

Odstraňování minerálních olejů z povrchu anorganických materiálů pomocí vodných mikroemulzí

Petr KOTLÍK; Klára DRÁBKOVÁ; Markéta ŠKRDLANTOVÁ

ANOTACE: *Práce shrnuje zkušenosti s odstraňováním nečistot obsahujících minerální oleje pomocí vodných mikroemulzí obsahujících malé množství organických rozpouštědel. Srovnává účinnost tří mikroemulzních systémů lišících se typem surfaktantu a organického rozpouštědla.*

Odstraňování organických látek z povrchu historických objektů je častou součástí péče o tyto památky. Jsou tak odstraňovány dříve použité konzervační látky (přírodní i syntetické polymery), materiály pro povrchovou úpravu nebo různé druhy nečistot – zbytky vosků, rostlinných olejů, graffiti apod. U některých historických staveb, které byly v minulosti využívány jako sklady, dílny apod., se setkáváme i s nutností odstranění minerálních olejů (hydraulických, motorových, kompresorových apod.) z dlažby podlah nebo stěn. Zvláštním případem je odstraňování zbytků olejů, které unikly z izolační vrstvy starších typů elektrických kabelů v okolí rozvodných skříní. Jsou však známy i případy znečištění venkovní kamenné dlažby hydraulickým olejem unikajícím z vozidla (zametajícího či shrabujícího sněh).

Přítomnost olejů představuje problém nejen estetický. Obvykle se na olejovou vrstvu nalepí drobné nečistoty a prach a vznikne tmavá, páchnoucí, mnohdy mírně mazlavá, vodoodpudivá hmota, která uzavře porézní systém a tím omezí průchod plynů a vodní páry. Současně prakticky zcela znemožní další úpravu znečištěné plochy (barevný nátěr, impregnaci apod.). Uvedené závady jsou důvodem snahy o odstranění olejovitých vrstev.

Většina výše uvedených olejů jsou nepolární látky s vodoodpudivými vlastnostmi a jejich odstranění vyžaduje použití vhodných organických rozpouštědel. To s sebou nese zdravotní riziko pro pracovníky, kteří čištění provádějí, ekologické problémy a často i značné nebezpečí požáru. Navíc při čištění porézních materiálů může odstraňovaná látka rozpuštěná v rozpouštědle pronikat dále do porézní struktury čištěného materiálu a tím snižovat účinnost čištění. Další možností je použití silně alkalických látek, které ale mohou čištěný materiál i poškozovat.

Některé z uvedených problémů lze odstranit použitím vodných mikroemulzí organických rozpouštědel.¹ Organická fáze (především s vodou nemísitelná organická rozpouštědla) je v těch-

to systémech ve formě drobných částic – micel – rozptýlených ve vodném prostředí. Micely o velikosti jednotek až stovek nanometrů jsou tvořeny seskupením molekul surfaktantu (povrchově aktivní látky, tenzidu) orientovaných tak, že jejich polární část směřuje do vodného prostředí a nepolární řetězce do vnitřku micely. Právě v nepolární části micel může být uloženo malé množství rozpouštědla s vodou se nemísícího a sem se při čisticím procesu ukládá i solubilizovaná organická látka (polymer, vosk, olej apod.). Aby micely vznikly, musí být množství surfaktantu ve vodě nad hodnotou tzv. kritické micelární koncentrace (KMK). Obvykle však mikroemulze obsahuje výrazně vyšší množství surfaktantu (viz dále). Řada prací popisuje použití mikroemulzí různého složení, obsahujících vedle surfaktantu, případně ksurfaktantu (obvykle alkohol se střední délkou řetězce, často pentanol) malé množství rozpouštědel, při odstranění polyakrylátů, polyvinylacetátu a jejich kopolymerů nebo vosku z povrchu nástěnných maleb apod.²

