

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování
Ateliér restaurování kamene
Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl

Restaurování keramického reliéfu „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“
z Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou

Modifikace vápenných nátěrových systémů se zvýšenou
odolností vůči mikrobiologickému osídlení

BcA. Marek Laška

Vedoucí práce: doc. Mgr. art. Jakub Ďoubal, PhD.

Odborný konzultant: Ing. Karol Bayer

Diplomová práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta restaurování
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **BcA. Marek Laška, DiS.**
Osobní číslo: **R19025**
Studijní program: **N8206 Výtvarná umění**
Studijní obor: **Restaurování a konzervace nástěnné malby, sochařských děl a povrchů architektury: Kámen**
Téma práce: **Restaurování keramického reliéfu „JAK ČAS UTÍKÁ“ z Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou Modifikace vápenných nátěrových systémů se zvýšenou odolností vůči mikrobiologickému osídlení**
Zadávací katedra: **Ateliér restaurování kamene**

Zásady pro vypracování

Teoretická část diplomové práce bude zaměřena na vyhodnocení modifikovaných ochranných nátěrů na kámen s odolností proti mikrobiologickému napadení. Dále bude zkoumáno použití a vývoj ochranných nátěrů s přídavkem nanomateriálů s fotokatalytickým jevem. V neposlední řadě bude zachyceno použití metody s fotokatalytickým jevem na restaurovaných sochařských dílech.

Experimentální část bude zahrnovat vytvoření rozsáhlé sady vzorků s různými druhy nátěrových systémů (se zaměřením na vápenné) s přídavkem nano-titanové běloby. Na vzorkách bude testována nejen ochrana vůči mikrobiologickému osídlení ale i jejich vlastnosti. Zkoušky nátěrových systémů budou prováděny v laboratorních podmínkách, ale také bude proveden a následně monitorován terénní exteriérový test s následným vyhodnocením.

Praktická část bude představovat komplexní restaurátorský zásah provedený na keramickém reliéfu „JAK ČAS UTÍKÁ!“ od Františka Bílka, který se nachází na východní zdi Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou. Před samotným restaurováním budou zpracovány a vyhodnoceny výsledky restaurátorského, chemicko-technologického a umělecko-historického průzkumu, na kterých bude vytvořena koncepce restaurátorského zásahu. Restaurátorské postupy a technologie budou navozovat na předešlé výsledky zkoušek a vše bude dokumentováno podle standardů stanovených pro restaurátorské dokumentace.

Práce budou probíhat pod dohledem pedagogů restaurátorů. Postup prací bude průběžně konzultován s přidělenými konzultanty a externími specialisty. Použité postupy a technologie budou voleny na základě důkladných zkoušek.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- Základní: Viñas S. M. Contemporary Theory of Conservation. Oxford, 2005.
- Základní: Didaktické návody (vydáno v rámci projektu DOCEO PRO CULTURA).
- Henry, A., ed. Stone conservation, principles and Practice (vybrané kapitoly přeloženy v rámci projektu DPC). Donhead Publishing Ltd. 2006.
- Základní: Price C., Doehne E. Stone conservation (vybrané kapitoly přeloženy v rámci projektu DOCEO PRO CULTURA). The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2010.
- Doporučená: Zelinger J. a kol. Chemie v práci konzervátora a restaurátora. Academia Praha, 1987.
- Doporučená: Ďoubal, J. Kamenné památky Kutné Hory: restaurování a péče o sochařské památky (vydáno v rámci projektu DPC). Univerzita Pardubice, 2015.
- Doporučená: Torraca, G. Lectures on materials Science For Architectural Conservation. GCI, Los Angeles, 2009.
- Doporučená: Ďoubal J. a kol. Sádrové odlitky: restaurování a péče o sádrová díla. Univerzita Pardubice, 2020
- Doporučená: Šimůnková E., Bayerová T. Pigmenty. STOP Praha, 1999.
- Doporučená: Henry A., ed. Principles and Practice (Polychrome Stone by Christopher Weeks: s. 237-255). Donhead Publishing Ltd., 2006.
- Doporučená: Koller, M. Probleme und Methoden der Retusche polychromer Skulptur, in: maltechnik Restauro 85 /1979), s. 14-40 (přeloženo v rámci projektu DPC).
- Doporučená: Kopecká I., Nejedlý V. Průzkum hist. materiálů, analytické metody pro rest. a pam. péči. Grada Pub., 2005.
- Doporučená: Knoepfli A., ed. Reclams Handbuch der Künstlerischen Techniken. Stuttgart, 1990.
- Doporučená: Slánský, B. Technika malby. Praha, 2003.
- Doporučená: Slánský, B. Technika v malířské tvorbě (malářský a restaurátorský materiál). Praha, 1976.
- Doporučená: BRANDI, C. Teorie restaurování. Kutná Hora: Tichá Byzanc, 2000.
- Doporučená: Kubička R., Zelinger J. Výkladový slovník malířství, grafiky a restaurátorství. Grada, 2004. ISBN 0-247-9046-7
- Doporučená: BUYS, S a OAKLEY V. The conservation and restoration of Ceramics. Oxford 1993

Vedoucí diplomové práce: **doc. Jakub Ďoubal, Ph.D.**
Ateliér restaurování kamene

Datum zadání diplomové práce: **15. listopadu 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **9. srpna 2022**

L.S.

Mgr. BcA. Radomír Slovík
děkan

doc. Jakub Ďoubal, Ph.D.
vedoucí ateliéru

V Litomyšli dne 8. srpna 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem: Restaurování keramického reliéfu „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“ z Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou a Modifikace vápenných nátěrových systémů se zvýšenou odolností vůči mikrobiologickému osídlení jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Litomyšli dne

Marek Laška

Poděkování

Rád bych poděkoval všem zaměstnancům Fakulty restaurování, zejména pak panu Ing. Karolovi Bayerovi za velmi vstřícný přístup po celou dobu studia a za inspiraci během výběru tématu pro teoretickou část této práce. Také děkuji vedoucímu práce doc. Mgr. art. Jakubovi Ďoubalovi, PhD., MgA. Zuzaně Auské za cenné konzultace v průběhu celé práce a Mgr. Vladislavě Říhové za korekci vybraných částí textu.

