properties of ionic liquids, as well as its applications, analysing advantages and disadvantages which can provide these chemicals in the field of conservation-restoration.

Key words

Ionic liquid, green solvent, sustainable heritage restoration, applications of ionic liquids, cleaning, coats.

Abreviatures

AFM: *Atomic Force Microscope* / Microscopi de força atòmica

COVs: Compostos orgànics volàtils (VOCs: *Volatile organic compounds*)

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* / Espectroscòpia infraroja transformada de Fourier

HPLC: *High Performance Liquid Chromatography* / Cromatografia líquida d'alta resolució en columna

ICP-AES: *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* / Espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma acoblat per inducció

ILs: *Ionic Liquids* / Líquids iònics

MALDI: *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization* / Espectroscòpia de masses

OM: *Optical Microscopy* / Microscòpia òptica

SEM: *Scanning Electron Microscopy* / Microscòpia electrònica de rastreig

SM: *Stereomicroscopy* / Microscòpia estereoscòpica

TLV: *Threshold Limit Values* / Valor límit d'exposició ambiental

UV-Vis: Ultraviolet-Visible / Llum ultraviolada-llum visible

Índex

I.	Introducció	10
	I.I. Motivació i objectius	10
	I.II. La neteja	11
	I.III. Els dissolvents orgànics	14
	I.IV. Alternatives verdes	17
II.	Els líquids iònics	18
	II.I. Generalitats	18
	II.II. Història	18
	II.III. Classificació	19
	II.IV. Propietats físico-químiques	22
III.	Proposta d'introducció dels ILs en conservació-restauració	25
IV.	Aplicacions dels líquids iònics com a dissolvents en intervencions de conservació-restauració: resultats i conclusions	26
	IV.I. Eliminació de vernissos en pintura a l'oli	26
	IV.II. Eliminació de capes proteiques en combinació amb enzims	30
	IV.III. Eliminació de concrecions de vitralls oxidats	32
V.	Conclusions	37
VI.	Referències bibliogràfiques	39

I. Introducció

I.I. Motivació i objectius

Malgrat el concepte de conservació i restauració ha estat tradicionalment emmarcat com una praxis netament artesanal, ja fa més de cent anys que es considera una disciplina de caràcter científic-tècnic. El fet que l'estudi del patrimoni cultural sigui objecte d'investigació científica ha modificat amb els anys aquesta concepció.

Els fonaments de la professió han evolucionat gràcies a la tecnologia, de manera que ja no és tant prioritari l'aspecte estètic com el bagatge històric dels béns culturals. Per aquest motiu, cal tenir el màxim respecte per l'obra original. Quan es parla d'originalitat, però, no es fa en el sentit de fer una mirada al moment de creació de la peça sinó del què és ara l'obra, perquè tot el que es veu en ella en el moment present evoca la seva història.

Així doncs, és prioritari analitzar i conèixer la naturalesa dels materials que conformen els diferents estrats dels béns culturals. Tenint en compte el seu comportament i els efectes que pot produir el pas del temps en aquests materials, s'escolliran els productes i materials per a la intervenció de conservació-restauració que requereixi cada obra en particular. És fonamental tenir en compte la interacció que pot haver-hi entre les diferents substàncies i, per tant, garantir al màxim la compatibilitat entre materials. En aquest aspecte la indústria química genera constantment nous productes, però cal sotmetre-les a revisió abans d'assegurar la seva efectivitat.

Els dissolvents orgànics són aquells que s'han utilitzat tradicionalment per als processos de neteja d'elements insolubles en aigua. Tanmateix, la gran majoria d'aquests dissolvents són molt tòxics per al conservador-restaurador, el que obliga als professionals a treballar en un ambient sota els seus efectes.

Tot i que els avenços tecnològics han afavorit la disminució d'emissions de vapors i residus tòxics, en l'àmbit de la conservació-restauració s'hauria de fer més consciència de la possibilitat d'adoptar hàbits sostenibles en l'activitat a causa de la implicació directa que els conservadors-restauradors tenen sobre la preservació del patrimoni cultural. Encara queda molt per fer, però la química verda és sens dubte la solució. És per això que aquest treball pretén oferir una visió ecològica alternativa a partir d'un estudi sobre un nou concepte de dissolvent, els líquids iònics (ILs).

L'objectiu és estudiar el comportament dels líquids iònics en funció d'aquelles aplicacions que s'han realitzat fins al moment en l'àmbit de la conservació-restauració, analitzar les seves possibilitats i limitacions, amb la finalitat de determinar fins a quin punt és eficaç aquest sistema, així com innocu i respectuós tant amb la persona i el medi ambient com amb el bé d'interès cultural.

II.II. La neteja

La neteja és un dels processos més crítics en una intervenció de conservació-restauració. Tradicionalment, el concepte de neteja s'entenia com un procés positiu en el qual es retira tot allò que, com conseqüència del pas del temps, no hauria de formar part de la obra, com per exemple la brutícia, o bé allò que interfereix en la lectura de l'obra original, com seria el cas dels retocs i vernissos envellits.

Aquest tipus d'intervenció es considera avui dia una actuació molt traumàtica pel bé cultural pel fet que la neteja no està regida per un control del que està passant en els diferents estrats, ja que només té en compte el seu acabat immediat a nivell estètic. Tanmateix, avui dia el concepte ha evolucionat cap a una proposta més específica. És a dir, la concepció d'aquest procés ja no s'hauria d'englobar dins el significat del que entenem per netejar, sinó que es tracta més bé d'un procés de selecció en el que s'han de valorar els beneficis i riscos que pot implicar.

Netejar és sempre un procés irreversible, des del moment en què decidim eliminar algun element que forma part de la integritat de l'obra. Per aquest motiu és especialment important tenir en consideració que tot allò que es retira aporta informació irremplaçable sobre la història de l'obra. Com ja s'ha esmentat anteriorment, ja no es prioritza tornar la originalitat funcional als béns culturals, sinó la necessitat de preservar i respectar la seva historicitat. És per això que a dia d'avui els criteris per a la neteja es basen en el codi ètic i deontològic que defensa el principi de la mínima intervenció, prioritzant sempre la prevenció.

Tot i així, el temps causa efectes sobre els materials i en moltes ocasions la seva degradació pot posar en perill la integritat del bé cultural. És en aquest moment quan el professional s'ha de qüestionar si és necessari eliminar els materials degradats en benefici de l'objecte o si, per altra banda, tot i haver envellit, la seva conservació no suposa córrer riscos. Per aquesta raó la neteja és un dels processos que més controvèrsia genera en l'àmbit de la conservació-restauració.



Fig.1. Imatge d'un procés neteja

El coneixement de la naturalesa dels diferents materials que formen cada bé cultural és fonamental per poder tenir en compte el seu envelliment i comportament. De la mateixa manera, s'han de conèixer els productes i materials utilitzats en els tractaments, així com la interacció que poden tenir amb les diferents obres. En aquest aspecte a l'hora d'escollir els materials s'ha de tenir en consideració que han de ser el màxim de reversibles i estables, així com compatibles amb els materials originals de l'obra.

Així doncs, per afrontar el procediment de la neteja prèviament s'ha d'examinar l'obra amb detall per tal de comprendre la seva estratigrafia. Com més bé s'arribi a conèixer l'obra, millor serà la intervenció. Un cop s'han entès els estrats presents, es decideix què es vol retirar i què es vol conservar i es raona el perquè. En funció d'aquestes consideracions es procedirà a escollir el sistema de neteja més adient.

Esquema I

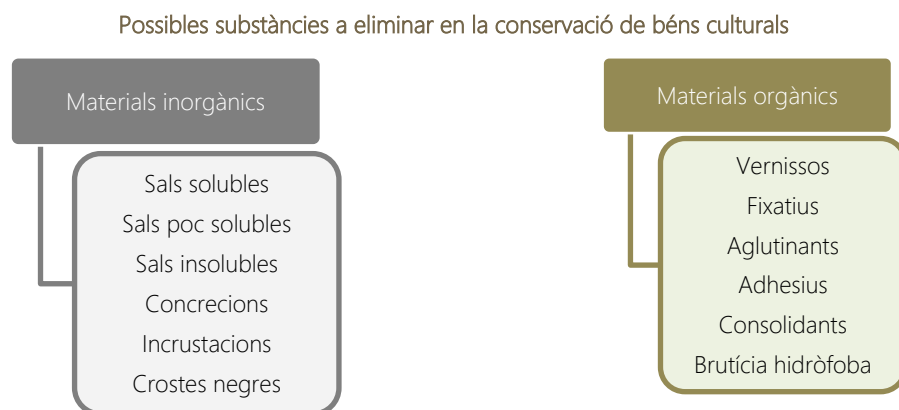


Fig.2. Esquema en el qual es presenten possibles substàncies que es poden trobar a l'hora de fer una neteja.

En el XV congrés de conservació i restauració dels béns culturals realitzat a Murcia l'any 2004, J.M. Bueno Marco i J. Modenés Zango van fer una proposta de les característiques que hauria d'assolir el dissolvent ideal.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, el sistema de neteja ha d'actuar únicament en allò que es desitgi retirar i no ha d'afectar ni interaccionar amb cap altre component de l'obra. A més, no ha de deixar cap tipus de residu que no es pugui eliminar i ha de tenir una volatilitat mitja que permeti treballar amb comoditat. Per altra banda cal tenir en compte els riscos que poden suposar segon quins dissolvents per al conservador-restaurador que els ha d'utilitzar. Així doncs, s'hauria de tractar d'un dissolvent de baixa toxicitat, que no tingui una olor gaire molesta i que no sigui irritant ni perillós. Tampoc hauria de ser explosiu ni inflamable, de la mateixa manera que s'hauria de poder emmagatzemar i transportar sense dificultats. Caldria tenir en compte també el fet de no requerir un tractament especial pels seus residus. Per tant, hauria de ser biodegradable i no

contaminant pel medi ambient. Finalment, hauria de ser un dissolvent assequible, fàcil d'adquirir i d'utilitzar¹.

Esquema II



Fig.3. Esquema-resum de la proposta de J.M. Bueno Marco i J. Modenés Zango.

