

# ***Odstraňování průmyslových olejovitých látek z povrchu stavebních materiálů památkových objektů***

## **Památkový postup**

Předložený památkový postup byl vypracován na základě výzkumných prací při řešení projektu projekt *Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči DF11P01OVV012* programu NAKI.

### **1. Úvodní konstatování**

Při obnově či rekonstrukci památkových staveb, zejména v těch částech objektů, které v minulosti po určité období sloužily jako dílny, garáže, strojovny, sklady pohonných hmot apod., je velice často jedním z důležitých kroků odstranění zbytků olejovitých látek z podlah nebo stěn. Obdobná situace může nastat i u venkovní dlažby, znečištěné např. hydraulickým nebo motorovým olejem, unikajícím z používaných strojů či vozidel. Příkladem starým několik roků může být znečištění žulové dlažby na Pražském hradě po úniku hydraulického oleje ze zařízení odstraňujícího v zimě sněh.

Tyto olejovité látky mají díky svému chemickému složení i přidávaným aditivům vysoce hydrofobní charakter, jsou velmi odolné oxidaci (např. vzdušným kyslíkem) i působení UV (slunečního) záření. Jsou rozpustné pouze v nepolárních uhlovodících, použití těchto rozpouštědel pro odstranění zmíněných olejovitých látek je spojeno s vysokým rizikem požáru, ohrožením zdraví pracovníků i životního prostředí. Rozpouštění olejové složky nečistot použitím organických rozpouštědel navíc vyvolává nebezpečí pronikání odstraňovaného oleje do porézního systému čistěného materiálu. Vodné čisticí (či spíše odmašťovací) systémy, obsahující zpravidla silné alkálie, jsou při běžném použití pro dané znečištění málo účinné a navíc mohou být zdrojem vodorozpustných solí, jež mohou následně silikátový materiál, zejména porézní, poškozovat.

Grantový projekt *Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči (DF 11P01OVV012)* programu MK ČR NAKI se kromě jiného zabývá také vývojem a ověřením účinnosti vodných čisticích mikroemulzí pro odstraňování organických látek. Jedním z výstupů tohoto projektu je i památkový postup umožňující odstraňování nevysychavých olejovitých látek z materiálů památkových objektů pomocí vodných systémů s nízkým obsahem organické fáze.

### **2. Cíl památkového postupu**

Čisticí systémy pro odstraňování nevysychavých olejů a nečistot (v případech, kdy olejovitá látka tvoří základní pojivou složku) z povrchu stavebních materiálů. Tyto systémy s obsahem malého množství organické fáze emulgovaného ve vodě představují šetrné, účinné a ekologicky „příznivé“ prostředky s jednoduchou aplikací.

### **3. Popis památkového postupu**

Jak bylo uvedeno výše, technické, nevysychavé, minerální či syntetické oleje (motorové, hydraulické apod.) s uhlíkatými řetězci o délce obvykle v rozmezí  $C_{20}$  až  $C_{35}$  jsou rozpustné pouze v málo polárních organických uhlovodících (lakový benzin, technický benzin apod.) a v některých aromatických nebo halogenovaných rozpouštědlech. Po úniku nebo odstřiku těchto olejů, nejsou-li co nejdříve a kompletně odstraněny, vznikne na vodorovných nebo svislých plochách různě silná vrstva, obvykle tmavé až černé barvy (olejovitá látka je zde většinou smísená s jemnými částicemi pevných nečistot), vodooodpudivá, často silně zapáchající, běžnými vodnými čisticími prostředky jen obtížně odstranitelná. Stabilita a dlouhodobá životnost zmíněných olejovitých látek prakticky vylučuje samovolné „vymizení“ této vrstvy. Takto znečištěné podlahy (dlažby) či stěny jsou nejen neestetické, ale i nebezpečné pro další

využití poškozených prostor (olejovitá vrstva silně zapáchá, zvyšuje „klouzavost“ podlah, ztěžuje omítání či malování znečištěných stěn vodnými systémy apod.).