V zahraničí (USA) se začínají objevovat průmyslové, komerčně dodávané mikroemulze určené pro průmyslové odstraňování mastných, olejovitých skvrn (oil and grease) z povrchu staveb. Pro dosažení potřebné účinnosti však obsahují zpravidla vedle surfaktantu a organického rozpouštědla ještě další aditiva, především organickou, častěji však anorganickou, silně alkalickou látku, která podporuje čisticí účinek.³ Anorganické alkálie však mohou být v čištěném materiálu zdrojem nežádoucích solí, proto nejsou systémy, které je obsahují, pro památkové objekty vhodné. Určitým problémem také je, že u komerčních, průmyslových výrobků není většinou známe přesné složení, což zvyšuje riziko nechtěného poškození čištěného materiálu.

Pro oblast památkové péče nejsou zatím mikroemulzní prostředky ve světě ani u nás komerčně dostupné, jsou připravovány některými výzkumnými pracovišti podle konkrétního složení toho, co bude odstraňováno. Jak bylo

uvedeno výše, praktické zkušenosti jsou dosud hlavně s odstraňováním zbytků polymerních konsolidantů.⁴

Účinnost mikroemulze při odstranění konkrétní látky závisí především na jejím složení – na volbě vhodného surfaktantu, případně ksurfaktantu a „aktivní“ organické složky – roz-

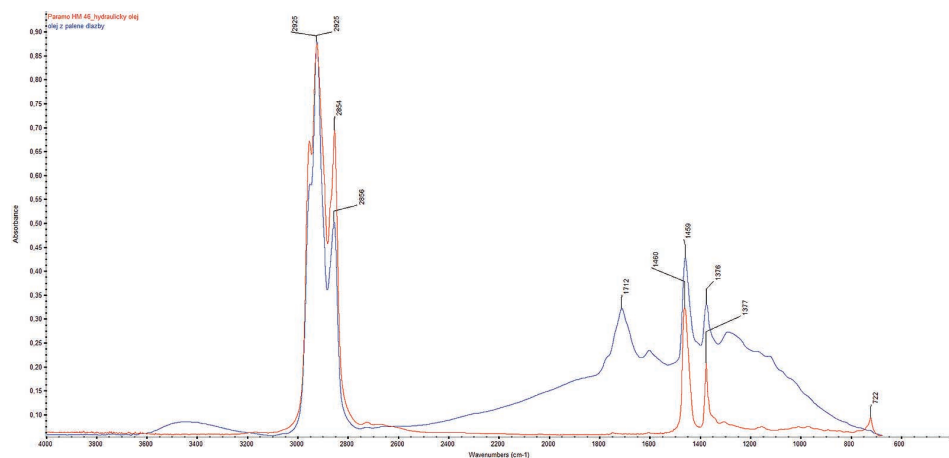
■ Poznámky

1 Petr Kotlík, Možnosti použití micelárních koloidů a mikroemulzí při restaurování památek, *Chemické listy* CVIII, 2014, s. 1113–1118.