Tot i així, el dissolvent que compleix aquestes característiques no existeix de moment. És per això que l'aigua seria la opció més vàlida per a la realització dels procediments de neteja ja que té una compatibilitat alta amb el medi ambient, no és inflamable ni tòxic, és eficaç, selectiu i suficientment controlable.

El dissolvent aquós és el que es coneix com a dissolvent universal ja que, a causa de la seva composició química, exerceix una complexa acció físico-química sobre els elements que dissol. Per tal de dirigir aquesta acció físico-química perquè no resulti, el que es proposa és controlar el pH per evitar efectes no desitjats en segons quins materials i espessir per disminuir la difusió en el substrat, l'activitat en superfície i l'evaporació de l'aigua, fets que permeten una intervenció més controlada. Aquesta acció pot modificar-se afegint àcids o bases, agents quelants o bé tensioactius, en funció de les propietats que es desitgen per la naturalesa del material a retirar.

¹ (XV Congreso de conservación y restauración de bienes culturales: Murcia 21-24, octubre, 2004: Actas, 2006)

Taula I

<u>Sistemes aquosos</u>
Les dissolucions tampó tenen un pH concret, el qual es manté estable. El 50% del reactiu està en forma no ionitzada (molècules de reactiu) i l'altre 50% està en forma ionitzada (ions de reactiu). Les solucions amb pH àcid actuen sobre substàncies tals com olis i ceres, resines naturals, polisacàrids i proteïnes, mentre que les bàsiques actuen sobre estrats superficials de brutícia d'origen greixós i inflant el material proteic.
Els agents quelants són molècules amb ions lliures, no utilitzats en els enllaços propis, capaços d'enllaçar-se amb altres ions de materials amb els que està en contacte. Capturen ions metàl·lics i poden formar complexos iònics solubles en aigua. Actuen sobre brutícia que conté ions metàl·lics i sals.
Els tensioactius són molècules amb una part hidròfila i una part lipòfila. Això permet disminuir la tensió superficial d'un líquid, així com també combinar una fase oliosa amb una fase aquosa. Actuen sobre materials lipòfils.

Fig.4. Taula en la que s'exposen els diferents formats que es poden elaborar a partir de l'aigua.

Tot i així, els sistemes aquosos en els seus diferents formats no poden eliminar totes les substàncies. Només en aquests casos s'utilitzen els dissolvents orgànics.

II.III. Els dissolvents orgànics

Els dissolvents orgànics s'han utilitzat tradicionalment per tal d'eliminar les substàncies filmògenes, com són els vernissos, adhesius i/o aglutinants pictòrics, ja que no són solubles en l'aigua.

Segons la seva composició química, els dissolvents orgànics poden actuar de diferent manera a l'hora de solubilitzar un material sòlid. Quan un dissolvent actua sobre substàncies filmògenes macromoleculares i els polímers d'alt pes molecular, sobretot si estan envellides o barrejades amb altres materials de la mateixa naturalesa, el més probable és que de fet no les dissolgui sinó que provoqui un canvi en les seves propietats i per tant el seu inflament. Aquest fet permet la seva eliminació a posteriori mitjançant una actuació mecànica.

Quan aquests productes s'apliquen directament en els béns culturals poden propagar-se en el substrat, transportant el material que s'ha solubilitzat cap a l'interior. També alliberen vapor més o menys tòxic a l'ambient, el que suposa un risc per al treballador. A més a més cal destacar el fet que els dissolvents orgànics també poden tenir temps de contacte inadequats i poc controlats. Tots aquests inconvenients fan dels dissolvents orgànics una metodologia d'alt risc per als processos de neteja.

Un dels factors a tenir especialment en compte quan es tracta de manipular aquest tipus de dissolvents és la seva toxicitat. La zona de respiració és l'espai semiesfèric de 0,3 m de radi al voltant de la cara del treballador del qual aquest agafa aire quan respira. A partir d'aquesta s'estableix el TLV (*Threshold Limit Values*) que expressa el valor límit de concentració en aire dels diferents agents químics per sota de les quals el treballador pot estar exposat sense patir efectes adversos. Tot i així, cada persona és diferent i les respostes enfront aquesta situació poden ser variades, és per això que es defineixen diferents tipus de valors TLV.

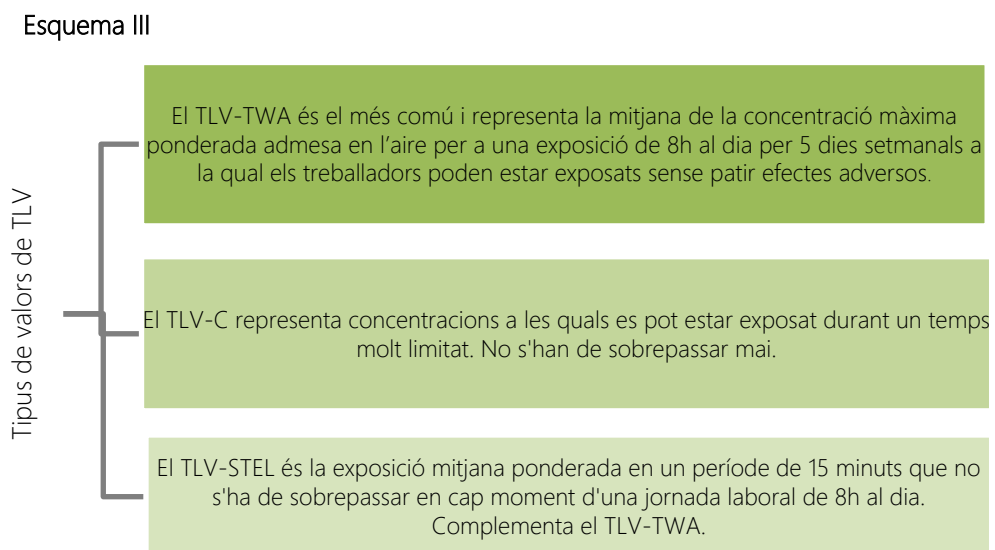


Fig.5. Descripció dels diferents tipus de valors de TLV.

En la següent taula es veuen reflectides les concentracions de dissolvent al qual pot estar exposat un treballador en una jornada de 8 hores. Quant menor és el valor de TLV, major és el poder tòxic del dissolvent. Aquest valor s'expressa en parts per milió (ppm) de dissolvent per 1 m³ d'aire.

Taula II²

Dissolvent	TLV-TWA
White Spirit	100 ppm
Etanol	1000 ppm
Acetona	500 ppm
Toluè	50 ppm
Isopropanol	400 ppm
Ciclohexà	300 ppm

Fig.6. Valors de TLV-TWA dels dissolvents orgànics més utilitzats en conservació-restauració.

² Els valors que apareixen representats en aquesta taula s'han consultat en les fitxes de seguretat de la web del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo: <http://bdlep.insht.es:86/LEP2017/>

Coladonato³ planteja una sèrie de paràmetres a tenir en compte per a l'avaluació d'avantatges i inconvenients d'aquest sistema de neteja. Com ja s'ha mencionat, la seva toxicitat i inflamabilitat, així com la seva baixa eco-compatibilitat són els factors que estan relacionats amb els efectes sobre les persones, el medi ambient i l'obra. Molts dels dissolvents tenen greus efectes a llarg termini: indicacions cancerígenes, dermatitis, lesions renals, etc. A més, són sistemes poc selectius per a l'eliminació de substàncies i també poc controlables en quant a l'acció que efectuen.

Malgrat tenir el coneixement d'aquests factors i del que implica la seva utilització, aquests dissolvents es segueixen utilitzant perquè són productes fàcils d'adquirir i econòmics. A més, la seva utilització no és només contraindicada per a les persones sinó que les seves propietats poden no ser en moltes ocasions tan adequades per als tractaments de neteja de conservació-restauració. Per tant, per la prevenció de riscos és fonamental estar informats. El coneixement dels riscos permet posar a punt la organització i els procediments de seguretat.

Ara ja fa uns anys, s'han començat a adoptar mètodes alternatius a la utilització d'aquests productes tòxics com són els sistemes aquosos, que s'han vist anteriorment, i les mesclades de dissolvents de baixa toxicitat formulades amb els paràmetres predeterminats pel Diagrama de Teas, també anomenat triangle de solubilitat. Aquest últim sistema permet incrementar la selectivitat així com el control d'actuació de les intervencions de neteja. En aquest sentit Cremonesi ha desenvolupat tot un protocol de proves de solubilitat amb el qual, a partir del material a retirar, indica a quina polaritat s'ha de treballar.

³ Informació extreta del curs que va oferir la Universitat de Granada sobre restauració sostenible impartit per Maurizio Coladonato del 27 al 30 d'abril de 2015.

Alternatives verdes

L'ecologia s'entén com una inquietud per limitar les conseqüències negatives de les accions humanes sobre el medi ambient, com són la contaminació, la destrucció dels ecosistemes, l'efecte hivernacle i l'escalfament del planeta, entre altres coses. Respecte aquesta preocupació, ja fa uns anys que en la indústria química s'ha iniciat una recerca d'alternatives de compatibilitat ambiental, el que s'anomena *Química verda*⁴.

La revolució industrial i científica en el seu progressiu desenvolupament ha anat introduint substàncies i materials molt tòxics en diferents àmbits professionals. Passat un temps i, coneixent els problemes que poden causar aquests productes en la salut de les persones, s'ha establert un control de Toxicologia Laboral, proposant la seva substitució per altres compostos menys tòxics o totalment innocus⁵.

Els conservadors-restauradors haurien de ser més conscients del que aquest factor implica en el seu entorn, ja que la seva activitat professional està directament relacionada amb la utilització d'aquest tipus de productes. La pràctica sostenible hauria de ser un fet i no un mera idea.

Cal dir que en conservació-restauració, malgrat la popularitat dels líquids iònics en molts àmbits, no és una idea gaire freqüentada a l'hora d'obtenir nous dissolvents innocus per al medi ambient i per a la salut pròpia, que suposin una alternativa molt més saludable que aquelles utilitzades tradicionalment. Fins avui dia encara s'estan utilitzant els dissolvents orgànics ja que són substàncies per les quals no s'ha trobat cap substitutiu que posseeixi unes propietats similars a l'hora de retirar substàncies filmògenes, com són els vernissos. Una alternativa a l'ús de dissolvents convencionals són els líquids iònics.

