



## Čištění mozaikového skla – odstraňování graffiti

**Ing. Anna Fialová, Ph.D.**

<b>1. Úvod.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Vliv povrchově aktivních látek na vlastnosti skla.....</b>	<b>2</b>
2.1. Chemická odolnost skla .....	2
2.2. Změna optických vlastností .....	3
<b>3. Výběr vhodného složení mikroemulzních systémů.....</b>	<b>5</b>
<b>4. Vliv čisticích prostředků na vlastnosti skla.....</b>	<b>5</b>
4.1. Změna vzhledu kostek.....	6
4.2. Spektrofotometrická analýza .....	6
<b>5. Srovnání účinnosti čisticích prostředků .....</b>	<b>7</b>
5.1. Obrazová analýza .....	7
5.2. Spektrofotometrická analýza .....	8
5.3. Měření úhlu smáčení .....	8
<b>6. Ověření účinnosti mikroemulzních prostředků na reálném vzorku.....</b>	<b>8</b>
<b>7. Závěr.....</b>	<b>10</b>

Tel.: 220 444310, e-mail: anna.fialova@vscht.cz, www.vscht.cz

## 1. Úvod

Graffiti na skleněných mozaikách je možné odstranit buď mechanicky, nebo chemickou cestou. Mechanické čištění není v případě skleněných mozaik obecně doporučované, jelikož při něm může dojít k nevratnému poškození povrchu mozaikových kostek. Vliv chemického čištění na sklo závisí především na pečlivém výběru čisticího prostředku, při kterém musí být zohledněn jak charakter odstraňovaného materiálu, tak charakter a stav čištěného podkladu. V případě odstraňování graffiti z libovolného podkladu jsou nejčastější volbou organická rozpouštědla a dále různé komerčně dostupné odstraňovače. Organická rozpouštědla bývají často účinná, ale představují značnou zátěž pro životní prostředí a navíc při jejich použití hrozí migrace rozpuštěné barvy do okolí čištěné plochy a do porézního systému skla. Komerční odstraňovače jsou ve většině případů založené buď na bázi organických rozpouštědel, nebo na bázi alkalických látek. V obou případech se jedná o vícesložkové směsi, jejichž složení bývá často uvedeno pouze obecně, proto by jejich použití mělo být vždy důkladně zváženo. Ekologickou alternativou ke komerčním odstraňovačům by mohly být mikroemulzní prostředky, což je jednoduše řečeno směs vody, organických rozpouštědel a povrchově aktivní látky (PAL). Ačkoliv je možné v odborné literatuře dohledat zmínky o úspěšném použití mikroemulzních prostředků při odstraňování graffiti z kamenných podkladů nebo z fasád, jejich využití pro čištění skla nebylo zatím ověřeno. S tím také souvisí, že nelze v literatuře najít zmínky o sledování případného vlivu povrchově aktivních látek a mikroemulzních prostředků na sklo jako takové. Proto bylo výchozím bodem této studie ověření vlivu tří běžně používaných povrchově aktivních látek na vlastnosti skleněných kostek. Dále bylo pomocí údajů z literatury a laboratorních testů na modelových vzorcích vytipováno vhodné složení mikroemulzních systémů pro odstraňování graffiti. U vybraných mikroemulzních systémů byl sledován vliv na vlastnosti skel a výsledky byly porovnány s vlivem běžně používaných laboratorních i komerčně dostupných prostředků. Účinnost všech použitých prostředků byla ověřena při čištění modelových vzorků graffiti, na závěr byla využitelnost mikroemulzních systémů testována i na reálných vzorcích znečištěných mozaik.

## 2. Vliv povrchově aktivních látek na vlastnosti skla

Vliv povrchově aktivních látek (PAL) na sklo byl vyhodnocován jak z hlediska chemické odolnosti skla, tak z hlediska změn optických vlastností a vzhledu celých kostek. Jako podklad laboratorních vzorků byly vybrány moderní vertikálně mačkané mozaikové kostky různých barev z bižuterního skla, přesné složení je uvedeno v příloze. Tyto kostky imitují prefabrikované mozaikové sklo používané na území České republiky v průběhu druhé poloviny 20. století. Jejich povrch je poměrně nerovný s výskytem drobných prasklin, kostky tak velmi dobře imitují stav reálných vzorků.