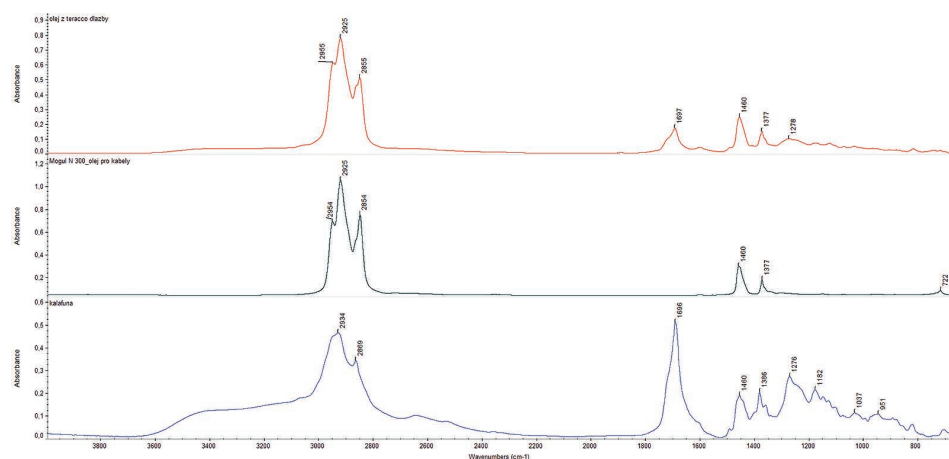
2 Michele Baglioni – Doris Rengstl – Debora Berti et al., Removal of acrylic coatings from works of art by means of nanofluids: understanding the mechanism at the nanoscale, *Nanoscale*, 2010, č. 2, s. 1723–1732. – Emiliano Carretti – Luigi Dei – Piero Baglioni, Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation, *Langmuir* XIX, 2003, s. 7867–7872. – Scilla Grassi – Emiliano Carretti – Paolo Pecorelli et al., The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents, *Journal of Cultural Heritage* VIII, 2007, s. 119–125. – Rodorico Giorgi – Michele Baglioni – Debora Berti et al., New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, *Accounts of Chemical Research* XLIII, 2010, s. 695–704. – Emiliano Carretti – Barbara Salvadori – Piero Baglioni et al., Microemulsions and Micellar Solutions for Cleaning Wallpainting Surfaces, *Studies in Conservation* L, 2005, s. 128–136. – Anna Fialová – Markéta Škrdlantová – Klára Drábková et al., Mikroemulze – nové možnosti odstraňování organických látek z povrchů, *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2012, s. 31–34.

3 Concrete Cleaner (Microemulsion). Prospektový materiál firmy Surface Chemists of Florida, Inc., dostupné na <http://www.surfacechemists.com/wp-content/uploads/2013/08/Concrete-Cleaner-Microemulsion.pdf>, vyhledáno 31. 1. 2017. – Industrial and Institutional Cleaning Formulaires. Prospektový materiál firmy Air Products & Chemicals, Inc.

4 Viz pozn. 2.



1



2

pouštědla nebo směsi rozpouštědel. Zásady jejich výběru shrnuje např. Israelachvili⁵ nebo Kotlík.⁶ Jak již bylo zmíněno, v literatuře je možno nalézt příklady mikroemulzí, obsahujících různé typy rozpouštědel, zpravidla polárních látek (estery, ketony), často též aromatický uhlovodík (xylen apod.), použitých pro odstranění některých polymerů z anorganických povrchů.⁷ Z běžných typů surfaktantů je v mikroemulzích nejčastěji používán anionaktivní laurylsíran sodný (SDS), běžný např. při restaurování textilu. Pro některé jeho nevýhody (např. schopnost vázat vápenaté kationty) jsou ověřovány i možnosti použití neionogenních surfaktantů – často polymerních látek s dlouhými uhlíkatými řetězci (C₁₂ až C₁₈), v nichž se střídají úseky polární a nepolární.⁸ V případě anionaktivního surfaktantu bývá přidávána ještě další již výše zmíněná organická látka – kosurfaktant.

Lze předpokládat, že na rozdíl od výše uvedených případů jsou pro odstraňování olejů, obsahujících obvykle dlouhé uhlíkaté řetězce, vhodná hlavně málo polární nebo nepolární rozpouštědla (alifatické sloučeniny, jako je hexan, heptan atd., nebo jejich cyklické varianty) a jejich směsi. Účinná mohou být i aromatická rozpouštědla (např. xylén).

„Správná“ mikroemulze je transparentní, homogenní systém, který vznikne po smíchání složek samovolně nebo po mírném zamíchání. Volba organického rozpouštědla tedy musí splňovat nejen požadavek na schopnost rozpustit či solubilizovat odstraňovanou látku (polymer, olej, vosk apod.), ale i to, aby v kombinaci s daným surfaktantem, případně kosurfaktantem vytvořilo kvalitní a stabilní mikroemulzi.