Taula III

Propietats	Dissolvents orgànics	Líquids iònics
Unitats*	S'utilitzen entre 600-700	10 ¹⁸ aprox.
Aplicacions	Limitades	Il·limitades
Reciclatge	Sí	Sí
Solvatació	Dèbil	Fort
Cost	Baix	Molt alt
Inflamable	Sí	No
Toxicitat	Alta i molt alta en alguns casos	Poc tòxics, tot i que algunes combinacions poden ser lleugerament tòxiques

*Quan parlem d'unitats ens referim als diferents productes que estan disponibles en el mercat de la indústria química.

Fig.7. Taula comparativa de les característiques dels dissolvents orgànics i els ILs.

⁴ La Química verda es basa en l'ús de camins alternatius a la utilització de substàncies tòxiques, dissenyant nous materials de baixa toxicitat i inherentment més segures pel que fa a la seva perillositat.

⁵ (XII Reunió tècnica de conservació i restauració: Barcelona 3-4, maig, 2010)

II. Els líquids iònics

II.I. Generalitats

Els líquids iònics (ILs) són compostos salins líquids a temperatura ambient, és a dir, amb un punt de fusió inferior als 100°C⁶. A diferència dels dissolvents tradicionals que estan formats per molècules covalents, els líquids iònics estan constituïts per un catió orgànic i un anió orgànic o inorgànic. D'aquesta manera, a més de les interaccions que es produeixen entre els dissolvents orgànics clàssics, com són els ponts d'hidrogen, interaccions dipol-dipol i les forces de Van der Waals, existeixen interaccions iòniques per atracció i repulsió de les partícules amb càrregues electrostàtiques⁷.

Són combinacions de cations normalment asimètrics i voluminosos amb anions més petits i uniformes. A diferència de les sals convencionals, aquestes combinacions tenen poca tendència a cristal·litzar a causa de l'estructura asimètrica i voluptuosa del catió que debilita les forces atractives entre el catió i l'anió⁸.

La modificació de l'anió i/o el catió amb el grup funcional adequat permet canviar les propietats del líquid iònic, amb la qual cosa es poden obtenir infinitat de combinacions en funció de les característiques que es requereixen en un dissolvent. És per aquest motiu que se'ls denomina com a dissolvents de disseny en gran part de la literatura consultada.

II.II. Història

A principis del segle XX es van fer les primeres publicacions sobre les sals foses a temperatura ambient. Tot i així, els líquids iònics eren bastant sensibles a la humitat i es descomponien fàcilment a l'aire. Els científics no se sentien gaire atrets per aquests nous descobriments, per la qual cosa la investigació va quedar bastant estancada.

No va ser fins a l'any 1992, quan Wilkes i Zaworotko van descriure la síntesi d'una sèrie d'ILs estables a l'aigua i a l'aire⁹. Aquest estudi va fer paleses les característiques exclusives d'aquests compostos que són totalment diferents als tradicionals, tant polars com apolars. Aquests ILs poden preparar-se i emmagatzemar-se fora d'una atmosfera inert ja que no són sensibles a la humitat, això passa perquè l'anió es canvia per anions més estables a l'aigua.

⁶ (Mallakpour & Dinari, 2012)

⁷ (Han & Row, 2010)

⁸ (Florianne & Borja, 2015)

⁹ (Mallakpour & Dinari, 2012)

Aquest tipus de ILs contenen un catió que és del tipus 1-butil 3-metilimidazoli [bmim]⁺ i un anió del tipus hexafluorofosfat [PF₆]⁻ o tetrafluoroborat [BF₄]⁻.

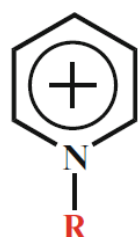
Les propietats d'aquests nous ILs fan que tinguin una bona estabilitat a l'aire i a l'aigua, baixos punts de fusió i baixa volatilitat. Des de llavors la seva evolució ha sigut exponencial fins avui dia, que existeixen 10¹⁸ possibles combinacions d'anions amb cations.

II.III. Classificació

Pel que fa a la classificació dels ILs s'ha pogut comprovar en la literatura de referència que no hi ha una classificació definitiva per aquests compostos.

Així doncs, apareixen classificant-se a partir de diferents criteris. S'han classificat en algunes ocasions segons l'estructura del catió, de manera que es divideixen en 5 grups: cations heterocíclics de cinc membres, cations heterocíclics de sis membres i benzè-condensats, cations amb base amoni, fosfoni i sulfoni, cations imidazoli funcionalitzats i cations quirals¹⁰.

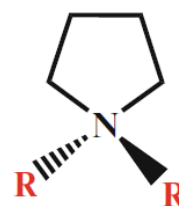
Most Commonly Used Cations:



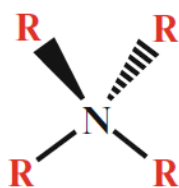
N-Alkyl-pyridinium



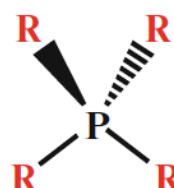
1,3-Dialkyl-imidazolium



N,N-Dialkyl-pyrrolidinium



Tetraalkyl-ammonium



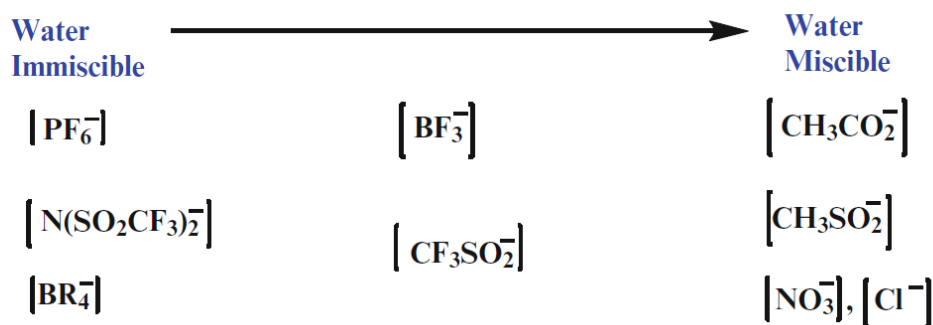
Tetraalkyl-phosphonium

R: Methyl, Ethyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl

(Mallakpour & Dinari, 2012)

¹⁰ (Franco-Vega et al., 2014)

Most Commonly Used Anions:



(Mallakpour & Dinari, 2012)

Fig. 8 i 9. Aquestes són les estructures dels cations més utilitzats i els possibles anions amb els que es solen combinar en funció de les propietats desitjades.

Per altra banda, també s'han classificat generacionalment.

Els ILs de primera generació són aquells que tenen cations orgànics voluminosos. Són cations heterocíclics derivats de 1,3-dialquilimidazoni o 1-alquilpiridina. Aquesta primera generació d'ILs es caracteritzen per la seva capacitat de modificació del seu comportament per actuar com a àcids de Lewis¹¹. Tot i així són encara molt sensibles a l'aigua i només es poden manipular en ambients anhidres.

Els que ja podran utilitzar-se en contacte amb l'aire seran els ILs de segona generació. En aquests ILs els anions són més hidrofòbics, com són els casos del PF_6^- i el BF_4^- entre altres. Malgrat tot encara poden absorbir aigua.

En canvi, els ILs de tercera generació són els més específics, s'anomenen *task-specific ions*. Els anions utilitzats són inerts, no fluorats i de baixa capacitat coordinant¹². Aquest tipus d'ILs es sintetitzen amb facilitat i permeten el treball a temperatura ambient¹³.

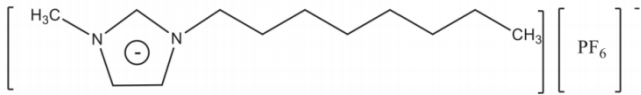
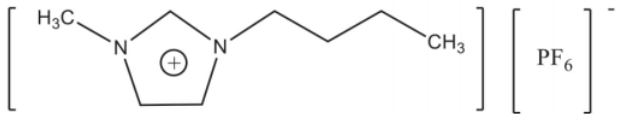
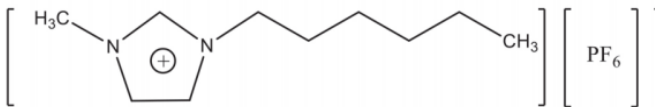
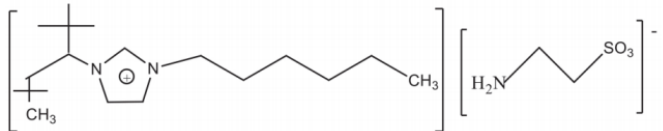
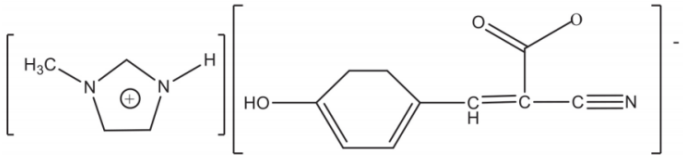
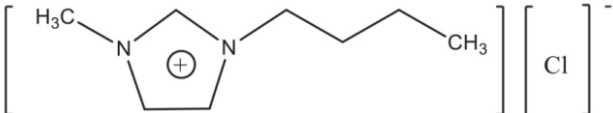
En la taula que s'exposa a continuació apareixen representades les estructures i les nomenclatures d'alguns dels líquids iònics més significatius.

¹¹ L'actuació àcid de Lewis consisteix en la captació de parells d'electrons.

¹² La capacitat coordinant es mesura en funció del número d'enllaços que un ió és capaç de formar. Si l'ió tendeix a formar pocs enllaços es diu que la seva capacitat coordinant és baixa.