Na základě údajů z literatury byly pro testování vybrány následující tři povrchově aktivní látky-

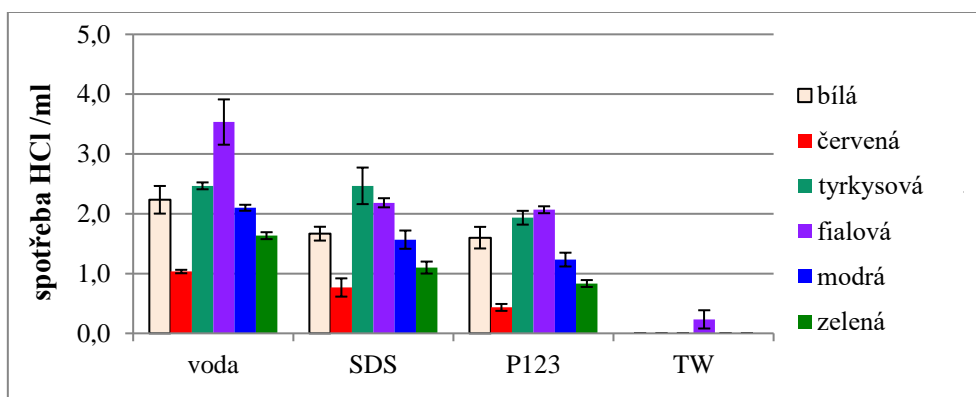
- dodecylsírán sodný (*SDS*), anionaktivní PAL
- Pluronic P123 (*P123*), neionogenní PAL
- Tween 20 (*TW*), neionogenní PAL

### 2.1. Chemická odolnost skla

Chemická odolnost skla byla testována podle normy ČSN ISO 719 (Odolnost skleněné drti proti vodě při 98 °C) s tím rozdílem, že kromě referenčního vzorku vařeného v destilované vodě byla skleněná drť vařena také v 5% vodných roztocích PAL. Množství vyluhovaných alkálií bylo stanoveno nejen titračně pomocí zředění kyseliny chlorovodíkové, ale také pomocí měření hodnoty pH získaného výluhu a jeho srovnáním s pH roztoku PAL, který prošel varem za stejných podmínek.

### 2.1.1. Titrační stanovení alkálií

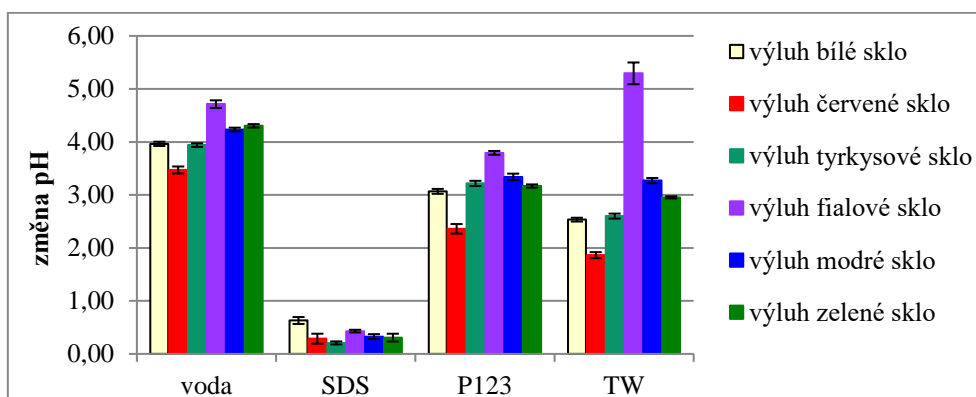
Stanovení množství vyluhovaných alkálií pomocí acidobazické titrace poskytuje hodnověrné výsledky pouze v případě referenčních vzorků a vzorků vařených v roztoku SDS. V případě vzorků vařených v roztocích P123 a TW nelze považovat získané výsledky za relevantní, jelikož už samotné roztoky těchto PAL vykazují po přidání indikátoru kyselý charakter. Titrace tak není možné určit, kolik alkálií se reálně v průběhu zkoušky uvolnilo do roztoku. Při srovnání spotřeby HCl je patrné, že přítomnost SDS v roztoku ve většině případů snižuje množství vyluhovaných alkálií (Graf 1).