Rád bych poděkoval i panu Václavu Suchému a Zdeňku Sejčkovi za podmětné rady a připomínky ohledně historie reliéfu. Moje poděkování patří také paní Stanislavě Smolové za organizaci a zprostředkování přístupu k restaurovanému dílu. Při řešení teoretické práce děkuji všem zástupcům společností a zainteresovaným lidem, který mi jakýmkoli způsobem poradili nebo pomohli.

V neposlední řadě chci poděkovat svojí rodině, v čele s mojí milující manželkou, za všestrannou, a tak důležitou podporu v průběhu diplomové práce i celého studia.

Počet vyhotovení tisku: 2 ks

Místa uložení:

- Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, archiv fakulty, Jiráskova 3,
570 01 Litomyšl

- Osobní archiv autora

Restaurátorská dokumentace je chráněna ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů s tím, že právo ve smyslu zákona číslo 20/1987 Sb. v plném znění (o památkové péči) má objednavatel a příslušný orgán památkové péče.

Dokumentaci vypracoval: Marek Laška

Název

Restaurování keramického reliéfu „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“ z Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou

Modifikace vápenných nátěrových systémů se zvýšenou odolností vůči mikrobiologickému osídlení

Anotace

Diplomová práce se skládá ze dvou hlavních částí, z praktické a teoretické.

Praktická část představuje komplexní restaurátorský zásah provedený na keramickém reliéfu „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“ od Františka Bílka, který se nachází na východní zdi Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou.

Teoretická část diplomové práce zahrnuje teoretický úvod zaměřený na objasnění principu a účinků fotokatalýzy i tzv. samočisticího efektu. Tato část práce uvádí i několik příkladů využití nátěru s fotokatalytickými vlastnostmi na kamenných objektech.

Na základě poznatků získaných v rámci literární rešerše a konzultací se specialisty zabývajícími se danou tematikou byla v experimentální části práce koncipována a následně připravena řada nátěru na bázi hydroxidu vápenatého modifikovaných vybranými aditivami s fotokatalytickými resp. biocidními účinky.

Klíčová slova

restaurování, keramický reliéf, František Bílek, fotokatalýza, nanomateriály, oxid titaničitý, oxid zinečnatý, vápenné suspenze

Title

Restoration of the Ceramic Relief „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“ from the Nečas's Villa in Ronov nad Doubravou.

Modification of Lime Paint Systems with Increased Resistance against Microbiological Colonisation.

Annotation

The diploma thesis consists of two main parts, the practical and the theoretical one.

The practical part presents a comprehensive conservation work carried out on the ceramic relief „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“ („*HOW TIME IS RUNNING!*“) from František Bílek, which is located on the eastern wall of Nečas's villa in Ronov nad Doubravou.

The theoretical part of the diploma thesis includes an introduction aimed to the clarifying the principle and effects of photocatalysis and the so-called self-cleaning effect. This part of the work also presents several examples of the use of paints with photocatalytic properties on stone objects.

Based on the results of the literature research and consultation with specialists focused on that topic a number of testing paint systems was prepared. The paint systems were based on calcium hydroxide suspensions modified by additives with photocatalytic resp. biocidal properties.

Keywords

restoration, conservation, ceramic relief, František Bílek, photocatalysis, nanomaterials, titanium dioxide, zinc oxide, lime suspensions

OBSAH

1	Úvod	12
2	Praktická část	13
2.1	Restaurování keramického reliéfu „JAK ČAS UTÍKA!“ z Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou	13
2.1.1	Základní informace o objektu	13
2.1.2	Průzkumová zpráva.....	14
2.1.3	Vyhodnocení průzkumu	21
2.1.4	Zkoušky restaurátorských technologií a materiálů	22
2.1.5	Koncepce restaurátorského zásahu.....	25
2.1.6	Restaurování	26
2.1.7	Doporučený režim	33
2.1.8	Grafická dokumentace	34
2.1.9	Fotografická dokumentace	37
2.1.10	Přílohy	47
3	Teoretická část	59
3.1	Úvod	59
3.2	Mikrobiologické osídlení.....	59
3.3	Současné možnosti omezení mikrobiologického osídlení	60
3.4	Fotokatalýza	61
3.4.1	Moderní historie fotokatalýzy	61
3.4.2	Princip fotokatalýzy.....	62
3.4.3	Vhodné materiály s fotokatalytickou aktivitou.....	63
3.4.4	Produkty s fotokatalytickými vlastnostmi dostupné v ČR.....	66
3.5	Příklady fotokatalytických systémů na kamenných objektech	68
3.6	Experimentální část	73
3.6.1	Úvod.....	73

3.6.2	Použité materiály a přístroje	73
3.6.3	Příprava zkušebních vzorků	74
3.6.4	Popis použitých materiálů	77
3.7	Výsledky a diskuse	80
3.7.1	Vizuální hodnocení vzorků	80
3.7.2	Spektrofotometrické posouzení barevných změn	83
3.7.3	Posouzení fotokatalytické aktivity po roční expozici nátěrů v exteriéru	85
3.7.4	Posouzení změn na povrchu s využitím UV fluorescence	89
3.7.5	Mikrostruktura povrchu	91
3.7.6	Nasákavost	93
3.8	Závěr	95
4	Seznam použité literatury	97
5	Seznam použitých symbolů a zkratk	100
6	Seznam tabulek	101
7	Seznam grafů	102
8	Seznam obrazových příloh	103
9	Přílohy	106
9.1	Spektrofotometrie	107
9.2	Nasákavost	110
9.3	Stojan se vzorky v průběhu exteriérového testu	111
9.4	Vzorky před a po roční expozici v exteriéru	115
9.5	Stereomikroskop 10 násobné zvětšení	121
9.6	Mikrostruktura povrch (REM)	127
9.7	Průzkum stanovení fotokatalytické aktivity	142
9.8	Technické listy	150

1 ÚVOD

Diplomová práce je složena ze dvou hlavních částí, praktické a teoretické, které na sebe svým obsahem nenačuzují a řeší každá zvlášť konkrétní problém. V praktické části je podrobně popsáno restaurování keramického reliéfu od Františka Bílka. Teoretická část se zabývá problematikou vápenných nátěrů s fotokatalytickými vlastnostmi pro kamenné objekty. Součástí teoretické části práce je i experiment zacílený na hodnocení vlastností výše zmíněných nátěrů.