¹³ (Mallakpour & Dinari, 2012)

Taula IV

Nom	Estructura
1-octil-3-metilimidazoli hexafluorofosfat	
1-butil-3-metilimidazoli hexafluorofosfat	
1-hexil-3-metilimidazoli hexafluorofosfat	
Poli (VHIM-aurat)	
Metilimidazoli-cian-4-hidrocinamat	
Clorur de 1-butil-3-metilimidazoli	

Franco-Vega et al., 2014

Fig. 10. ILS més utilitzats en la indústria química.

II.IV. Propietats físico-químiques

Els líquids iònics ofereixen interessants propietats per a la seva utilització com a dissolvents, tot i que algunes d'elles encara estan en el punt de mira i són objecte de debat. A continuació es descriuen algunes d'aquestes propietats que han provocat un gran interès en el camp científic, com són la nul·la pressió de vapor, l'alta viscositat, l'alta polaritat i l'estabilitat química i tèrmica.

Propietats com l'estabilitat tèrmica i la miscibilitat depenen directament de l'anió, mentre que la viscositat, la tensió superficial i la densitat estan relacionades amb la longitud de les cadenes alquílques laterals del catió i/o la seva forma i simetria¹⁴.

En general, la **naturalesa iònica** dels ILs així com la forma dels cations i anions, i les seves interaccions, és on radica l'origen de gran part d'aquestes propietats. Com ja s'ha mencionat anteriorment, els líquids iònics es caracteritzen per tenir un punt de fusió baix, per la qual cosa són líquids a temperatura ambient. Aquesta propietat física pot ser modificada fent variacions amb el catió i/o anió.

La **temperatura de fusió** és la temperatura a la qual es troben en equilibri una fase sòlida i una fase líquida de la mateixa substància. Aquesta propietat està directament relacionada amb la simetria dels cations i anions, de la mateixa manera que la flexibilitat en la cadena de ions i la càrrega. L'augment de la longitud del grup alquil del catió incrementa el punt de fusió del líquid iònic. Per altra banda, el fet que l'anió no tingui poca tendència a formar ponts d'hidrogen fa que el líquid iònic tingui un punt de fusió menor. En el cas dels ILs la temperatura de fusió és el resultat de l'estabilitat química i tèrmica dels ILs.

El fet que la seva **pressió de vapor** sigui gairebé nul·la a temperatures moderades representa que són dissolvents poc volàtils¹⁵. Per aquest motiu tenen baixos nivells de contaminació atmosfèrica i es poden considerar no inflamables. Aquesta propietat es podria definir com la pressió que, a una determinada temperatura, exerceix un vapor quan es troba en equilibri amb la fase líquida de la mateixa substància¹⁶.

Respecte la seva **densitat**, en general es troba entre 1.1 i 1.6 g/cm³ en la majoria d'ILs. Aquesta propietat es defineix com la massa que correspon a la unitat de volum d'una substància. En general la densitat pot canviar en funció de la temperatura, però en els ILs aquesta propietat és poc sensible a les variacions tèrmiques. Tanmateix, com moltes de les característiques dels ILs, pot variar en funció del catió i l'anió. La densitat sol augmentar amb la massa molecular dels anions, però també pot disminuir amb un increment dels grups alquils presents en el catió.

¹⁴ (Han & Row, 2010)

¹⁵ La volatilitat és la tendència d'una substància de passar a estat vapor a temperatura ambient.

¹⁶ (San Andrés Moya, 2009)

Els ILs també es caracteritzen per ser molt més viscosos que gran part dels dissolvents orgànics, fet que representa un descens de la velocitat de difusió i el grau de penetració. És una propietat dels fluids que mesura la seva resistència al desplaçament i quantifica el fregament entre les seves molècules. La **viscositat**¹⁷ dels ILs a temperatura ambient es troba en un rang de 10 a 500 cP¹⁸. Aquesta ve determinada pels ponts d'hidrogen, les forces de Van der Waals i les forces electrostàtiques. De la mateixa manera que en les demés propietats, la viscositat depèn directament del catió i l'anió. Quan incrementa la longitud de la cadena alquilica també s'intensifiquen les forces de Van der Waals entre cations, fet que fa augmentar la viscositat. A més la seva simetria, així com la capacitat per formar enllaços d'hidrogen, poden també fer variar aquesta característica dels ILs. Tanmateix, quan disminueix la formació de ponts d'hidrogen i, per tant, varia la simetria, també hi ha un descens de la viscositat. El fet que siguin tan densos suposa un avantatge per els procediments de neteja perquè d'aquesta manera penetraran poc en les capes subjacents.

Normalment estan compostos per ions de baixa capacitat coordinant, per la qual cosa tenen el potencial de ser dissolvents altament polars sense ser coordinats, és a dir, que no actuaran per reacció química sinó per dissolució. La polaritat és la separació de càrregues elèctriques en una molècula, si l'electronegativitat de la molècula està equilibrada la molècula serà apolar. Pel que fa a la **polaritat** dels ILs, aquesta disminueix amb l'augment de les cadenes del grup alquil, tot i que, com també passa amb altres propietats, en funció de l'anió i el catió els ILs poden adaptar-se als nostres requisits.

Generalment, la gran majoria dels ILs són immiscibles en la majoria de dissolvents orgànics. D'aquesta manera aquests compostos proporcionen un sistema no aquós però polar. La **miscibilitat** és la capacitat d'una substància per dissoldre's en una altra. És caracteritzen pel fet de ser higroscòpics en certa manera, el que permet que en presència d'aigua es puguin modificar algunes de les propietats estructurals. Si s'incrementa considerablement la quantitat d'aigua en la mescla, sembla ser que els ILs poden arribar a actuar a mode de micel·les, com si es tractés d'una emulsió O/W (fase oliosa en medi aquós mitjançant tensioactius). La literatura de referència els considera bons dissolvents pel que fa a un ampli rang de materials tant inorgànics com orgànics.

Finalment, cal mencionar que en alguns casos s'esmenta que són **biodegradables**, és a dir, que es poden descompondre per l'acció d'agents biològics en condicions ambientals naturals. Tot i així, aquesta propietat està en revisió. De la mateixa manera, és encara objecte de discussió si són o no **reciclables** i/o reutilitzables. Com s'ha esmentat anteriorment, es defineixen com a dissolvents verds per la seva poca pressió de vapor i per tant el baix risc de contaminació de l'ambient, però tot i així, no està tant clar que no sigui

¹⁷ La viscositat és la força que s'ha d'aplicar a la unitat de superfície d'un líquid, situada a una unitat de distància d'una altra superfície en repòs, per transmetre-li una unitat de velocitat constant.

¹⁸ (Mallakpour & Dinari, 2012)

acumulatiu en el medi ambient. Per aquest motiu s'està intentant obtenir una sèrie d'ILs que siguin recursos renovables i biodegradables.

A continuació s'exposa una taula en la que es comparen les propietats de densitat, viscositat i pressió de vapor entre els ILs, l'aigua i alguns dissolvents de baixa toxicitat utilitzats en els processos de neteja.

Taula V

Propietats	Aigua	Etanol	Acetona	ILs
Densitat	1 g/cm ³	0,789 g/cm ³	0,791 g/cm ³	1.1 i 1.6 g/cm ³
Viscositat a 20°C	1 cP	1,25 cP	0,31 cP	10 a 500 cP
Pressió de vapor a 20° C	2,3 kPa	5,8 kPa	24,7 kPa	Nul·la

Fig.11. Taula comparativa d'algunes propietats dels ILs respecte l'aigua, l'etanol i la acetona.

III. Proposta d'introducció dels ILs en conservació-restauració

Un cop vistes les propietats característiques dels ILs, cal analitzar els avantatges que implicarien com a dissolvents per als processos de neteja de les intervencions de conservació-restauració. En l'esquema que s'exposa a continuació queden resumides algunes d'elles.

Esquema IV

Baixa pressió de vapor	—————>	Sense emissió de COVs
Alta viscositat	—————>	Poca penetració a les capes subjacents
Polaritat sense ser coordinant	—————>	No hi ha acció química sinó física
Immiscibilitat en H ₂ O	—————>	Comportament tipus emulsió

Fig.12. Propietats que fan dels ILs dissolvents interessants per a la seva aplicació en els processos de

La primera idea a tenir en compte és la seva actuació física. Com molts dels dissolvents orgànics, els líquids iònics actuen per afinitat amb els materials, de manera que es compleix la regla: similar dissol a similar¹⁹. La dissolució d'un sòlid consisteix en el trencament de les forces d'atracció que enllacen les molècules. D'aquesta manera, com més similars siguin les forces d'atracció entre les partícules de dissolvent i les d'atracció entre el solut, majors seran les forces d'atracció entre ambdues²⁰.

La utilització de gran quantitat de dissolvent significaria la seva penetració i, per tant, la possible dissolució no desitjada d'estrats subjacents. Per aquest altre motiu, els ILs són interessants gràcies a la seva alta viscositat que alentiria el procés de penetració. Aquest fet ajuda a que el procés de neteja sigui una actuació controlada.

Cal afegir que, el principal motiu de proposta dels ILs com a dissolvents verds és la seva baixa pressió de vapor. Aquesta propietat única dels ILs fa que puguin ser utilitzats sense risc d'inhalació de substàncies que puguin afectar al nostre organisme. El fet de tenir en un producte les propietats dels dissolvents orgànics però sense el seu alt grau de volatilitat és allò més destacable dels ILs.

A continuació s'exposen una sèrie d'estudis en els quals s'avalua l'eficiència d'aquests nous productes per als processos de neteja.

¹⁹ *Similia similibus solvantur.*

²⁰ (Gómez, 1998, 292-293)

IV. Aplicacions dels líquids iònics com a dissolvents en intervencions de conservació-restauració: resultats i conclusions

Com ja s'ha esmentat anteriorment, els dissolvents iònics no han tingut tant èxit en el camp de la conservació-restauració, la qual cosa no permet fer una descripció gaire precisa dels resultats que aquests compostos poden proporcionar en el nostre sector. Tot i així, s'han trobat tres possibles aplicacions molt concretes que proposen la seva utilització en substitució dels dissolvents convencionals en els processos de neteja.