Graf 1 Spotřeba HCl při titraci výluhů skla v jednotlivých roztocích.

### 2.1.2. Měření hodnoty pH

Měření hodnoty pH čistých roztoků PAL potvrdilo kyselý charakter roztoků P123 a TW, 5% roztok SDS je naopak alkalický. U těchto povrchově aktivních látek tak není pravděpodobné, že by připravené mikroemulzní prostředky měly hodnotu pH okolo neutrální hodnoty. Srovnání změny pH roztoků po varu drti ukazuje, že přítomnost PAL v roztoku snižuje množství alkálií vyluhovaných ze skla (Graf 2). Z tohoto hlediska je tak použití roztoků PAL vhodnější než použití čisté destilované vody. Nejvýraznější pokles je patrný u vzorků louhovaných v roztoku SDS, patrně zde hraje roli fakt, že se jedná o jedinou anionaktivní PAL ve výběru.



Graf 2 Změna pH ve výluzech skla v jednotlivých roztocích.

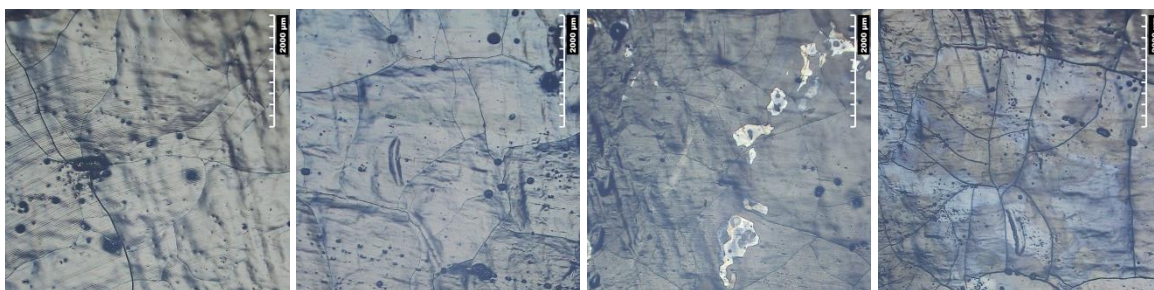
## 2.2. Změna optických vlastností

Pro posouzení vlivu PAL na povrchové vlastnosti byly připraveny obklady z Arbocelu BC 200 nasyceného 5% vodnými roztoky PAL. Tyto obklady byly nanášeny bez separační vrstvy přímo na povrch mozaikových kostek a celé vzorky byly zabaleny do PE fólie, aby byla snížena rychlost odpařování. Takto připravené vzorky byly ponechány za laboratorních podmínek až 56 dní, v případě

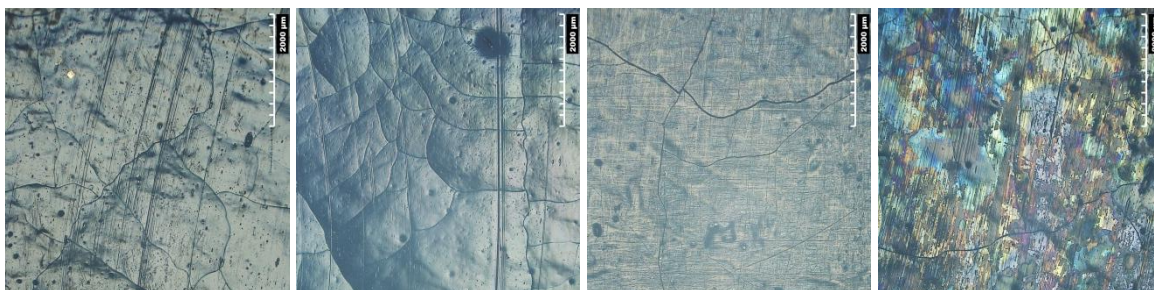
nutnosti byly roztoky PAL doplňovány, aby byly obklady stále vlhké. Obklady byly ponechány na vzorcích 56 dní, během kterých byly v pravidelných intervalech vyhodnocovány optické vlastnosti kostek. Sledovány byly především změny vzhledu mozaikových kostek pomocí mikroskopie s bočním osvětlením a dále změny barevnosti a lesku kostek pomocí spektrofotometrické analýzy v barvovém prostoru CIE L\*a\*b\*.