Některé výše popsané problémy spojené s odstraňováním olejovitých látek samotnými rozpouštědly lze potlačit použitím tzv. vodných mikroemulzí, studovaných ve zmíněném projektu. Jsou to systémy, obsahující často více jak 80 % vody, určité množství povrchově aktivní látky (PAL) a relativně malá množství vhodných organických rozpouštědel (často alkohol se středně dlouhým řetězcem a „aktivní“ rozpouštědlo/a olejovité látky, např. xylen, nitroředidlo, propylen karbonát apod.). PAL může být ze skupiny anionaktivních – často se v těchto systémech používá dodecylsírán sodný (SDS), nebo neionogenních – to jsou obvykle polymerní látky obsahující ve své molekule oxyethylenové řetězce. Laboratorní zkoušky na modelových vzorcích a následně i zkoušky na reálných znečištěných artefaktech ukázaly, že některé typy těchto emulzí jsou velmi účinné právě při odstraňování výše diskutovaných olejovitých látek. Při tom nedochází k pravému rozpouštění olejovité látky, ale k tzv. solubilizaci, tedy k rozptýlení olejovité fáze do nosného media – vody – ve formě malých částic (micel) tvořených odstraňovaným olejem, použitou povrchově aktivní látkou a přítomnými rozpouštědly.

Předkládaný postup zahrnuje následující kroky:

1. Ometení hrubých a nesoudržných nečistot z čištěného povrchu
2. Položení obkladu z buničiny nasycené čisticím médiem (mikroemulze vhodného složení)
3. Překrytí obkladu polymerní folií bránící vysychání
4. Po cca 60 min odstranění obkladu (s částí zachyceného solubilizovaného oleje spolu s drobnými pevnými částicemi nečistot)
5. Opláchnutí čištěného povrchu vodou a dočistění měkkým kartáčem
6. Podle potřeby je možno obklad a následné omytí opakovat.

#### 4. Volba vhodného složení mikroemulze

Vzhledem k tomu, že technické minerální oleje (motorové, hydraulické apod.) se mohou v určitých mezích lišit svým složením a tedy i snášenlivostí s vodou a stupněm rozpustnosti v různých organických rozpouštědlech, není možné určit univerzální čisticí emulzi, která by byla účinná pro všechny druhy olejovitých látek. Složení emulze pro konkrétní případ musí vycházet z charakteru odstraňované olejovité látky (pokud je známé nebo odhadnutelné). Značnou roli hrají i zkušenost a technologické znalosti navrhovatele emulze. Účinnost navržené emulze je nutné vždy prakticky ověřit.

#### 5. Příklady použitelných mikroemulzí

Tabulka 1.: Příklady čisticích mikroemulzí vhodných pro odstraňování olejovitých látek z povrchu stavebních materiálů

| typ mikroemulze | PAL/<br>množství [%] | složka/<br>množství [%] |
|-----------------|----------------------|-------------------------|
| 1               | SDS/3 - 5            | voda/80-90              |
|                 |                      | pentanol/5-7            |
|                 |                      | xylen/2-6               |
| 2               | Tween 20/11-12       | voda/80-90              |
|                 |                      | xylen/2-6               |

Pozn.:

SDS – dodecylsírán sodný,

Tween 20 – komerční neionogenní surfaktant

## 6. Ověřovací zkouška čištění pálené dlažby

Pro ověření účinnosti vypracovaného postupu čištění pomocí vodných mikroemulzí byla provedena zkouška odstranění olejovité vrstvy z pálené dlažby jedné z místností státního zámku v Červeném Poříčí. Nejprve byla laboratorně ověřena čisticí účinnost dvou vybraných mikroemulzí (lišících se především typem a množstvím povrchově aktivní látky) na vyjmuté dlaždici. Byla porovnána s působením samotného rozpouštědla – xylenu. Čistý xylen vytvoří na povrchu páleného materiálu mazlavou, následně velice špatně odstranitelnou vrstvu. Zkoumané vodné emulze odstraňují olejovou vrstvu s různou úspěšností, ale vždy podstatně lépe než samotné rozpouštědlo. Navíc bez průniku olejovité látky do porézního systému dlaždice (podstatná část odstraňované látky zůstane na povrchu obkladu).

Po vyhodnocení laboratorních zkoušek byla neúčinnější mikroemulze použita k očištění zkušební plochy dlažby přímo v objektu zámku v Červeném Poříčí.