En l'apartat anterior s'ha vist que els ILs són dissolvents els quals poden modificar les seves característiques en funció de la naturalesa del material a eliminar. Així doncs, a continuació s'exposen aquests tres estudis en els quals s'analitza l'efectivitat dels ILs per a l'eliminació de vernissos, de capes proteiques i de concrecions calcàries en vitralls oxidats.

IV.I. Eliminació de vernissos sobre pintura a l'oli

El vernís és una capa que té la funció de protegir química i mecànicament l'estrat pictòric, actuant com a interfase entre aquest i el medi ambient. Tanmateix, la funció dels vernissos no és únicament protectora sinó que formen part de l'acabat estètic de les obres pictòriques.

Tot i així, amb el pas del temps les seves propietats originals (transparència, color, textura, brillantor...) poden veure's modificades de manera que deixi de complir la seva funcionalitat. Quan el vernís entra en contacte amb l'aire comença a absorbir oxigen fins a donar-se una reacció d'oxidació química. En conseqüència a aquesta reacció de captació d'oxigen es produeixen canvis en els seus grups funcionals, el que implica un canvi de les propietats fisico-químiques inicials, com és un augment en la polaritat. Els grups cetona, aldehyd i/o àcid que es formen són cada vegada més polars per la qual cosa podran interactuar amb compostos iònics. Cal afegir que els dipòsits de brutícia també hi ha presència de compostos iònics com són els carbonats, sulfats i/o oxalats.

En vista d'això el conservador-restaurador s'haurà de plantejar la seva conservació o, per cas contrari, la seva eliminació. La investigació científica ha resultat especialment útil en aquest sentit ja que aquesta és una de les intervencions més delicades i que requereixen un coneixement exhaustiu dels materials i característiques químiques que conformen els estrats de les obres per la qual cosa és fonamental conèixer la seva composició i comportament.

Tradicionalment, els vernissos s'han entès com a capes de sacrifici, és a dir, la seva substitució era un procés molt habitual en les intervencions de restauració ja que es considerava una actuació de manteniment de l'obra. Actualment els vernissos són considerats part del bagatge històric de l'obra i, tenint en compte el criteri de mínima intervenció, la seva conservació genera en molts casos certa controvèrsia.

Per aquest motiu el conservador-restaurador ha de tenir en consideració una sèrie de factors a l'hora d'intervenir una obra. La conservació de la capa de vernís es contemplarà sempre que la seva eliminació suposi un risc elevat pels estrats subjacents, així com també quan es doni el cas que no estigui degradat i conservi la seva funció protectora. També cal tenir en compte que no impedeixi a nivell estètic la contemplació de l'obra.

D'altra banda, es proposaria l'eliminació d'una capa de vernís si està degradada i conseqüentment ja no compleix la seva funció protectora, si dificulta la lectura del missatge artístic o bé si no suposa un risc elevat per a l'obra.

L'any 2013²¹ es va publicar un estudi en el que s'analitzava la utilització dels ILs en substitució dels dissolvents convencionals per a retirar vernissos sobre pintura a l'oli.

Per a aquest treball es varen preparar una sèrie de mostres creades amb diferents materials i vernissos. Cal mencionar que es van utilitzar pigments amb propietats assecatives diferents per tal de reproduir pel·lícules d'oli més reticulades i d'altres no tant. El blanc de plom es caracteritza per ser més assecatiu i per tant generarà medis menys sensible als dissolvents, contràriament al Bru Van Dyke que generarà medis més sensible. D'aquesta manera s'obtenen medis aglutinants de diferent resistència als dissolvents.

Rèplica 1 (pintura envellida)

Vernís Dammar	Vernís de retoc (<i>Talens</i> ®)	Vernís de PVA	Vernís Dammar	Vernís de retoc (<i>Talens</i> ®)	Vernís de PVA
Bru Van Dyke oli de llinosa			Blanc de plom (<i>Flake White</i>) oli de llinosa		
Preparació					
Tela					

Pacheco, M. F., Pereira, A. I., Parola, et al., 2010.

Rèplica 2

Vernís Dammar	
Lac Dye	Blanc de plom oli de llinosa
Vermelló oli de llinosa	llinosa
Preparació	
Fusta	

Pacheco, M. F., Pereira, A. I., Parola, et al., 2010.

Rèplica 3

Vernís Acrílic Mat (<i>Talens</i> ®)	
Quinacridona acrílic	Blanc de titani acrílic
Preparació	
Tela	

Pacheco, M. F., Pereira, A. I., Parola, et al., 2010.

Fig.13, 14 i 15. Esquemes estratigràfics de les rèpliques que s'han creat per a l'estudi.

Com s'ha mencionat en l'apartat de propietats, els ILs poden presentar diferents polaritats en funció de les cadenes del grup alquil o de la naturalesa de l'anió i/o el catió, per la qual cosa seran més o menys polars. A l'hora de seleccionar els ILs és important tenir en compte aquest fet, a part de la naturalesa dels materials a eliminar, per a poder-los esbandir posteriorment amb dissolvents similars de baixa toxicitat, així com també amb aigua.

²¹ (*J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 7016)

Per procedir a les proves de neteja, en primer lloc s'ha aplicat el líquid iònic en superfície i s'ha deixat actuar durant 10 minuts. Un cop passat aquest temps s'ha retirat el líquid iònic de la superfície amb un hisop sec. A continuació, s'ha esbandit la superfície que ha estat en contacte amb el líquid iònic amb un hisop humit amb aigua destil·lada.

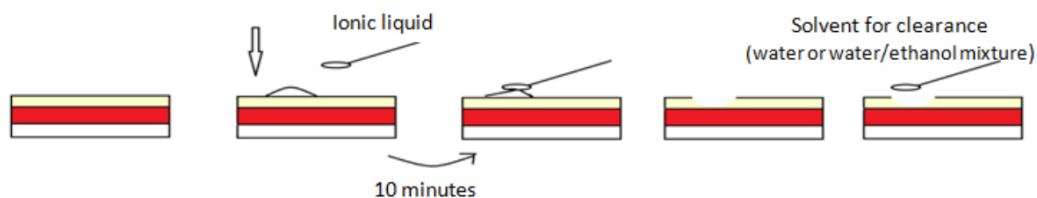


Fig.16. Imatge que mostra el procés de neteja que s'ha seguit.

Pacheco, M. F., Pereira, A. I., Parola, et al., 2010.

Aquestes proves de neteja s'han dut a terme sota microscòpia estereoscòpica (SM). A més durant el procés s'han realitzat fotografies amb el microscopi òptic (OM) per tal d'avaluar l'eficiència dels ILs. També s'han tret mostres estratigràfiques que s'han analitzat amb la mateixa tècnica. Finalment, mitjançant la tècnica de l'espectroscòpia d'infraroig (FTIR)²² o espectroscòpia Infraroja Transformada de Fourier s'analitzaran els resultats per comprovar l'eliminació del vernís i per detectar possibles residus que hagin quedat en superfície.

Taula V

Líquids iònics	Dammar	Vernís de retoc	Vernís de PVA	Vernís Acrílic
[BMIM][DCA]	+	+	+	-
[BMIM][BF ₄]	-	-	+	-
[BMIM][TfO]	-	-	+/-	-
[BMIM][TFA]	+/-	-	+/-	-
[OMIM][Cl]	+	+	-	-
[Aliquat][DCA]	+/-	+/-	-	-
[Aliquat][Cl]	+/-	+/-	-	-

Els ILs que no han resultat eficients en cap cap han sigut els següents: [C₂OHmim][BF₄], [C₅O₂mim][Cl], [EMIM][EtSO₄], [EMIM][MOEOEtSO₄], [P_{6,6,6,14}][Cl] i [Choline][Ac].

J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 7016

Fig.17. Taula en la que es descriuen els resultats de les proves de resistència realitzades amb els ILs seleccionats.

En la taula es pot veure que el [BMIM][DCA] és el més efectiu per eliminar vernissos de diferents naturaleses, mentre que els altres han mostrat ser més específics. Per exemple el [BMIM][BF₄] que és el més efectiu per a l'eliminació del vernís de PVA.

²² Aquesta tècnica es basa en la interacció entre la radiació electromagnètica i les molècules. En funció de l'energia de radiació utilitzada, aquesta interacció serà de diferent naturalesa. L'absorció de la radiació IR per una molècula es correspon a un moviment vibracional dels seus àtoms. En aquest sentit, l'espectroscòpia IR posa en evidència els compostos amb enllaços covalents existents en les molècules orgàniques. D'aquesta manera permet la caracterització d'aglutinants, adhesius o vernissos, com és aquest cas.

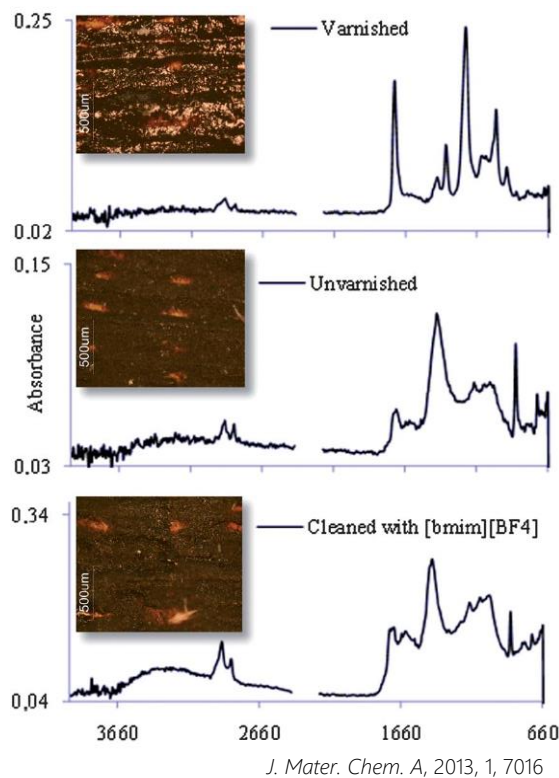


Fig.18. Imatge que mostra els resultats obtinguts amb FTIR-ATR en la qual s'observa que els espectres de la superfície no envernissada i la superfície un cop feta la prova de neteja amb el líquid iònic són molt similars.