### 2.2.1. Změna vzhledu kostek

První okem patrné změny bylo možné pozorovat v případě tyrkysových kostek po 7 dnech, u ostatních kostek až po 14 dnech. Pozorovatelný byl především pokles lesku povrchu a dále iridiscence. Intenzita pozorovaných jevů se lišila v závislosti na typu použité PAL. Působení SDS a P123 je srovnatelné co do počtu vzorků s pozorovatelnou změnou vzhledu, ale v intenzitě projevů značně převažuje vliv SDS. Vliv TW se projevil pouze v případě tyrkysových vzorků, které obecně vykazovaly největší citlivost na přítomnost všech PAL. Optická mikroskopie s bočním osvětlením umožnila instrumentální zaznamenání těchto změn a potvrdila výše uvedené výsledky. Z hlediska krátkodobé aplikace tak lze považovat uvedené PAL za bezpečné, předpokladem je ovšem důkladné vymytí reziduí po ukončení čištění.



**Obr. 1** Vzhled modrých vzorků po 56 dnech. Zleva standard a dále vzorky po aplikaci roztoku TW, P123 a SDS.



**Obr. 2** Vzhled tyrkysových vzorků po 56 dnech. Zleva standard a dále vzorky po aplikaci roztoku TW, P123 a SDS.

### 2.2.2. Spektrofotometrická analýza

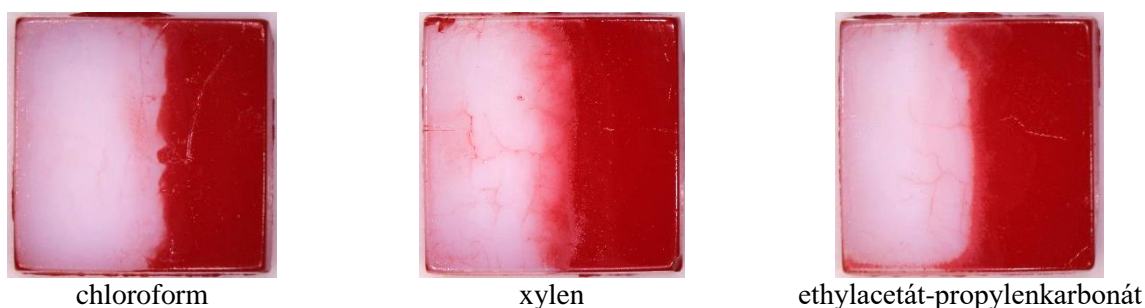
Změny barevnosti měřené spektrofotometricky byly i po dlouhodobé aplikaci prakticky zanedbatelné, z naměřených dat nebylo možné stanovit jakoukoliv závislost mezi změnou parametrů barevnosti a typem aplikované PAL nebo délkou její aplikace.

Měření lesku pak potvrdilo předchozí výsledky z mikroskopického pozorování. Pokles lesku byl měřitelný nejprve po sedmidenní aplikaci, s rostoucím časem působení roztoků PAL byl pokles lesku stále výraznější. Pokles lesku vyvolaný působením SDS a P123 je prakticky shodný, vliv TW nebyl tak výrazný. Opět tak lze krátkodobou aplikaci PAL považovat za bezpečnou.

### 3. Výběr vhodného složení mikroemulzních systémů

Pro výběr vhodného složení mikroemulzních systémů byl sledován vliv jak roztoků samotných PAL, tak běžně používaných organických rozpouštědel na modelové vzorky graffiti. Ty byly připraveny nanesením akrylátové barvy Akryl-Ral na bílé mozaikové kostky a následným umělým stárnutím po dobu 30 dní při 65 °C a 50% relativní vlhkosti. Pro hodnocení účinnosti byl použit Fellerův test, který spočívá v rolování vatového tamponku namočeném v příslušném rozpouštědle nebo roztoku PAL po povrchu odstraňovaného materiálu po dobu 75 s.