Cílem této práce bylo ověřit možnost odstranění nečistot tvořených minerálními oleji z pálených a terrazzo dlaždic pomocí vodné mikroemulze o vhodném složení.

Materiál a metody

Po předchozím laboratorním výzkumu byla ověřena účinnost čištění na reálné pálené dlažbě v jedné z místností historického objektu, v minulosti využívaného místním lesním závodem. Tato místnost sloužila jako mechanická dílna. Unikající oleje ze zde umístěných zařízení znečistily většinu podlahových pálených dlaždic. Byly pokryté hnědočernou páchnoucí vrstvou, tvořenou olejovitou látkou a jemným anorganickým prachem. Nebylo sice známé, jaký typ minerálního oleje znečistění podlahy v této místnosti způsobil, bylo však možno předpoklá-

Obr. 1. Infračervené spektrum olejových nečistot na pálené dlažbě a čistého hydraulického oleje Paramo HM 46. Zpracoval: Petr Kotlík, 2017.

Obr. 2. Infračervené spektrum olejových nečistot na dlažbě terrazzo, oleje pro kabely Mogul M 300 a kalafuny. Zpracoval: Petr Kotlík, 2017.

dat, že to byl některý z následujících typů – motorový, převodový, kompresorový nebo hydraulický. Jak bylo řečeno výše, hlavní uhlovodíkové složení, a tedy i základní vlastnosti se u těchto produktů liší jen málo.

Druhý reálný případ čištění byla terrazzo dlažba pocházející z 30. let 20. století, znečištěná v okolí elektrických rozvaděčů olejem vyteklým z izolační vrstvy později instalovaných elektrických kabelů. Vrstva nečistoty opět obsahovala vedle olejovité složky i jemný anorganický prach.

K bližší specifikaci olejů, které způsobily znečištění dlaždic, byla použita infračervená spektrometrie (FTIR). Infračervená spektra byla měřena na FTIR mikrospektrometru Nicolet iN10 s dusíkem chlazeným MCT-A detektorem, počet skenů 128 a rozlišení 4 cm⁻¹, v translektačním režimu. Analyzovány byly vzorky odebraných nečistot.

Analýza vzorku nečistoty v případě pálené dlažby ukázala přítomnost dlouhých uhlíkatých řetězců, charakteristických pro minerální oleje, pravděpodobně se jednalo o olej hydraulický. Ve vzorku byly také přítomné volné mastné kyseliny (pás v oblasti cca 1 712 cm⁻¹, viz obr. 1). Také v případě terrazzo dlaždic byla prokázána přítomnost minerálního oleje, tentokrát s příměsí kalafuny (pás v oblasti cca 1 698 cm⁻¹, viz obr. 2).

Odstranění olejovité vrstvy z terrazzo dlažby bylo kromě vizuálního posouzení hodnoceno i měřením IR spekter pomocí přenosného zařízení (TrueDefender FT 1910 firmy Thermo Scientific) z povrchu dlaždice před aplikací emulze a po ní.

Jak již bylo zmíněno, pro rozpuštění nepolárních olejovitých látek jsou vhodná nepolární rozpouštědla, případně aromatické uhlovodíky.

■ Poznámky

5 Jacob Israelachvili, The science and applications of emulsions – an overview, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* XCI, 1994, s. 1–8.

6 Petr Kotlík, Mikroemulze pro čištění – volba složení, vlastnosti, *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 2014, s. 18–21.

7 Viz pozn. 2.

8 Kotlík (pozn. 1). – Kurt Kosswig, Surfactants, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, publikováno online 1999–2014.



3



4



5



6



7

Obr. 3. Stav pálené dlažby před čistěním. Foto: Petr Kotlík, 2017.

Obr. 4. Pálená dlažba s obkladem nasyceným mikroemulzí. Foto: Petr Kotlík, 2017.