Praktická část představuje komplexní restaurátorský zásah provedený na keramickém reliéfu „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“ od Františka Bílka, který se nachází na východní zdi Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou. Před samotným restaurováním byly zpracovány a vyhodnoceny výsledky restaurátorského, chemicko-technologického a uměleckohistorického průzkumu. Výsledky průzkumu sloužily jako podklad pro vypracování koncepce restaurátorského zásahu. Restaurátorské postupy a technologie navazovaly na předešlé výsledky zkoušek. Všechny zkoušky i samotný průběh restaurátorských prací byl fotograficky i popisně dokumentován podle standardů stanovených pro restaurátorské dokumentace. Průzkum, zkoušky i vlastní restaurátorské práce byly prováděny pod dohledem pedagogů – restaurátorů. Postup práce byl průběžně konzultován s přidělenými konzultanty. Použité postupy a technologie byly voleny na základě výsledků průzkumu a provedených zkoušek.

Teoretická část diplomové práce zahrnuje teoretický úvod zaměřený na objasnění principu a účinků fotokatalýzy i tzv. samočisticího efektu. Tato část práce uvádí i několik příkladů využití nátěru s fotokatalytickými vlastnostmi na kamenných objektech.

Na základě poznatků získaných v rámci literární rešerše a konzultací se specialisty zabývajícími se danou tématikou byla v experimentální části práce koncipována a následně připravena řada nátěru na bázi hydroxidu vápenatého, modifikovaných vybranými aditivami s fotokatalytickými resp. biocidními účinky. Jako modifikační aditiva pro zvýšení odolnosti vůči mikrobiologickému osídlení byl vybrán oxid titaničitý a oxid zinečnatý resp. jejich kombinace. Na sérii vzorků byla testována nejen odolnost nátěrů vůči mikrobiologickému osídlení, ale i jejich vlastnosti ve srovnání s nátěry bez přídavku uvedených aditiv. Zkoušky a hodnocení nátěrových systémů byly prováděny v laboratorních podmínkách a současně také v terénních podmínkách v exteriéru.

2 PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Restaurování keramického reliéfu „JAK ČAS UTÍKA!“ z Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou

2.1.1 Základní informace o objektu

2.1.1.1 Lokalizace památky

Kraj:	Pardubický
Okres:	Chrudim
Obec:	Ronov nad Doubravou
Adresa:	Čáslavská 309
Bližší určení místa:	východní zeď Nečasovy (Chittusiho) Vily
GPS souřadnice:	49.8895972N, 15.5277058E

2.1.1.2 Údaje o památce

Název památky:	Chittusiho vila, keramický reliéf „ <i>JAK ČAS UTÍKÁ!</i> “
Klasifikace památky:	památkově chráněno
Rejstříkové číslo ÚSKP:	10457/6-5573
Katalogové číslo:	1000122313
Autor:	František Bílek
Datace:	1927–1934
Materiál, technika:	reliéf: pálená hlína, modelace podstavec: umělý kámen, modelace
Rozměry:	reliéf: šířka 235 cm, výška 205 cm, hloubka 23 cm podstavec: šířka 240 cm, výška 24 cm, hloubka 10 cm

2.1.1.3 Údaje o akci

Vlastník památky:	Město Ronov nad Doubravou
Objednavatel:	Město Ronov nad Doubravou
Vedoucí práce:	doc. Mgr. art. Jakub Ďoubal, PhD.
Odborná spolupráce:	Ing. Karol Bayer, Mgr. Vladislava Říhová

2.1.1.4 Údaje o dokumentaci

Autor dokumentace:	Marek Laška
Autor fotografií:	Marek Laška
Použitá snímací technika:	Canon EOS 50D a Canon EOS 600D

2.1.2 Průzkumová zpráva

Cílem průzkumové zprávy je maximálně poznat restaurované dílo z hlediska jeho stavu a materiálových charakteristik, ale také ve vztahu k jeho estetickým, uměleckým a historickým kvalitám. Následující kapitoly obsahují průzkumy s následným vyhodnocením, na jejichž základě je možné vytvořit koncepci komplexního restaurátorského zákroku.

2.1.2.1 Umělecko-historický průzkum

2.1.2.1.1 Popis díla

Dílo se nachází na východní zdi Nečasovy vily v Ronově nad Doubravou. Jedná se o reliéf z pálené hlíny ve tvaru lunety, který je složen z devíti keramických desek. Reliéf je postaven na předsunutém podstavci s nápisem „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“, který je proveden v umělém kameni. Celý výjev je pojednán poměrně dynamicky, k expresivnímu výrazu přispívá i využití celé škály hloubky a výšky reliéfů od kresebných detailů v pozadí až k plně plasticky vyvinuté části figury. Použitá výtvarná forma tak podporuje pocit prostoru, i když je na scéně velká skrumáž postav.

Horní polovina díla je vytvořena v nízkém reliéfu s hladce provedenými postavami a okřídlenými koňmi s jemně proškrábaným povrchem, vytváří kontrast se spodní polovinou díla, na které je ve vysokém reliéfu znázorněna figura bytosti/sfingy, jejíž povrch je výrazně členitější. Ukončení výjevu je záměrně pojednáno nejasně, nespecifikovaně. V pozadí je rytými liniemi naznačeno víření vzduchu.

Na reliéfu jsou rozpoznatelné celkem čtyři lidské postavy, jedna mytická bytost a tři okřídlení koně. Velká figura ve spodní části reliéfu může vzhledem připomínat sfingu a okřídlené koně – mytické Pegasy. Bílek tyto mytické tvory použil i na několika jiných reliéfech. Zpodobení křídel Pegasů je neobvyklé, připomínají spíše netopýří blány než klasické ptačí perutě. U sfingy si můžeme povšimnout křídel a tlap s drápy.