Roztoky PAL nevyvolaly žádnou změnu vzhledu modelových graffiti vzorků. Většina organických rozpouštědel naopak způsobila větší či menší rozrušení barevného filmu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití chloroformu, xylenu a směsi propylenkarbonátu a ethylacetátu 1:1 hm. Roztoky PAL nezpůsobily žádnou změnu vzhledu vzorků. Na základě získaných výsledků a rešeršního porovnání účinnosti PAL byly pro další zkoumání vybrány mikroemulzní směsi s SDS a s xylenem, nebo se směsí ethylacetátu a propylenkarbonátu, přesné složení bylo stanoveno na základě složení publikovaných mikroemulzních systémů. V obou případech byl do směsi přidán pentanol jako tzv. ko-surfaktant.



**Obr. 3** Vzhled modelových vzorků graffiti po provedení Fellerova testu s neúčinnějšími rozpouštědly.

### 4. Vliv čisticích prostředků na vlastnosti skla

Vliv čisticích prostředků na optické vlastnosti skla byl sledován stejným způsobem, jako tomu bylo v případě vyhodnocování vlivu samotných PAL (kap. 2.2.). Přehled testovaných prostředků je uveden v tabulkách 2 a 3.

**Tab. 1** Charakteristika jednotlivých komerčních prostředků pro odstraňování graffiti.

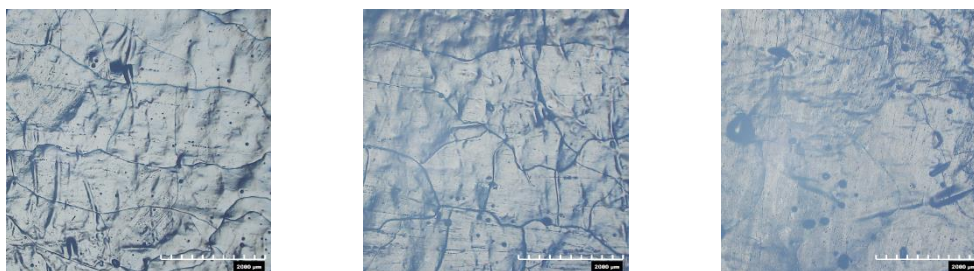
Prostředek	Charakter prostředku	Účinné a nebezpečné složky podle výrobce	Doporučená apl. doba
CP Remover	alkalický gelový	NaOH 10-20 % (2-methoxymethylethoxy)propanol	0,5-48 h
Graffiti Cleaner GB 100	rozpouštědlový kapalný, ve spreji	dihydrofuran-2(3H)-on propylenglykolmonomethylether n-oktyl-pyrrolidon ethoxylát mastného alkoholu C13	5 min
GraffGo	rozpouštědlový kapalný	benzylalkohol	10-30 min
Graffiti Remover	rozpouštědlový aerosol	dimethylester kys. Pentandiové dimethylester kys. Butandiové dimethylester kys. hexandiové 1-methoxypropan-2-ol propan-2-ol ethanol	

**Tab. 3** Charakteristika jednotlivých laboratorních prostředků pro odstraňování graffiti.

SDS-xyl	mikroemulzní kapalný	dodecylsírán sodný xylen pentanol	-
SDS-EAPC	mikroemulzní kapalný	dodecylsírán sodný ethylacetát propylenkarbonát pentanol	-
NaOH 20 % roztok	alkalický roztok kapalný	NaOH	-
aceton	rozpuštědlo kapalný	aceton	-
toluen	rozpuštědlo kapalný	toluen	-
xylen	rozpuštědlo kapalný	xylen, směs izomerů	-

#### 4.1. Změna vzhledu kostek

Vizuálně pozorovatelné změny byly patrné pouze u vzorků vystavených alkalickým prostředkům zastoupených v této studii komerčním prostředkem CP Remover a laboratorním roztokem hydroxidu sodného. První změny u těchto vzorků byly pozorovatelné po 1 měsíci, jednalo se o slabou ztrátu lesku a vyblednutí barevného odstínu kostky. Změny vyvolané roztokem hydroxidu se zdály být méně intenzivní než změny vyvolané působením CP. Uvedené změny byly potvrzeny pomocí mikroskopie s bočním osvětlením. U mikroemulzních systémů nebyly pozorované žádné jednoznačně prokazatelné změny vzhledu, což odporuje předchozím výsledkům. Možnou příčinou může být nižší koncentrace PAL v mikroemulzních přípravcích než v testovaných roztocích, určitou roli ale také může hrát přítomnost organické složky.