Obr. 5. Stav pálené dlažby po čistěním. Foto: Petr Kotlík, 2017.

Obr. 6. Pálená dlažba, mikrosnímek povrchu před čistěním. Foto: Petr Kotlík, 2017.

Obr. 7. Pálená dlažba, mikrosnímek povrchu po čistěním. Foto: Petr Kotlík, 2017.

Proto byly uvedené typy rozpouštědel použity i v našem případě. Ze širší skupiny zmíněných nepolárních a dobře dostupných rozpouštědel byl vybrán cyklohexan (má nižší těkavost než lineární uhlovodíky obdobné velikosti molekul) a dále byla zkoušena použitelnost xylenu, který by měl být teoreticky účinnější.

Ověřované vodné mikroemulzní systémy se lišily nejen druhem rozpouštědla, ale i typem surfaktantu. Obsahovaly neionogenní Tween 20 (polyoxyethylensorbitan monolaurát) v množství 1600násobku kritické micelární koncentrace (bez kosurfaktantu, označení mikroemulze ME1) nebo anionaktivní SDS v množství 17násobku KMK s kosurfaktantem pentan-1-ol (mikroemulze ME2, ME3). Aktivní organickou složkou byl ve dvou případech výše zmíněný xylen (ME1 a ME2), v jednom cyklohexan (ME3). Rámcové složení zkoušených vodných mikroemulzí je zřejmé z tab. 1.

Kritická micelární koncentrace neionogenních surfaktantů je zpravidla významně nižší než u anionaktivních typů, ale vzhledem k nižší účinnosti při solubilizaci organických látek bývá jejich celkové množství v emulzích ve srovnání s anionaktivními surfaktanty výrazně vyšší.

Na vyjmuté pálené dlaždici z podlahy místnosti zámku byla v laboratoři zkoušena účinnost mikroemulzí ME1 a ME2 aplikovaných ve formě obkladu (buničina nasycená kapalinou)

Tabulka 1: Složení zkoumaných vodných mikroemulzí

Označení mikroemulze	Surfaktant	Koncentrace surfaktantu [%]	Pentan-1-ol [%]	Druh org. rozpouštědla	Koncentrace org. rozpouštědla [%]
ME1	Tween 20	11,8	0	xylen	2,5
ME2	SDS	3,9	6,5	xylen	2,5
ME3	SDS	3,9	6,6	cyklohexan	3,0

Pozn.: Tween 20 je komerční název neionogenního tenzidu, SDS je zkratka používaná pro laurylsíran sodný (anionaktivní tenzid).

a porovnána s účinkem obkladu obsahujícího samotný xylen.

V případě odstraňování kabelových olejů byla použita i mikroemulze ME3 obsahující jako organické rozpouštědlo cyklohexan (je v porovnání s aromatickým uhlovodíkem xylenem ekologicky přijatelnější).