2.1.2.1.2 Námět díla

Výkladem námětu díla se zabývalo více odborníků a jejich závěry se od sebe více či méně liší především v interpretaci a vysvětlení, co výjev představuje. František

Kožíšek v článku uvádí, že je na reliéfu vyobrazen ležící muž, nad kterým se tryskem ženou lesní ženky a jedna do něho vráží.¹

U další verze je podle Petra Wittlicha, na reliéfu zachyceno „*stádo Pegasů s jezdci, z nichž jeden naráží do kolosální postavy a druhý ji přeskakuje v divokém vzepjetí koně*“. Wittlich posouvá interpretaci reliéfu ještě do další roviny, kterou můžeme chápat jako „*Bílkův symbol pro Umění, které musí překonat tíhu Hmoty*“.²

V jiném případě se literatura zmiňuje o ležící sfínze, která nestárne a zbytek výjevu odkazuje na čas lidského jinošství, manželství a stáří. Bílek toto dílo sám zařadil do okruhu meditativního cyklu kreseb „*Počet a četba písmeny těla člověka*“.³

Téma bájných bytostí Bílek zpracovával již v dřívější tvorbě. Jeden z prvních reliéfů s touto tematikou vytvořil Bílek v roce 1896 pro výstavu v Rudolfinu. Na tomto díle lze vidět okřídleného koně i sfingu, Bílek tento reliéf pojmenoval „*Zloba času – naše věno*“.⁴ Další reliéf s podobnou tematikou se nachází na Ville Vallile v Červeném Újezdu s popisem „*Jak čas plyne a zanechává nám vrásky na tváři*“.⁵

2.1.2.1.3 Historie díla

Historie reliéfu „*JAK ČAS UTÍKÁ*“ z Nečasovy vily začíná několik let před vznikem tohoto díla, jelikož stejným námětem v podobném provedení se Bílek zabýval při výzdobě domu paní Adelaidy Heintschel von Heinegg. První skici reliéfu vznikly již v roce 1901 pro projekt vily v Červeném Újezdu u Votic, dnes je vila známá pod názvem Villa Vallila. Zde vytvořil dva venkovní reliéfy – I. „*Jak čas plyne a zanechává nám vrásky na tváři.*“, II. „*Jak ten čas utíká*“ – které nechal v roce 1902

¹ KOŽÍŠEK, František. Villa Vallila: dům s příběhem a Bílkovými reliéfy. *Zprávy Společnosti Františka Bílka* [online]. květen 2014, (32), 15-23 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: <http://spol-fb.cz/attachments/article/59/Zpravy-32.pdf>

² WITTLICH, Petr. *VILLA VALLILA: Plastiky Františka Bílka* [online]. 1.6 2015 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: <https://www.vallila.cz/plastiky-frantiska-bilka.html>

³ KOŽÍŠEK, František. Villa Vallila: dům s příběhem a Bílkovými reliéfy. *Zprávy Společnosti Františka Bílka* [online]. květen 2014, (32), 15-23 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: <http://spol-fb.cz/attachments/article/59/Zpravy-32.pdf>

⁴ NEČAS, Vilém. *Bílek: Svědectví o bratru Františkovi*. Praha: Malvern, 2015.

⁵ KOŽÍŠEK, František. Villa Vallila: dům s příběhem a Bílkovými reliéfy. *Zprávy Společnosti Františka Bílka* [online]. květen 2014, (32), 15-23 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: <http://spol-fb.cz/attachments/article/59/Zpravy-32.pdf>

vypálit a následně je osadil na dům.⁶ Druhý zmiňovaný reliéf je téměř totožný s dílem, které je předmětem restaurování, rozdíl je ve velikosti. Na Ville Vallila se nachází rozměrnější reliéf (270 x 300 cm) a zmenšenou verzi Bílek vytvořil patrně o několik let později při projektování Nečasovy vily, kde chtěl námět opětovně použít. Zkoumaný reliéf vytvořil František Bílek nejspíše až v roce 1927,⁷ což je dvacet pět let po první realizaci námětu. Reliéf složil a dokončil zřejmě až v roce 1934 u příležitosti výstavby rodinné vily svého švagra Jaromíra Nečase v Ronově nad Doubravou.⁸ Reliéf byl původně vytvořen pro západní zeď plánované přestavby vedlejšího domu č. p. 132 bratra Viléma Nečase, kterou měl taktéž projektovat František Bílek. Nakonec ale z přestavby sešlo a bratři se domluvili na výstavbě nové rodinné vily na kterou byl následně reliéf osazen.⁹

V rámci badání se podařilo dohledat pouze fotografii z roku 1994, kde se dílo nachází v zachovalejším stavu, než v jakém se nachází v současné době.

Nečasovu vilu navrhl František Bílek v secesním slohu s dvěma venkovními reliéfy: keramickou lunetou „*Jak čas utíká*“ a bronzovou hlavou Krista.