**Obr. 5** Zelené kostky po aplikaci CP. Zleva bez aplikace, po 14 dnech a po 2 měsících. Velikost měřítka 2000 µm.

#### 4.2. Spektrofotometrická analýza

Také výsledky spektrofotometrické analýzy potvrdily výsledky vizuálního pozorování. U vzorků ošetřených roztokem hydroxidu sodného a prostředkem CP Remover byl pozorovaný postupný nárůst celkové barevné diference  $\Delta E$  s časem aplikace, u ostatních vzorků nedošlo k prokazatelné barevné změně, drobné naměřené odchylky lze přičíst určité nehomogenitě vzorků. Stejně tak byla touto analýzou potvrzená závislost poklesu lesku na aplikačním čase u uvedených alkalických prostředků. Navzdory vizuálnímu pozorování byl naměřen pokles lesku také u vzorků ošetřených mikroemulzními

prostředky, v porovnání s alkalickými prostředky se však jednalo o velmi malou změnu. Je tak nakonec patrné, že testované PAL mají určitý vliv na sklo i v podobě mikroemulzních prostředků.

## 5. Srovnání účinnosti čisticích prostředků

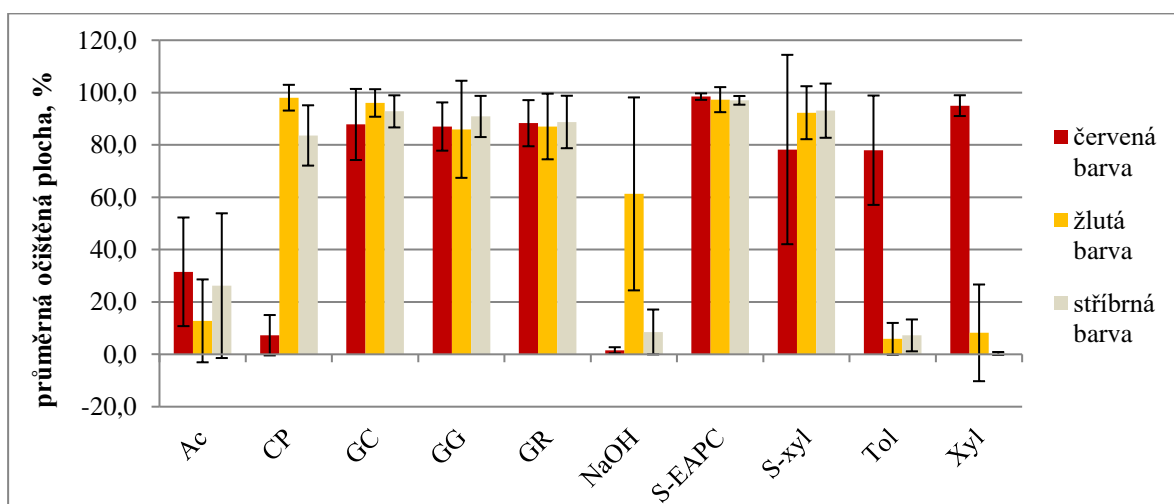
Účinnost čisticích prostředků byla sledována na třech různých sprejových barvách, které se lišily buď obsahem pojivem, nebo přítomností plniv (Tab. 3). Připravené vzorky byly uměle stárnuty po dobu 8 týdnů při 55 °C a 65% relativní vlhkosti. Jednotlivé čisticí prostředky byly aplikovány přímo na povrch vzorků, v případě nutnosti byly zahuštěné práškovou buničinou Arbocel BC 200. Zvolená aplikační doba byla 15 min, následně byly jemně setřeny buničinou a vzorky byly důkladně opláchnuty vodou. Množství odstraněného barevného filmu bylo stanoveno pomocí obrazové analýzy, účinnost prostředků byla hodnocena také pomocí spektrofotometrické analýzy a měření úhlu smáčení.