En la imatge de l'esquerra es pot veure el seguiment que es va fer amb la tècnica de FTIR-ATR per comprovar l'efectivitat del líquid iònic [BMIM][BF₄]. Per retirar els imidazolis²³ s'ha fet amb un hisop humectat amb aigua, mentre que pels Aliquat^{®24} es fa amb una solució d'aigua-etanol (50:50).

Un cop retirats els líquids iònics després de la seva aplicació, cal tenir en compte la possibilitat que hagin quedat residus en superfície. Aquest seria el punt feble d'aquests productes. Per aquest motiu s'ha fet una experiment que consisteix en afegir un tint, en aquest cas Rodamina B, dissolt en el líquid iònic [BMIM][BF₄], el més efectiu en el vernís de PVA. Aquest s'ha aplicat en una zona envernissada de la rèplica 1 per tal de detectar-ne els possibles residus un cop retirat.

El procediment s'ha observat amb microscòpia òptica ultraviolada. Quan

s'aplica el líquid iònic s'observa una clara fluorescència ataronjada, característica de la Rodamina B. En el moment en què es retira amb un hisop sec es pot veure la disminució de la fluorescència i, quan finalment s'esbandeix amb un hisop amb aigua, no es detecten cap tipus de residus en superfície.

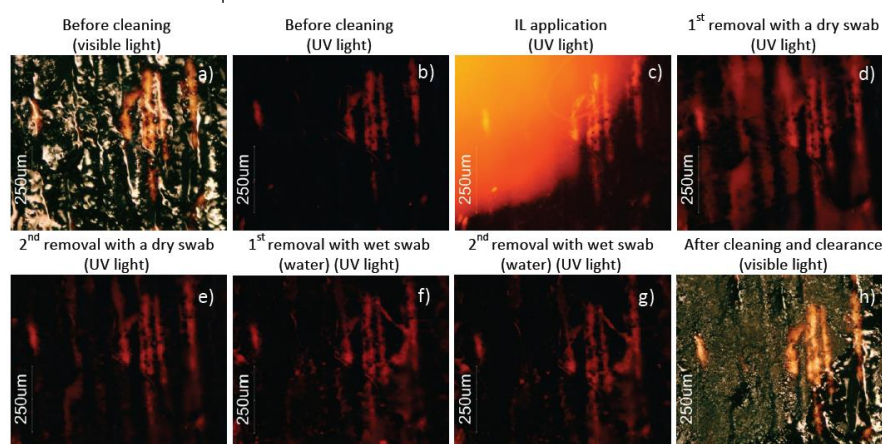


Fig.19. Imatges del procés d'aplicació del [BMIM][BF₄] amb Rodamina B en les que es pot veure la fluorescència.

J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 7016

²³ Els imidazolis són ILs amb base catiònica metilimidazoli com [BMIM][DCA], [BMIM][BF₄], [BMIM][TfO], [BMIM][TFA] i [OMIM][Cl].

²⁴ L'Aliquat[®] és el líquid iònic amb base catiònica amoni.

IV.II. Eliminació de capes de naturalesa proteica en combinació amb enzims

Aquest estudi analític realitzat per Catarina L. Cortes Pereira²⁵ proposa la utilització dels ILs en combinació amb enzims com alternativa als sistemes de neteja basats en gels.

Els enzims són proteïnes amb seqüències específiques d'aminoàcids. La seva peculiar configuració tridimensional permet que interactuïn de manera específica en segons quines substàncies.

Per a dur a terme el treball s'ha proposat un sistema de neteja basat en la utilització de dues proteases, una àcida i una altra alcalina, en combinació amb dos líquids iònics. Aquest s'han escollit després d'una selecció mitjançant anàlisis tècnics amb llum ultraviolada, espectroscòpia i cromatografia líquida en columna (HPLC), en les quals han manifestat un comportament similar als gels.

Les mostres són rèpliques de pintura a l'oli i al tremp d'ou i també de daurat amb una capa de superficial proteica: blanc d'ou, cola de peix, cola de conill i caseïna.

S'han fet quatre formulacions a partir d'aquests components. Per una banda, l'enzim pepsina (pH5) s'ha combinat amb el [BMIM][BF₄] i per altra banda amb [EMIM][EtSO₄]. De la mateixa manera l'enzim que prové de l'*Aspergillus sojae* (pH8.4) s'ha combinat amb aquests dos ILs, obtenint així quatre combinacions diferents. S'ha utilitzat 1g d'enzim per 100ml de líquid iònic aproximadament.

El protocol de neteja que se seguirà està basat en les indicacions descrites per Wolbers i Cremonesi per a la formulació de gels.

És important destacar que s'han dut a terme tota una sèrie d'analítiques tècniques durant tot l'experiment per tal de fer un seguiment controlat dels fets que succeeixen en la superfície a diferents escales (macro-micro-nano). L'avantatge de les tècniques analítiques utilitzades resideix en la monitorització a temps real del procés de neteja. L'estudi comparatiu entre les superfícies envernissades i aquelles que no tenen vernís permet demostrar la seva utilitat en l'avaluació de l'efectivitat d'eliminació.

En general, els resultats avaluats mostren una bona actuació per part de totes les formulacions, tot i que cal dir que l'activitat enzimàtica és millor amb el [BMIM][BF₄] encara que s'ha de tenir en compte que pot implicar problemes d'alteració a llarg termini. Tot i així, cal dir que els ILs han mostrat tenir capacitats dissolvents en si mateixos, sense la necessitat de la part enzimàtica.

²⁵ (Cortes, 2012)

Les tècniques UV-Vis, HPLC i MALDI mostren que la catàlisi succeeix amb els ILs seleccionats i amb resultats comparables als gels. S'ha avaluat també els possibles residus a nivell qualitatiu amb OM i SEM i quantitativament amb AFM.

Malgrat tot, a partir d'aquests resultats seria necessària una investigació més exhaustiva de la seva actuació per tal de confirmar el que s'ha avaluat en aquest estudi.

IV.III. Eliminació de concrecions de vitralls envellits

Els vitralls es componen per un alt contingut de ions àlcalis i alcalinoterris, principalment potassi, sodi i calci, i també contenen baixes concentracions de sílice. Aquesta composició química és la font principal de les degradacions que afecten aquest tipus de bé cultural. Els principals factors que ocasionen la corrosió del vidre són les fluctuacions d'humitat relativa, els agents contaminants i l'activitat biològica²⁶.

Quan el vidre entra en contacte amb l'aigua, comença un procés de lixiviació dels ions Ca^{2+} i K^+ . En la superfície del vidre comença un intercanvi iònic entre els ions àlcalis i els alcalinoterris i els protons de l'aigua. Una capa rica en sílice es forma a la superfície mentre el pH de la solució es va incrementant. Quan el pH és superior a 9 la xarxa de vidre es dissol. En contacte amb els agents contaminants, com són el diòxid de carboni (CO_2) i el diòxid de sofre (SO_2), es formen les crostes de corrosió en superfície. Aquestes crostes estan compostes per sals insolubles entre les quals destaquen el carbonat de calci (CaCO_3), el sulfat de calci (CaSO_4). A més, en presència d'activitat biològica, es genera l'oxalat de calci (CaC_2O_4) que és el resultat de la interacció entre els components del vidre i l'àcid oxàlic que produeixen els microorganismes. Aquestes crostes de composició heterogènia s'adhereixen a la superfície amb molta força per la qual cosa la seva eliminació és un procediment difícil i arriscat pel vidre.

L'estudi de 2011 realitzat per Machado²⁷ proposa els ILs com a alternativa als sistemes de neteja convencionals per a dissoldre les sals de calci presents en els vitralls.

S'han provat un total de set ILs resultat de la combinació entre sèries de cations quaternari fosfoni, imidazoli i quaternari amoni amb anions els anions clorur, dicianamida i etilsulfat.

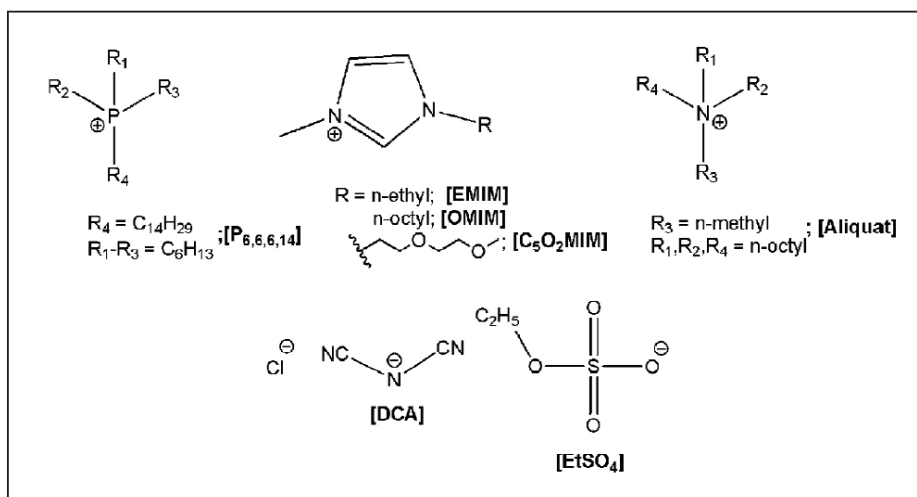


Fig.20. Formulació i nomenclatura dels cations i anions que s'han utilitzat.

(Machado et al., 2011)

²⁶ (Machado, Redol, & Branco, 2011)

²⁷ (Machado et al., 2011)

S'han preparat diferents mostres amb les diferents sals i una barreja de les tres en equivalència de proporció. S'han deixat en agitació magnètica durant un període de 48 hores a temperatura ambient, a continuació aquestes proves s'han analitzat amb la tècnica de IPC-AES per tal de quantificar el calci que s'ha dissolt.

El carbonat de calci i el sulfat de calci s'han dissolt quasi completament per l'[[Aliquat][Cl]]. Tanmateix, l'[[Aliquat][Cl]] ha dissolt l'oxalat de calci en un percentatge inferior al 70% mentre que l'[[Aliquat][DCA]] dissol millor l'oxalat de calci que el carbonat i el sulfat.