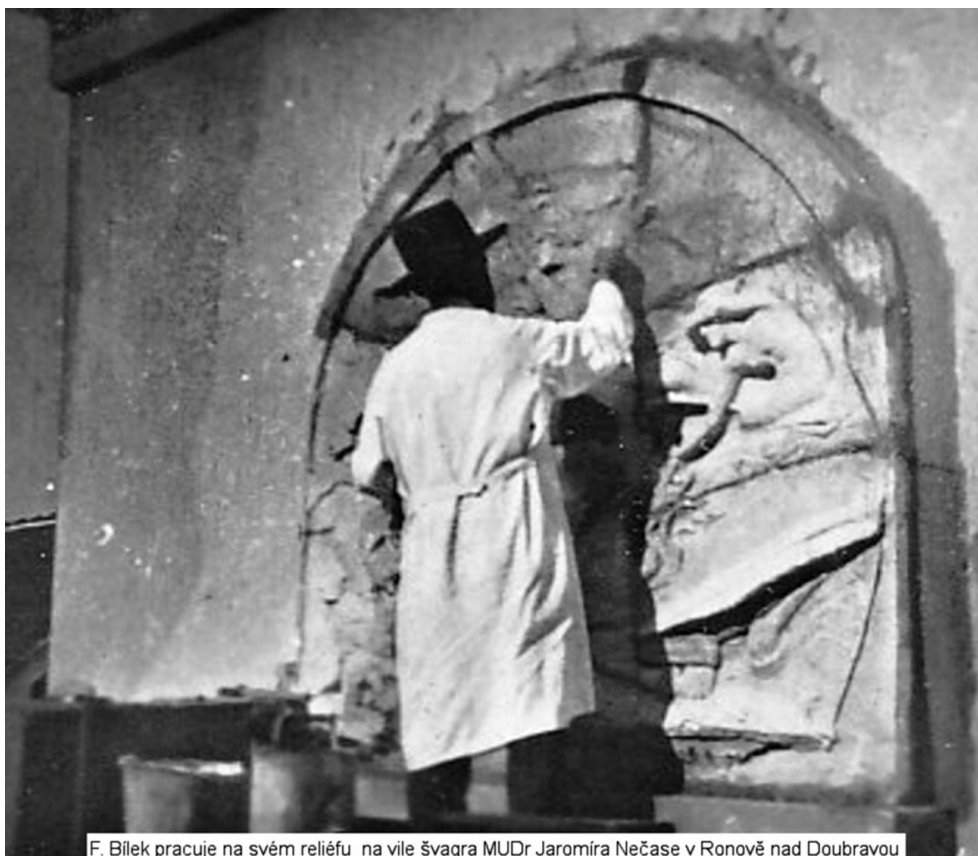
Obrázek 1: Bronzový reliéf Kristovy hlavy na fásádě Nečasovy vily.

⁶ KOŽÍŠEK, František. Villa Vallila: dům s příběhem a Bílkovými reliéfy. *Zprávy Společnosti Františka Bílka* [online]. květen 2014, (32), 15-23 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: <http://spol-fb.cz/attachments/article/59/Zpravy-32.pdf>

⁷ HALÍŘOVÁ, Marie a Hana LARVOVÁ, ed. *František Bílek: (1872–1942)*. Praha: Galerie hlavního města Prahy, 2000.

⁸ NEČAS, Vilém. *Bílek: Svědectví o bratru Františkovi*. Praha: Malvern, 2015.

⁹ Dle ústního podání a emailové korespondence mezi restaurátorem a Václavem Suchým, vnukem Viléma Nečase, říjen 2020.



Obrázek 2: Historická fotografie z roku 1934 zachycuje Františka Bílka u dokončovacích pracích na keramickém reliéfu v Ronově nad Doubravou.¹⁰

2.1.2.2 Restaurátorský průzkum

2.1.2.2.1 Vizuální průzkum

Dílo je zachováno v relativně dobrém stavu bez viditelných chybějících částí. Reliéf je složen z devíti světle pálených desek. Dvě vrchní desky byly poničeny již při osazování, tuto skutečnost nám dokládá historická fotografie, která poukazuje i na to, že nápis byl vytvořen z jednotlivých písmen až po vyspárování keramických desek. Dále je na historické fotografii viditelné odlomení menšího kousku pravé prostřední a horní desky, vrchní prostřední deska je horizontálně rozlomena v polovině. Všechny spoje mezi deskami jsou vyspárovány minerálním tmelem, kterým jsou nejspíše i připevněny ke zdi. Prostor pod deskami je dutý, což naznačuje bodové upevnění. Na většině míst jsou spárovací tmely už dožilé a nesoudržné. Rozměrný tmel na prsou ležící postavy je velmi poškozen a z části i chybí. Celý povrch reliéfu je opatřen červenou povrchovou úpravou, která přestává být soudržná a spráší se.

¹⁰ NEČAS, Vilém. *Bílek: Svědectví o bratru Františkovi*. Praha: Malvern, 2015.

Tři spodní desky jsou plastičtější, a proto jsou na povrchu usazeny zčernalé nečistoty ve větší míře. Ve spodní části keramické lunety je viditelné vymývání barevnosti v místech stékající vody. V levém dolním rohu reliéfu se vyskytují nejspíše zbytky zelené glazury; proč se tam nachází, ale není známo.

Podstavec není opatřen povrchovou úpravou a je vytvořen z umělého kamene. Ve stejném materiálu je proveden i nápis „JAK ČAS UTÍKÁ!“. Na celém povrchu podstavce se nachází řada okem nepatrných mikroprasklin, které nijak nenarušují funkčnost ani vzhled díla. Dále jsou na podstavci viditelné vertikální praskliny před slovem „UTÍKÁ“ a za slovem „JAK“. Na slově „JAK“ je patrný zčernalý depozit korozních produktů a nečistot, jelikož se slovo nachází v dešťovém stínu pod nejvíce vystouplou částí reliéfu.

Z vizuálního průzkumu vyplývá, že povrch reliéfu je opatřen barevnou povrchovou úpravou, která se sraňuje. Povrch reliéfu pod barevnou úpravou je světlý až bílý. Spáry a tmely jsou většinou dožilé, ale uchycení desek k fasádě domu vypadá stabilně.

Byl proveden i průzkum fluorescence v oblasti viditelného světla po excitaci UV světlem, ale nebyla pozorována jiná poškozená místa než ta, které už byla detekována za denního světla.

2.1.2.2.2 Průzkum pomocí detektoru kovů

Hlavním cílem průzkumu bylo stanovit techniku osazení a zjistit, zda byly při adjustaci použity kovové podpůrné čepy. Průzkum byl proveden za pomoci přístroje *Multidektor GMS 120 Professional*, kterým bylo zjištěno, že reliéf obsahuje celkem devět kovových výztuží a to tři v podstavci a pět v horní části reliéfu (viz grafický zakres). Tato analýza prokázala použití kovových armatur (hřebů), díky čemuž lze říci, že je reliéf dostatečně připevněn ke zdi.



Obrázek 3: Orientační zakres kovových výztuh reliéfu a podstavce.