**Tab. 4** Charakteristika použitých sprejových barev.

Barva	Pojivo	Plnivo	Charakter filmu
červená	akrylátové	-	hladký
žlutá	nitrocelulósově	-	hladký
stříbrná	nitrocelulósově	částice hliníku	strukturovaný

### 5.1. Obrazová analýza

Obrazová analýza povrchu spočívala v procentuálním stanovení očištěné plochy vzorků. Po srovnání výsledků je patrné, že za nejúčinnější lze označit mikroemulzní systém SDS-EAPC (viz Graf 1). Tento prostředek byl schopný odstranit téměř veškerý nátěr bez ohledu na typ barvy. Zároveň jako téměř jediný prostředek vykazoval rovnoměrné čištění vzorků, rozptyl naměřených hodnot je poměrně malý. Komerční prostředky založené na bázi organických rozpouštědel (GC, GG, GR) vykazují také vysokou účinnost, nicméně dosažené výsledky nebyly tak homogenní, jak ukazují směrodatné odchylky naměřených dat. Obdobných výsledků bylo dosaženo pomocí mikroemulze SDS-xyl. Organická rozpouštědla obecně vykazovala vyšší účinnost při odstraňování akrylátové červené barvy, naopak alkalické prostředky byly účinnější v případě nitrocelulosových barev. Komerční alkalický prostředek CP vykazoval v porovnání s čistým roztokem hydroxidu sodného výrazně vyšší účinnost a to především v případě stříbrné nitrocelulosové barvy s hliníkovým plnivem.



**Graf 1** Účinnost čisticích prostředků při odstraňování barvy z modelových vzorků graffiti.

Mikroskopické pozorování ukázalo, že žádný ze zvolených prostředků nebyl schopen odstranit barvu povrchových prasklin skleněných kostek, a to ani ty, které byly podle obrazové analýzy schopné odstranit prakticky veškerý barevný film (Obr. 6).



**Obr. 6** Přítomnost barev v povrchových prasklinách kostek po aplikaci prostředku GR. Měřítko 200  $\mu\text{m}$ .

## 5.2. Spektrofotometrická analýza

Spektrofotometrická analýza byla prováděna v co největší možné míře na očištěné části povrchu a ne na zbytcích nátěru. Získaná data korespondovala s obrazovou analýzou. Nejmenší celková barevná diference  $\Delta E$  byla naměřena u vzorků očištěných pomocí SDS-EAPC a GC. U akrylátové barvy byla nejvyšší  $\Delta E$  naměřena po aplikaci alkalických prostředků, u nitrocelulosoových prostředků to bylo po aplikaci organických rozpouštědel. Dále se potvrdilo, že přítomnost hliníkového plniva zvyšuje odolnost nitrocelulosoových nátěrů vůči alkalickým odstraňovačům.

## 5.3. Měření úhlu smáčení

Měření úhlu smáčení ukázalo, že hodnot srovnatelných s úhlem smáčení čistého skla bylo dosaženo pouze u vzorků čištěných nanostrukturovanou kapalinou SDS-EAPC. Lze tak předpokládat, že tento prostředek je schopný odstranit prakticky veškerý barevný film z povrchu skleněných kostek a zároveň že po oplachování nezůstalo na povrchu významnější množství reziduí obsaženého surfaktantu. Proto byl pro praktickou zkoušku na reálném případě zvolen tento mikroemulzní systém (viz níže). V případě prostředků SDS-xyl a GC byly hodnoty úhlu smáčení naměřené po jejich aplikaci o něco nižší, než je tomu u čistého skla. Příčinou tohoto poklesu jsou nejspíš rezidua čisticích prostředků, které i přes důkladné opláchnutí vzorků zůstaly na povrchu. U vzorků čištěných ostatními prostředky byly naměřené hodnoty úhlu smáčení prokazatelně vyšší, než je tomu u čistého skla, a zároveň nižší než u ničím neošetřených barev.