Výsledky

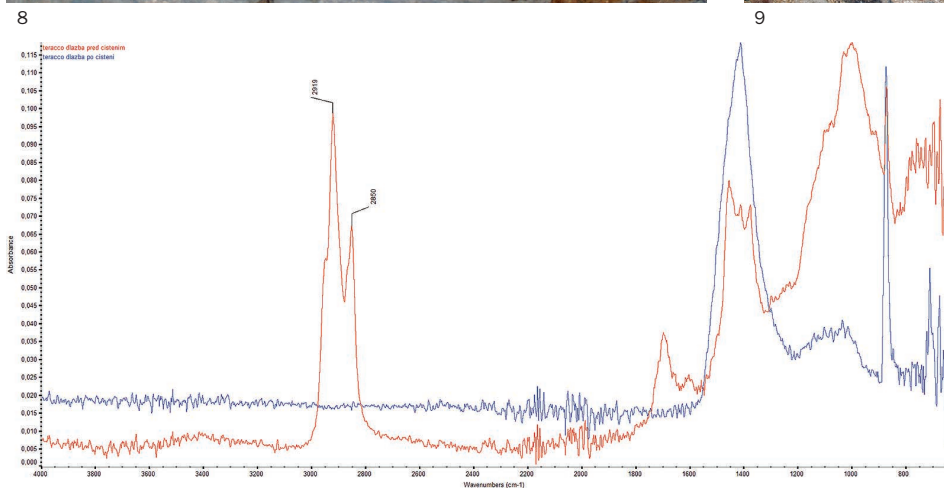
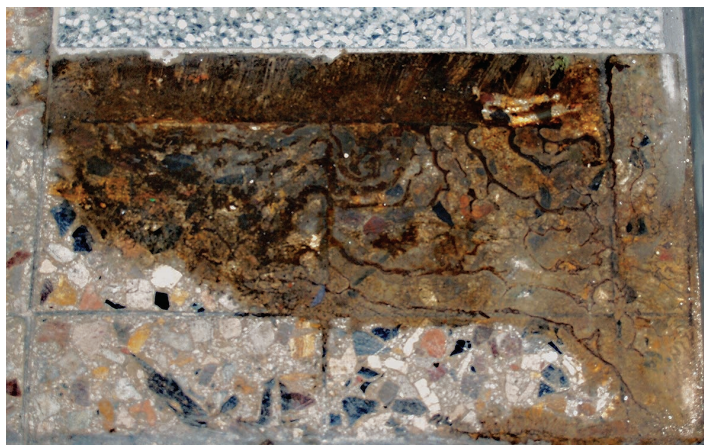
Laboratorní zkoušky odstranění olejovité nečistoty z vyjmuté pálené dlaždice

Obklad z buničiny nasycený samotným xylenem nebyl pro odstranění olejovitých nečistot z dlaždice účinný, přítomnost tohoto rozpouštědla způsobila pouze vznik silně mazlavé vrstvy na povrchu nečistoty, její odstranění nebylo prakticky možné. V případě obkladu nasyceného vodnou mikroemulzí byl dosažen výrazně lepší výsledek. Emulze obsahující neionogenní sur-

faktant Tween 20 (ME1) olej do určité míry solubilizovala, takže bylo možno nečistotu následně opakovaným omytím vodou odstranit. Ještě lepší výsledek byl dosažen v případě emulze ME2 obsahující anionaktivní SDS. V tomto případě byla solubilizace oleje natolik účinná, že část nečistoty ulpěla na obkladu a s ním byla odstraněna a zbytek byl velmi snadno omyt vodou. Emulze s anionaktivním surfaktantem a xylenem byla tedy účinnější.

Praktické ověření účinnosti na pálené dlažbě

Pro praktické ověření možnosti odstranění olejovité nečistoty z pálené dlažby byla na základě laboratorních zkoušek zvolena mikroemulze ME2. Byla na zkušební plochu dlažby o rozměrech cca 40 × 50 cm přímo v místnosti zámku aplikována opět ve formě obkladu z buničiny. Předtím byly nejsilnější vrstvy zeslabeny mechanicky seškrabáním špachtlí. Na



Obr. 8. Stav dlažby terrazzo před čištěním. Foto: Petr Kotlík, 2017.

Obr. 9. Stav dlažby terrazzo po čištění. Foto: Petr Kotlík, 2017.

Obr. 10. Infračervené spektrum povrchu terrazzo dlažby před čištěním a po něm. Zpracoval: Petr Kotlík, 2017.

10

hnědočernou vrstvu obsahující olej a jemné anorganické prachové částice (viz obr. 3) byl potom aplikován obklad z buničiny nasycený mikroemulzí ME2 (viz obr. 4) po dobu 60 min. Obklad byl překryt PE fólií omezující odpařování těkavých složek. Po uvedené době byl obklad sejmut a čistěná plocha byla lehce omyta vodou a měkkým kartáčem. Protože povrch historické pálené dlažby nebyl hladký a v některých dlaždicích byly praskliny, které po prvním kroku nebyly zcela zbaveny nečistoty, byl proces čištění stejným způsobem opakován ještě jednou. Po druhém kroku a oplachu vodou byl povrch dlaždic čistý i ve většině povrchových nerovností či prasklin v dlaždicích (viz obr. 5). Spotřeba mikroemulze byla v každém kroku cca 0,5 l na m².