2.1.2.3 Chemicko-technologický průzkum

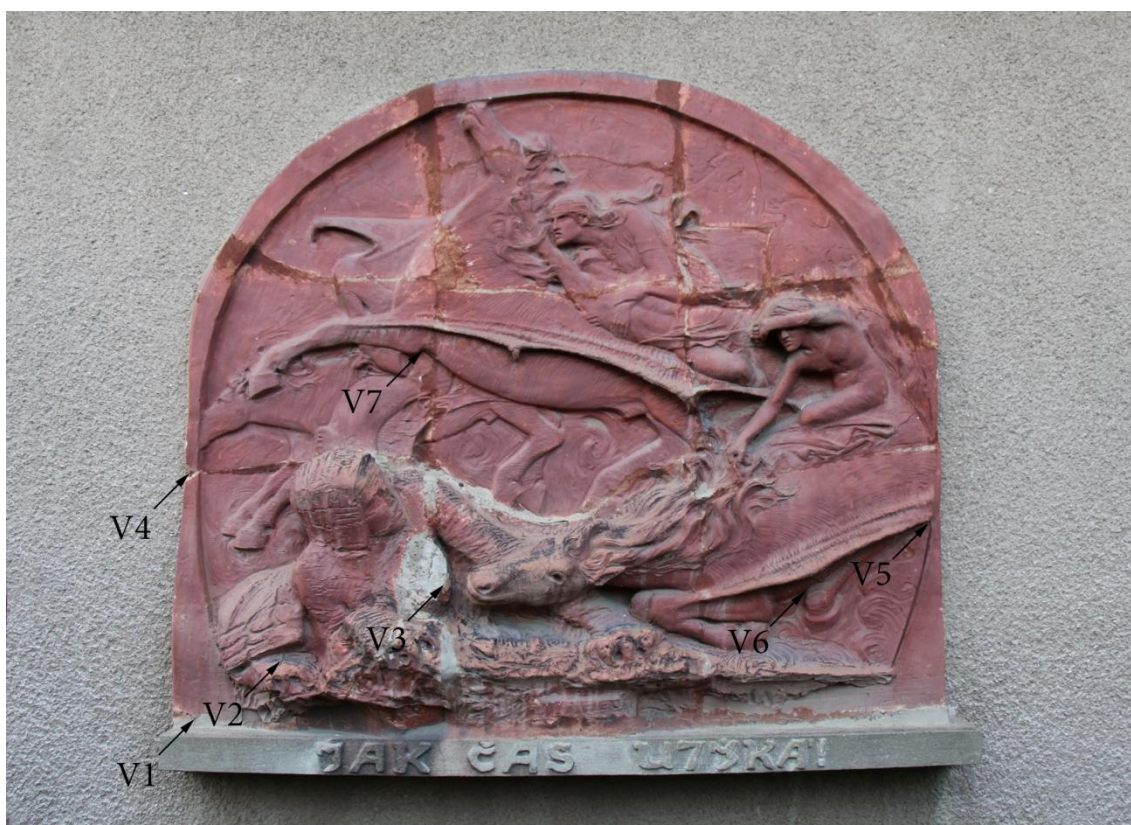
V chemicko-technologickém průzkumu bylo důležité zjistit, jestli se jedná o originální povrchovou úpravu a určit, z jakých materiálů jsou vytvořeny reliéf a spáry.

2.1.2.3.1 Analýza použitých materiálů

Hlavním cílem bylo zjistit z jakého materiálu je reliéf vytvořen a jaké pigmenty a pojivo obsahuje barevná povrchová úprava.

Odebráno bylo celkem sedm vzorků pro určení materiálu hlavní hmoty a popsání složení přítomné nečistoty na povrchu. Dále byl zjišťován obsah hlavního pojiva, plniva spárovací hmoty a barevné povrchové úpravy. Pro zjištění těchto informací byly použity metody optické mikroskopie v dopadajícím světle (mikroskop *OPTIPHOT2-POL*, *Nikon*), rastrovací elektronové mikroskopie s energodisperzní analýzou (elektronový mikroskop *Tescan MIRA 3* s energodisperzním analyzátozem *Bruker*) a mikrochemické důkazové reakce na přítomnost přírodních organických pojiv.

Z výsledků vyplývá, že byl reliéf vytvořen z pálené pórovité až slinuté jemné keramiky se světlým slabě narůžovělým střepem. Keramická hmota je složena z kaolinitického jílu s přidáním jemného ostřiva, jemného křemenného písku. Tyto materiály obsahují především hlinitokřemičité sloučeniny ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$). Hlavním pojivem spárovacích hmot je portlandský cement. Na povrchu keramického střepu se nachází červený nátěr pigmentovaný červeným okrem. Pojivo nátěru se bohužel nepodařilo identifikovat ani za použití mikrochemické důkazové reakce (FTIR). Nečistoty na povrchu nátěru obsahují prachové částice i síran vápenatý. Mezi barevnou povrchovou úpravou a keramickým materiálem nebyly nalezeny žádné fragmenty nečistot a díky tomu víme, že byla povrchová úprava nanесena v nejbližší době po osazení reliéfu na zeď. Na jednom ze vzorků byla nalezena zelená olovnatá glazura, u které se nedalo určit její význam, ale nejspíše šlo o pozůstatky z keramické dílny.¹¹



Obrázek 4: Zákres odběru vzorků.

¹¹ BAYER, Karol. *Analýza vzorků z reliéfu od Františka Bílka na Nečasově vile v Ronově nad Doubravou* [rukopis]. Litomyšl, 2020. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování v Litomyšli, Katedra chemické technologie.

2.1.3 Vyhodnocení průzkumu

Keramický reliéf „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“ z Ronova nad Doubravou byl pravděpodobně vytvořen v roce 1927 pro vedlejší budovu.¹² Reliéf je složen z devíti keramických desek opatřených červeným nátěrem, který imituje terakotu, a je posazen na podstavci s reliéfním nápisem „*JAK ČAS UTÍKÁ!*“. Důležitým zdrojem informací byla historická fotografie (obr. č. 2) z roku 1934, která dokumentuje autora během dokončovacích prací na reliéfu.