## 6. Ověření účinnosti mikroemulzních prostředků na reálném vzorku

Pro praktickou zkoušku účinnosti mikroemulzních systémů byla vybrána mozaika Duha, která se nachází na Praze 13 před základní školou v Brdičkově ulici. Mozaika byla zhotovena v roce 1989 Ústředím uměleckých řemesel podle návrhu Lud'ka Buriánka. Povrch této mozaiky byl pokryt graffiti černé, oranžové a stříbrné barvy. Pro jejich odstranění byla zkoušena rozpouštědla aceton, toluen a xylol a dále mikroemulzní systém SDS-EAPC. Mikroemulzní systém prokázal vyšší účinnost než čistá organická rozpouštědla, po jeho aplikaci v podobě obkladu z nasycené práškové buničiny bylo možné odstranit pomocí otření hadříkem nebo dočištěním měkkým kartáčkem i odolnou černou barvu, kterou zmíněnými rozpouštědly odstranit nešlo. V závislosti na tloušťce bylo v některých místech nutné aplikaci mikroemulzního systému opakovat.





**Obr. 7** Pohled na mozaiku „Duha“ před čištěním.



**Obr. 8 a, b:** Odstraňování graffiti mikroemulzním systémem. a) Nanášení zahuštěného mikroemulzního systému na povrch graffiti. b) Snímání obkladu.



**Obr. 9** Pohled na mozaiku „Duha“ po čištění.

## 7. Závěr

Testování vlivu povrchově aktivních látek a vybraných mikroemulzních systémů na skleněné mozaikové kostky ukázalo, že pokud bude zajištěna krátkodobá aplikace do 24 h a dostatečné opláchnutí čišťené plochy vodou, lze tyto látky považovat vůči sklu za neškodné. Při srovnání účinnosti vybraných mikroemulzních systémů s běžně dostupnými prostředky a čistými organickými rozpouštědly je patrné, že mikroemulzní systémy mají účinnost přinejmenším srovnatelnou, ale ve většině případů vyšší než komerční čističe a čistá rozpouštědla. V jejich prospěch hraje také menší ekologická zátěž jejich použití, menší těkavost ve srovnání s čistými rozpouštědly a nižší zápach při jejich použití. Přes vysokou efektivitu uvedených prostředků se žádným z nich nepodařilo odstranit barvy z povrchových prasklin. Vysoká efektivita mikroemulzního prostředku SDS-EAPC byla kromě laboratorních testů potvrzena také při čištění skleněné mozaiky Duha.

**Příloha 1** Oxidické složení testovaných skleněných mozaikových kostek, hm. %.

	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>BaO</b>	<b>CaO</b>	<b>CdO</b>	<b>Cl</b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CuO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>MnO</b>
<b>Bílé</b>	1,040		9,050		0,082				0,036	8,500	0,162	
<b>Červené</b>	1,380	0,018	1,880	1,260	0,074				0,033	5,510		
<b>Fialové</b>	1,270		7,460		0,014		0,023		0,043	6,060	0,014	0,252
<b>Modré</b>	1,340		7,490		0,015	1,360	0,020		0,076	6,000	0,153	0,715
<b>Tyrkysové</b>	1,570	5,250	4,930		0,020		0,236	0,770	0,029	9,100		
<b>Zelené</b>	1,280	0,865	7,250		0,015		1,080	1,930	0,028	6,280	0,133	0,008

	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SeO<sub>2</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>SrO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>
<b>Bílé</b>	13,990	4,300	0,005	0,009		59,160	0,069		0,021	3,560	0,005
<b>Červené</b>	15,190	0,013			0,127	64,190			0,030	10,200	0,007
<b>Fialové</b>	16,560	4,720			0,007	63,250	0,015		0,023	0,137	0,007
<b>Modré</b>	16,180	4,670	0,008			61,820	0,008		0,022	0,093	
<b>Tyrkysové</b>	12,550	0,192				64,390	0,859	0,032	0,020	0,024	0,006
<b>Zelené</b>	15,830	4,540	0,030			60,560			0,023	0,042	