## 7. Popis znečištění dlažby

Pálená dlažba (tzv. topinky) jedné z přízemních místností zámku v Červeném poříčí, sloužící v určitém období jako mechanická dílna zemědělského podniku, byla v minulosti ve značném rozsahu znečištěna blíž neznámým typem olejovité látky. V současné době má znečištění charakter různě silné černé vrstvy tvořené organickou olejovitou látkou a jemnými anorganickými částicemi (prachem).

## 8. Způsob aplikace mikroemulze

Praktické ověření působení čisticí mikroemulze na olejovité znečištění pálené dlažby bylo provedeno na ploše podlahy o velikosti cca 40 × 50 cm. Mikroemulze byla aplikována pomocí obkladu z buničiny. Popis jednotlivých kroků je uveden v protokolu o provedené zkoušce, který je v příloze.

## 9. Způsob hodnocení účinnosti čištění

Účinnost čisticího media byla hodnocena vizuálně, stav před čištěním a po provedeném čištění byl dokumentován fotograficky. Byly pořízeny i mikrofotografie povrchu dlažby před a po čištění (viz příloha protokolu).

## 10. Vyhodnocení ověřovacího experimentu

Jak dokazují fotografie povrchu, odstranění olejovité vrstvy pomocí hodnoceného postupu bylo úspěšné, byl obnoven vzhled (barva i struktura) povrchu dlaždic aniž by hrozilo nebezpečí poškození pálené hmoty dlažby.

## 11. Závěr

Laboratorní zkoušky potvrdily možnost odstranění olejovité vrstvy z povrchu pálené dlaždice vodnou mikroemulzí vhodného složení. Použití samotného rozpouštědla neposkytlo možnost odstranění vrstvy nečistot, nehledě na požární a zdravotní riziko spojené s použitím rozpouštědla. Systém obsahující anionaktivní surfaktant byl zřetelně účinnější ve srovnání se systémem obsahujícím neionogenní PAL. Výborná čisticí účinnost mikroemulze s SDS se potvrdila i při praktické zkoušce na zkušební ploše znečištěné podlahy z pálených dlaždic, jak dokládá fotodokumentace povrchu čištěné dlažby.

Přílohou tohoto textu je protokol o zkoušce odstranění nevysychavého oleje z pálené dlažby v objektu státního zámku Červené Poříčí s obrazovou dokumentací.

## 12. Návrh konkrétních uživatelů

Uživateli předkládaného postupu budou především stavební firmy, které provádějí sanaci historických objektů – vlastních staveb, venkovních dlažeb apod.

### 13. Seznam použité související literatury

- Klier K., Suarez R. S., Grenn D. P., Kumar A. M., Hofman M., Tucker C. J., Landes B., Redwine D.: Cleaning properties of single-phase hydrocarbon-based microemulsion systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 74, 861-867 (1997).
- Carretti E., Salvadori B., Baglioni P., Dei L.: Microemulsion and micellar solutions for cleaning wall paintings surfaces, *Studies in Conservation*, vol. 50, 128-136 (2005).
- Torraca G.: Solubility and solvents for conservation problems. 4. vyd. 2005. ISBN 92-9077-196-8.
- Baglioni M., Giorgi R., Berti D., Baglioni P.: Smart cleaning of cultural heritage: A new challenge for soft nanoscience. *Nanoscale*, vol. 4, 42-53 (2012).
- Kotlík P.: Mikroemulze pro čištění – volba složení, vlastnosti. Konference konzervátorů-restaurátorů, Ústí n. Labem, 9.-11. 9. 2014, sborník, str. 18-21, ISBN 978-80-87896-08-2.
- Kotlík P., Škrdlantová M., Drábková K., Fialová A.: Vodné mikroemulze, teorie a praxe. Konference Restaurování a ochrana uměleckých děl – čištění uměleckých děl. Kutná Hora 13. 11. 2014, sborník str. 23 až 27.

V Praze 8. 8. 2014

Za Ústav chemické technologie restaurování památek Vysoké školy chemicko technologické v Praze (řešitelé projektu):

doc. Ing. Petr Kotlík, CSc.

Ing. Markéta Škrdlantová, Ph.D.

Ing. Klára Drábková