Keramické desky byly vytvořeny ze středně páleného pórovitého až slinutého keramického materiálu, který obsahuje hlinito-křemičité sloučeniny, pocházející z kaolinitického jílu a křemičitého písku. Během výroby byly desky pokrouceny. Tři z horních desek byly rozlomené při osazování díla. Keramické desky byly navzájem propojeny formou plastické retuše na bázi portlandského cementu. Povrch reliéfu byl opatřen červenou monochromní úpravou. Chemicko-technologický průzkum prokázal přítomnost červeného okru a pojivo se nepodařilo určit. Na výše zmíněné fotografii je viditelné, že s největší pravděpodobností bylo dílo opatřeno nátěrem samotným sochařem Františkem Bílkem v roce 1934, což dokazuje i výsledek z chemicko-technologické analýzy, kde nebyly nalezeny žádné stopy nečistot mezi keramickým materiálem a barevnou povrchovou úpravou. Podstavec pod reliéfem byl vytvořen z umělého kamene, na který byl až následně zhotoven nápis. Na již zmiňované fotografii je viditelná římsa ještě bez nápisu.

Objekt nevykazuje žádné statické závady a poruchy soudržnosti se zdí domu. Keramický materiál je zachován v dobrém stavu, na rozdíl od viditelně dožitých minerálních spárovacích tmelů mezi keramickými částmi reliéfu. Tyto tmely jsou s největší pravděpodobností původní, jelikož obsahují stejnou povrchovou úpravu jako keramické desky a nebyly zjištěny žádné restaurátorské zásahy na díle. Povrchová úprava je ve velmi špatném stavu, na vystupujících vodorovných plochách je znečištěná tmavými usazeninami, také jsou viditelné změny barevnosti v místech po tekoucí vodě a při dotyku se barva sprašuje. Podstavec je zachovalý až na dvě malé vertikální prasklinky před slovem „*UTÍKÁ*“ a za slovem „*JAK*“ a také tmavé znečištění tohoto slova.

¹² Dle ústního podání a emailové korespondence mezi restaurátorem a Václavem Suchým, vnuk Viléma Nečase, říjen 2020.

2.1.4 Zkoušky restaurátorských technologií a materiálů

2.1.4.1 Zkoušky čištění

Pro zkoušky čištění byly použity různé druhy metod, které musely být velmi šetrné ke špatně soudržné originální barevné vrstvě. Zkoušky čištění probíhaly na tmavých krustách. Byla zkoušena metoda mikropískování jemným abrazivem (korundem F 500), ale zde docházelo k poškození originálního povrchu. Dále byl pro čištění vyzkoušen pulzní laser *Q-switched ND:YAG Thunder Art* s různým nastavením vlnových délek a energetické hustoty. Tento druh čištění nebyl použitelný, jelikož nedocházelo k očištění povrchu, ale pouze k mírné barevné změně.

2.1.4.2 Zkoušky konsolidace barevné vrstvy

Ke konsolidaci byly použity čtyři různé druhy zpevňovacích materiálů. Nejdříve bylo přistoupeno ke konsolidačním prostředkům na podobné bázi, kterými byla nejspíš pojena originální barevná úprava. Jednalo se o koloidní oxid křemičitý, komerční přípravek *LEVASil CS30 – 125* (tzv. desalkalizované vodní sklo) v různých koncentracích. Po aplikaci však nedocházelo ke konsolidaci povrchové úpravy, ale k jejímu rozpadu. Dále byl vyzkoušen organokřemičitý zpevňovač firmy Remmers *KSE 100 a 300*, ale docházelo k penetrování prostředku pod barevnou vrstvou. Poté byla vyzkoušena 2 % akrylátová pryskyřice *Paraloid B72*. Tento fixativ sice vykazoval dobrý zpevňovací účinek, ale docházelo k velkému barevnému posunu a vysokému lesku. Proto byla vyzkoušena akrylátová disperze *K9*, u které nedocházelo ke změně barevnosti a při nízkých koncentracích ani k lesknutí.

Nakonec bylo přistoupeno k fixaci pomocí 0,5 % akrylátové disperze *K9* a to ve více vrstvách, které byly aplikovány po každém dílčím restaurátorském úkonu.



Obrázek 5: Zkoušky konsolidace barevné vrstvy:

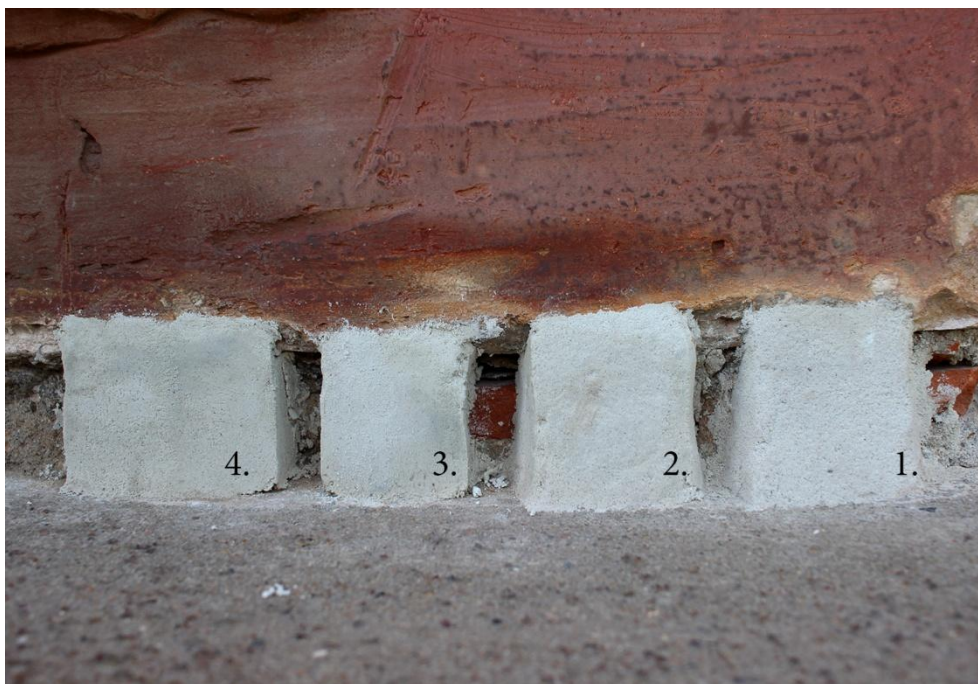
Číslo zkoušky	Konsolidační prostředek
1.	LEVASil CS30 – 125, 3 % ⊕
2.	LEVASil CS30 – 125, 6 % ⊕
3.	LEVASil CS30 – 125, 7,5 % ⊕
4.	LEVASil CS30 – 125, 10 % ⊕
5.	LEVASil CS30 – 125, 30 % ⊕
6.	Paraloid B72, 2 % ⊕
7.	K9, 0,5 % ⊕
8.	K9, 1 % ⊕
9.	K9, 1,5 % ⊕
10.	K9, 2 % ⊕
11.	K9, 3 % ⊕