Per tant, en aquest cas, els ILs amb resultats més favorables per a la neteja de les corrosions dels vitralls són l'[[Aliquat][Cl]] i l'[[Aliquat][DCA]].

Machado presenta també una avaluació de possibles residus que puguin quedar en superfície un cop esbandits els ILs. En un primer experiment es van deixar actuar els ILs durant dos mesos i es van esbandir un cop passat aquest temps amb un hisop humectat amb etanol. Sota el microscopi òptic es van observar residus del líquid iònic tot i que aparentment no semblava haver-hi canvis en la superfície (Fig. 21 i 22).

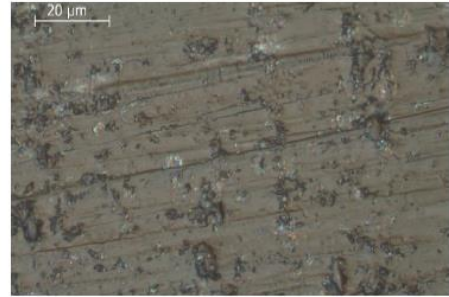


Fig.21 i 22. Imatges realitzades sota OM en les que s'observa la superfície de vidre abans i un cop eliminat el $[C_5O_2MIM][Cl]$.

(Machado et al., 2011)

En un altre experiment es va deixar actuar als ILs durant un període de dues hores. El seu esbandit es va fer amb dissolvents en funció de les propietats de cadascun d'ells. En aquest cas, sota microscopi òptic no es detecten cap tipus de residus, tot i que pel fet que els ILs no tinguin coloració no garanteix la seva total eliminació.

Es van fer proves de neteja en mostres aplicant una gota dels diferents ILs i deixant un temps d'actuació de dues hores i un cop passat aquest temps es va retirar amb un hisop humit en etanol. L'anàlisi amb OM es va observar certa diferència en quan a presència de cristalls. Va revelar un canvi en la morfologia dels cristalls i per tant la heterogeneïtat de la crosta, fet que va permetre la tècnica analítica SEM. L'acció mecànica amb l'hisop contribueix a l'efectivitat del sistema de neteja. Tots els ILs van mostrar bons resultats però l'[[EMIM][EtSO₄]] i l'[[OMIM][DCA]] van ser els més efectius.

Un cop fetes les proves en mostres, es va procedir a fer les proves en els fragments originals. Pel fragment nº1 es va utilitzar l'[[OMIM][DCA]], mentre que pel fragment nº2 es va utilitzar l'[[EMIM][EtSO₄]].

Es van seguir dues metodologies:

- La primera consistia en aplicar 3 gotes: la primera es va deixar durant dues hores, la segona durant dues hores i mitja i la tercera durant tres hores. Entremig de les aplicacions es retirava l'IL.
- El segon mètode consisteix en aplicar 3 gotes però cadascuna per un període de 1 hora. També retirant l'IL després de cada aplicació.

Els resultats mostren que el més eficient és el primer mètode. Mitjançant l'OM es va poder observar certa millora en la transparència del vidre. Dels dos ILs provats l'[OMIM][DCA] va mostrar millors resultats en menys aplicacions.

Els vitralls presenten una major transparència un cop realitzada la prova, demostrant l'efectivitat dels ILs per eliminar les crostes de corrosió.

Tot i així, s'especifica que no s'ha pogut verificar la completa eliminació dels ILs de la superfície ja que són incolors, de manera que es requereixen altres tècniques d'anàlisi per a comprovar la presència o absència de residus.

L'aplicació d'ILs luminescents

De manera similar a com s'havia fet anteriorment en el cas dels vernissos, un estudi publicat en la revista *Corrosion Science*²⁸ per investigadors de la ciència dels materials, ha analitza recentment l'efecte d'alguns ILs amb propietat de luminescència sobre vitralls amb crostes de corrosió per facilitar la detecció de possibles residus deixats en la intervenció.

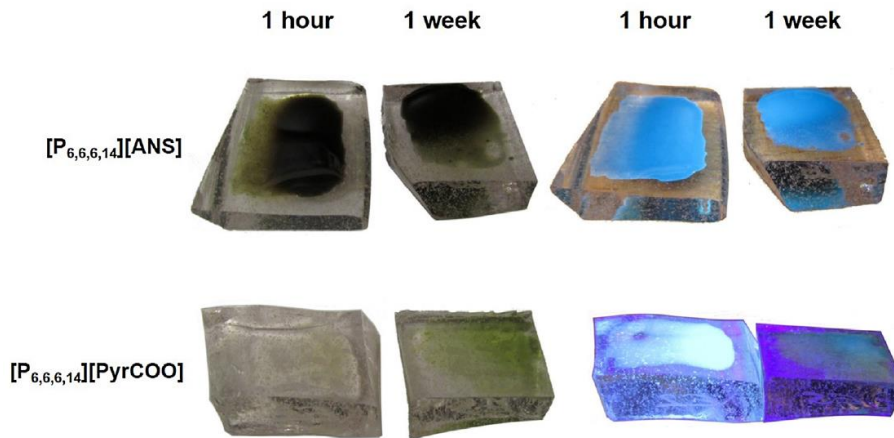
En aquest treball, es descriu l'efecte d'aquests ILs luminescents i es compara amb les alteracions induïdes per alts nivells d'humitat relativa (HR) i EDTA. L'objectiu d'aquest treball va ser determinar si aquests líquids iònics són capaços d'eliminar les crostes de corrosió i ocasionaven alteracions morfològiques i/o químiques en la superfície de vidre induïda pels diferents sistemes de neteja.

a) Comparació dels efectes de cadascun dels diferents ILs ([P_{6,6,6,14}][ANS], [C₅O₂MIM][ANS] i [P_{6,6,6,14}][PyrCOO]) amb l'efecte de l'EDTA i l'alta humitat relativa en la superfície de vidre.

Un cop sintetitzats, els ILs [P_{6,6,6,14}][ANS] i [C₅O₂MIM][ANS] van resultar ser d'un color verd fosc, mentre que el [P_{6,6,6,14}][PyrCOO] era més bé transparent però amb una tonalitat lleugerament groguenca. Es va aplicar una gota de cadascun d'aquests productes sobre la superfície del vidre envellit de forma accelerada. Pel que fa als ILs [ANS] passat el període d'una setmana es mantenia la mateixa coloració a ull nuu, així com la mateixa fluorescència sota la llum ultraviolada que es va observar en el moment de l'aplicació. Per altra banda, el [P_{6,6,6,14}][PyrCOO] en el moment de l'aplicació era gairebé transparent en el

²⁸ (Delgado et al., 2017)

moment de l'aplicació de la mateixa manera que s'observava certa luminescència sota llum ultraviolada. Però passat el període d'una setmana a ull nuu es va observar un canvi a una coloració més verdosa, canvi també notable en una disminució de la intensitat fluorescent.



(Delgado et al., 2017)

Fig.23. Imatge en la que s'observen els ILs sobre les rèpliques. En la imatge de l'esquerre es veu la seva coloració amb llum visible i a la dreta es veu la fluorescència que tenen. Es mostren els resultats passada 1 hora des de l'aplicació i també passada 1 setmana.

Per tal de determinar els seus efectes sobre el vidre es van deixar actuar durant un període de 4 setmanes. Passat aquest temps, no hi havia evidència que els ILs haguessin reaccionat amb els productes del vidre, ja que no presentava alteracions visibles sota microscòpia òptica (OM). En canvi, s'observava certa alteració en la mostra que ha estat durant el mateix període en una atmosfera amb elevada humitat relativa. Pel que fa a la mostra que va estar en una solució d'EDTA, passada 1 setmana les alteracions eren molt visibles.

Ambdues es van analitzar amb microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per tal de determinar amb més detall els canvis de morfologia en superfície. En la primera es va observar la presència de cristalls de Ca, mentre que la segona presentava micro-fissures les quals poden representar l'origen de noves alteracions. És a dir, l'aplicació de l'EDTA pot ser efectiva a primera instància però a llarg termini pot ser la causa d'una posterior alteració del vidre.

Es va utilitzar la tècnica analítica de Raman per avaluar possibles canvis estructurals relacionats amb l'alteració del vidre. Tant la mostra de control com aquelles en les quals van ser aplicats els ILs i la que va ser exposada a alts nivells d'humitat relativa (HR) tenien espectres similars que pràcticament es solapaven, però amb l'EDTA no va ser així.

La mostra que va estar en una atmosfera amb elevada humitat relativa no mostrava diferència amb la de control o aquelles en les que s'havien aplicat els ILs ja que no es

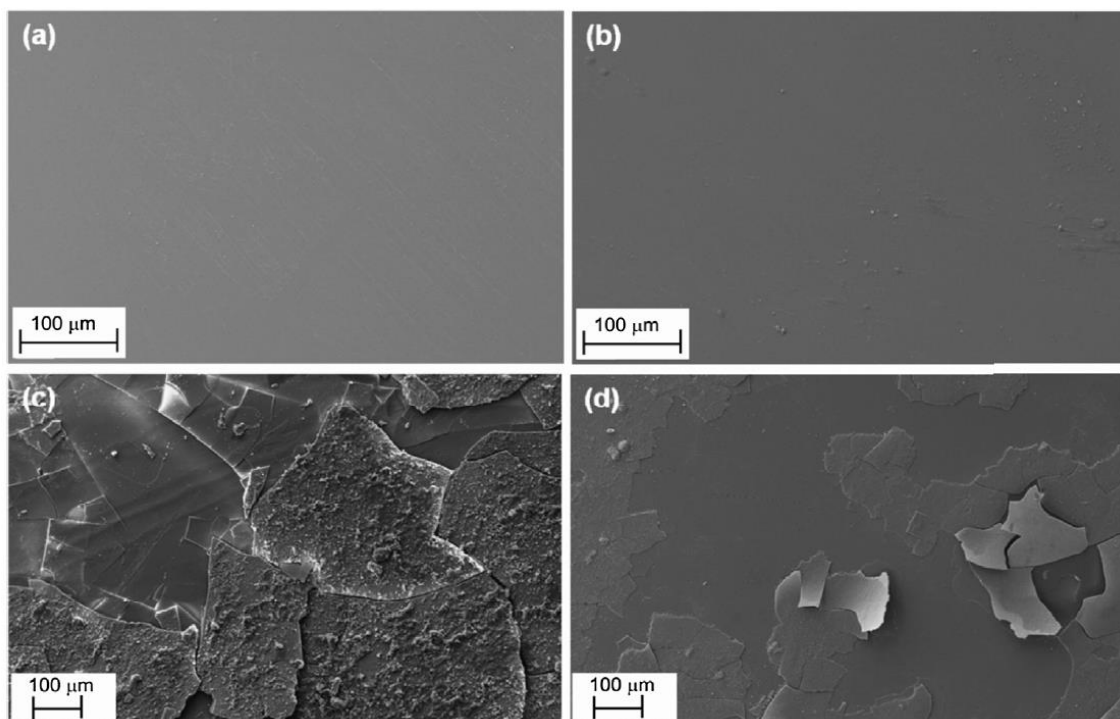
tractava d'un vidre envellit pel pas del temps sinó envellit de forma accelerada. Si en canvi s'analitzen vidres envellits s'observen capes de corrosió i formació de cristalls en superfície.