Mikroskopické snímky ukazují stav povrchu dlaždic před čištěním a po druhém kroku čištění pomocí mikroemulze ME2 (obr. 6 a 7).

Praktické ověření účinnosti na terrazzo dlažbě

Ze zkušebních ploch velikosti cca 20 × 20 cm byla opět mechanicky seškrábnuta silnější vrstva olejovité nečistoty (viz obr. 8). Poté byla plocha překryta po dobu 60 min. obkladem nasyceným mikroemulzí ME1, ME2, resp. ME3 a PE fólií. Po uvedené době byly obklady odstraněny. Ve všech případech byla organická složka nečistoty emulzí atakována. V případě ME2 a ME3

podstatná část nečistoty ulpěla na obkladu, zbytek byl snadno omyt čistou vodou (viz obr. 9). I v tomto případě byla emulze obsahující neionogenní surfaktant Tween 20 méně účinná než systémy obsahující SDS. Rozdíl v účinnosti cyklohexanu a xylenu nebyl zjištěn.

Z výsledků měření přenosným FTIR spektrometrem je zřejmé, že ve spektru sejmutém z očištěného povrchu nebyly píky charakteristické pro olej (oblast okolo 2 900 cm⁻¹) nalezeny. Po čištění jsou ve spektru pouze pásy odpovídající přítomnosti anorganických látek (viz obr. 10).

Závěr

Homogenní vodný mikroemulzní systém obsahující malé množství xylenu nebo cyklohexanu je schopen solubilizovat minerální olej (kabelový, hydraulický) tvořící vedle jemného anorganického prachu podstatnou složku nečistoty na pálených dlaždicích, resp. na terrazzo dlažbě. Mikroemulze s anionaktivním surfaktantem SDS se ukázaly jako účinnější než systémy obsahující neionogenní surfaktant Tween 20. Rozdíl v účinnosti u systémů obsahujících anionaktivní surfaktant SDS lišících se organickou složkou (xylen nebo cyklohexan) se neprojevil. To umožňuje používání ekologicky méně nebezpečného cyklického uhlovodíku bez snížení účinnosti mikroemulze.

Protože oleje pro svoji vyšší viskozitu a špatnou snášlivost s anorganickým materiálem prakticky nepronikají do jeho porézního systému, není nebezpečí, že by popsáný čistící proces zanechal zbytky olejovité nečistoty ve hmotě pod povrchem. Při použití popsáného mikroemulzního systému navíc nedochází k rozpouštění olejovité složky, ale pouze k její solubilizaci (převedení do velmi malých kapiček obalených tensidem), a tedy není nebezpečí penetrace oleje při samotném čištění do hloubky pod povrchem.

Ani jiná nebezpečí použitých čistících emulzí na anorganický materiál nejsou známa nebo zmiňována jinými autory (např. při čištění velmi citlivých nástěnných maleb apod.).²⁻⁶

Postup odstraňování olejovitých nečistot z povrchu silikátových materiálů byl zpracován jako památkový postup a je dnes veřejně dostupný online.⁹

Autoři děkují J. Jedličkovi z firmy PARAMO Pardubice za poskytnutí vzorků minerálních olejů a cenných informací o jejich složení.

Článek vznikl v rámci výzkumného projektu Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči (kód projektu DF11P010V012), financovaného z Programu na podporu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje národní a kulturní identity (NAKI).

■ Poznámky

9 Viz http://restaura.vscht.cz/files/uzel/0023694/pam_postupDF11P010V012.pdf, vyhledáno 23. 8. 2017.