b) Efectes a llarg termini del $[P_{6,6,6,14}][ANS]$ en contacte amb la superfície de mostres de vidre amb corrosió creada de forma accelerada

En primer lloc es va deixar actuar durant un temps de 4 setmanes una gota del líquid iònic sobre un vidre en bon estat per tal d'analitzar la seva capacitat fluorescent. Un cop passat aquest període i retirat el líquid iònic de la superfície, per tal de determinar la presència de possibles residus, es mesura el grau de fluorescència, en aquest cas quasi insignificant.

Seguidament, unes mostres de vidre que havien estat al buit i unes altres que havien estat submergides en aigua destil·lada es van deixar durant un període de 16 setmanes en contacte amb el líquid iònic.

Un cop passat aquest temps, es van analitzar les mostres amb SEM i OM. Les dues tècniques analítiques van verificar l'actuació dels ILs. En quant a la mostra que no havia estat en contacte amb l'ambient la seva actuació és pràcticament indetectable. D'altra banda, la mostra que havia estat en contacte amb un medi aquós presentava una capa de corrosió que, amb l'actuació del líquid iònic, s'ha aconseguit alleugerir tot i que no eliminar completament.



(Delgado et al., 2017)

Fig.24. Imatges realitzades amb SEM en les que s'observen (a) la superfície del vidre en bon estat abans i (b) després de l'aplicació del $[P_{6,6,6,14}][ANS]$ durant 16 setmanes. Les de la part inferior mostren (c) el vidre amb capes primerenques de corrosió abans i (d) després de l'aplicació del líquid iònic durant 16 setmanes.

V. Conclusions

Tal i com s'ha introduït des del principi del present treball, l'objectiu principal era estudiar el comportament dels líquids iònics a partir d'estudis realitzats fins el moment en l'àmbit de la conservació-restauració per tal de determinar l'efectivitat d'aquests productes així com la seva innocuïtat en quant als béns culturals, l'entorn i les persones.

Els líquids iònics, com els dissolvents orgànics, actuen per afinitat amb els materials a retirar. Aquesta acció de dissolució està directament relacionada amb les forces intermoleculares, és a dir, la capacitat de les molècules per formar ponts d'hidrogen i/o la seva polaritat. L'acció física no es tan agressiva com l'acció que ve donada per reacció química, com podria ser el cas de l'EDTA. En l'últim article que s'ha descrit queda reflectida l'alteració que aquest agent quelant causa en els vidres: "EDTA aqueous solution – a standard cleaning agent – led to the leaching of the glass surface with multiple micro-cracks after only 1 day of contact. Meaning, the samples exhibited both chemical and morphological changes on the glass surface, confirming that these chemical stresses are damaging the glass when in contact for a relatively short period of time". En canvi s'ha observat que els ILs no provoquen cap tipus d'alteració: "Application of the ILs tested – [P_{6,6,14}][ANS] IL, [C₅O₂MIM][ANS] and [P_{6,6,14}][PyrCOO] – made no apparent change on the surface of the glass or in the glass composition. Further tests indicate that the ILs will not cause any detectable morphological or chemical alterations on the glass surface, even when in direct contact for longer periods of time".

Com ja s'ha mencionat anteriorment, en els diferents estudis realitzats s'ha determinat que gràcies a la seva baixa pressió de vapor resulten ser productes que no volatilitzen a temperatura ambient. Aquest fet suposa la major avantatge d'aquests productes ja que es tracta d'un sistema no aquós que no afecta per inhalació als treballadors. És per això que tenen nivells de contaminació atmosfèrica mínims i es consideren pràcticament no inflamables.

La seva densitat i viscositat també els fa interessants ja que permeten al conservador-restaurador treballar a mode dels gels però amb una naturalesa no aquosa. Gràcies a aquestes propietats tenen la capacitat de mantenir-se en superfície sense pràcticament penetrar a l'interior dels diferents estrats que puguin formar l'obra. Cal afegir que les diferents possibilitats que ofereix el seu grau de miscibilitat amb dissolvents orgànics de baixa toxicitat o bé amb aigua, permeten esbandir els ILs sense dificultats.

Fins a dia d'avui, els diferents estudis que s'han fet es fonamenten en l'avaluació de l'eficiència dels ILs com a potencials dissolvents per a les neteges de les intervencions de conservació-restauració. En aquests es desenvolupen protocols experimentals similars en els quals es creen rèpliques que reproduïxin les condicions reals de la superfície dels béns

culturals que s'han d'intervenir i se'ls hi apliquen diferents tècniques d'anàlisi per tal d'avaluar els efectes dels ILs en la superfície.

Malgrat tot, els estudis realitzats fins al moment són pocs i amb conclusions poc concises pel que fa concretament als efectes residuals d'aquests productes. Tot i així, en els diferents casos es proposa la utilització d'ILs fluorescents de manera que siguin detectables les possibles restes d'aquests productes. Aquest seria el desavantatge amb més pes ja que podria provocar alteracions a llarg termini, de les quals no es coneixen el grau d'afectació que podrien tenir en els béns culturals.

Per acabar, cal dir que aquest és només un estat de la qüestió dels resultats de l'aplicació dels ILs fins a dia d'avui, com a alternativa als dissolvents convencionals en els tractaments de neteja. Així doncs, el que s'intenta amb aquest treball és animar a seguir investigant en aquesta línia de propostes alternatives als productes tòxics, per tal d'assegurar-ne una actuació efectiva i que impliqui el mínim risc tant per l'entorn mediambiental com pels béns culturals i el treballador.

VI. Referències bibliogràfiques

Gómez, M. L. (1998). *La Restauración: Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Cátedra.

San Andrés, M. (2004). *Fundamentos de química y física para la conservación y restauración*. Madrid: Editorial Síntesis.

XII Reunió tècnica de conservació i restauració: Barcelona 3-4, maig, 2010.

Cortes, C. (2012). *Application of ionic liquids and enzymes for the removal of proteinaceous layers from polychrome of works of art and evaluation of the cleaning effectiveness*. [en línia] [consulta: 24 de març de 2017]. Disponible a: https://run.unl.pt/bitstream/10362/9062/1/Pereira_2012.pdf

Delgado, J. M., Nunes, D., Fortunato, E., Laia, C. A. ., Branco, L. C., & Vilarigues, M. (2017). *The effect of three luminescent ionic liquids on corroded glass surfaces – A first step into stained-glass cleaning*. *Corrosion Science*. [en línia] [consulta: 10 de maig de 2017]. Disponible a: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.027>

Florianne, D., & Borja, C. (2015). *Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones*. [en línia] [consulta: 24 de maig de 2017]. Disponible a: <http://www.redalyc.org/html/944/94438997007/>

Franco-Vega, A., Palou, E., Ramírez-Corona, N., López-Malo, A., Hanabusa, K., Suzuki, M., Palou, E. (2014). *Líquidos iónicos: una alternativa " verde " para procesos de extracción en la industria de alimentos*. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 8(1), 15–26. [en línia][consulta: 24 de maig de 2017]. Disponible a: <https://doi.org/10.1038/pj.2014.64>

Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), 2405–2426. [en línia][consulta: 24 de maig de 2017]. Disponible a: <https://doi.org/10.3390/molecules15042405>

Machado, A., Redol, P., & Branco, L. (2011). Ionic liquids for medieval stained glass cleaning: a new frontier. *ICOM-CC Lisbon 2011: Sixteenth Triennial Conference*, 1–9. [en línia][consulta: 7 de maig de 2017]. Disponible a: https://www.researchgate.net/publication/263496952_ionic_liquids_for_medieval_stained_glass_cleaning_a_new_frontier

Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012). Ionic liquids as green solvents: Progress and prospects. In *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*. [en línia][consulta: 7 d'abril de 2017]. Disponible a: https://doi.org/10.1007/978-94-007-2891-2_1

Pacheco, M. F., Pereira, A. I., Branco, L. C., & Parola, A. J. (n.d.). Supplementary Information Varnish Removal from Paintings using Ionic Liquids.[en línia][consulta: 30 de març de 2017]. Disponible a:
<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2013/TA/c3ta10679a#!divAbstract>

Pacheco, M. F., Pereira, A. I., Branco, L. C., & Parola, A. J. (2013). Varnish removal from paintings using ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(24), 7016. [en línia][consulta: 30 de març de 2017]. Disponible a: <https://doi.org/10.1039/c3ta10679a>

XV Congreso de conservación y restauración de bienes culturales: Murcia 21-24, octubre, 2004: Actas. (2006). *XV Congreso de conservación y restauración de bienes culturales*. [en línia][consulta: 9 de març de 2017]. Disponible a:
<http://www.cervantesvirtual.com/obra/xv-congreso-de-conservacion-y-restauracion-de-bienes-culturales-murcia-2124-octubre-2004-actas--0/>

Referències d'imatges i gràfics

L'autoria o font de les imatges i gràfics que il·lustren el treball s'especifica a peu d'imatge.

Las imatges en les quals no apareix especificat són d'autoria pròpia.