Tabulka 1: Zkoušky konsolidačních prostředků barevné povrchové vrstvy.

2.1.4.3 Zkoušky spárovacích tmelů

Zkoušky spárovacích směsí byly tvořeny ve stejné barevnosti a podobné struktuře jako keramický stěp. Byly vytvořeny čtyři vzorky, které se lišily poměry použitých plniv a pojiv. Jako pojivo byl zvolen portlandský bílý cement 52,5 R a hydraulické vápno NHL 3,5 v poměru 1:1. Plnivo tvoří dva druhy křemičitých písků mikromletý (*ST 2*) 0 – 0,090 a jemnozrný písek (*ST 56*) 0,063 – 0,40 ze Střelče.

Nakonec byla vybrána směs číslo 3, která je blíže popsána v tabulce č. 2 pod obrázkem č. 6.



Obrázek 6: Zkoušky spárovacích tmelů.

Číslo zkoušky	Plniva	Pojiva
1.	3 díly střelečský písek ST 2 3 díly střelečský písek ST 56	1 díl bílý cement 52,5 R 1 díl hydraulické vápno NHL 3,5
2.	2 díly střelečský písek ST 2 4 díly střelečský písek ST 56	1 díl bílý cement 52,5 R 1 díl hydraulické vápno NHL 3,5
3.	4 díly střelečský písek ST 2 2 díly střelečský písek ST 56	1 díl bílý cement 52,5 R 1 díl hydraulické vápno NHL 3,5
4.	4 díly střelečský písek ST 2 4 díly střelečský písek ST 56	1 díl bílý cement 52,5 R 1 díl hydraulické vápno NHL 3,5

Tabulka 2: Zkoušky podílů směsí pro nové spárovací tmely.

2.1.5 Koncepce restaurátorského zásahu

Památka pravděpodobně nebyla v minulosti restaurována, což bylo považováno za důležitý aspekt při tvorbě koncepce celého zásahu. Ten si proto kladl za cíl zachovat původní stav v co největší možné míře. Bylo provedeno komplexní zajištění díla s důrazem na prodloužení životnosti a obnovení jeho estetických kvalit. Vzhledem k tomu, že se reliéf nachází v exteriéru a originální povrchová úprava byla ve velmi špatném stavu, bylo potřeba zajistit její adhezi a kohezi. Spárovací tmely, doplňující modelaci mezi jednotlivými deskami, narušovaly svou barevnou odlišností a poškozeným (zkrakelovaným) povrchem výtvarnou a estetickou integritu díla, čímž znemožňovaly vnímání díla jako celku. Posun barevnosti spárovacích tmelů vznikl zřejmě technologickou chybou. Tyto tmely vážně narušovaly estetickou hodnotu díla, a proto bylo rozhodnuto nahradit většinu spárovacích tmelů tmely novými. Keramické desky k sobě přesně nesedí, jelikož jsou zdeformované už od výroby, ale nebylo nutné je transferovat, jelikož nevykazovaly žádné závažné statické závady a poruchy soudržnosti se zdí domu a usazoval je samotný František Bílek. Vše směřovalo k obnovení estetické a výtvarné jednoty, aby bylo možné dílo vnímat tak, jak to autor zamýšlel.

Na památce byl proveden komplexní restaurátorský zásah, který zahrnoval citlivé očištění povrchu podstavce a povrchové úpravy reliéfu. Zčernalé krusty byly ponechány, jelikož nenarušují celkový vzhled díla a neohrožují jeho stav. Dožilé spáry a tmely byly odstraněny a následně nahrazeny vhodnějším materiálem pro dosažení optického spojení desek v jeden celek. Po každém restaurátorském úkonu byla aplikovaná plošná konsolidace zpráškovatělé povrchové úpravy. Důležitým krokem pro dosažení výsledného vzhledu díla byla barevná retuš spárovacích tmelů tak, aby reliéf vypadal jako z jednoho kusu. Pro tento případ byla zvolená retuš tzv. nápodobivá, jako u plastické retuše, aby nenarušovala celkový vzhled díla.

2.1.6 Restaurování

2.1.6.1 Postup restaurátorských prací

2.1.6.1.1 Čištění

Nejdříve došlo k očištění od prachových depozitů a snadno odstranitelných nečistot za pomoci jemných štětců. Následovalo odstranění ptačího trusu a červených skvrn, které byly odstraněny mechanicky skalpelem. Tyto červené skvrny pocházejí z natírání okapů nad reliéfem. Po první fixaci povrchové úpravy došlo na metodu mokrého čištění, při kterém byly použity vatové tyčinky namáčené v demineralizované vodě a aplikované na zašlých tmavých místech. Podstavec byl nejdříve očištěn od biologického napadení mokrou cestou za pomoci čisté vody a kartáčů s měkkými štětiniemi. Tmavá krusta na slově „JAK“ byla očištěna abrazivní metodou tzv. mikropískováním za použití hnědého korundu F 220 a s tlakem do tří barů.



Obrázek 7: Čištění tmavých depozitů za pomoci vatových tyčinek a demineralizované vody.

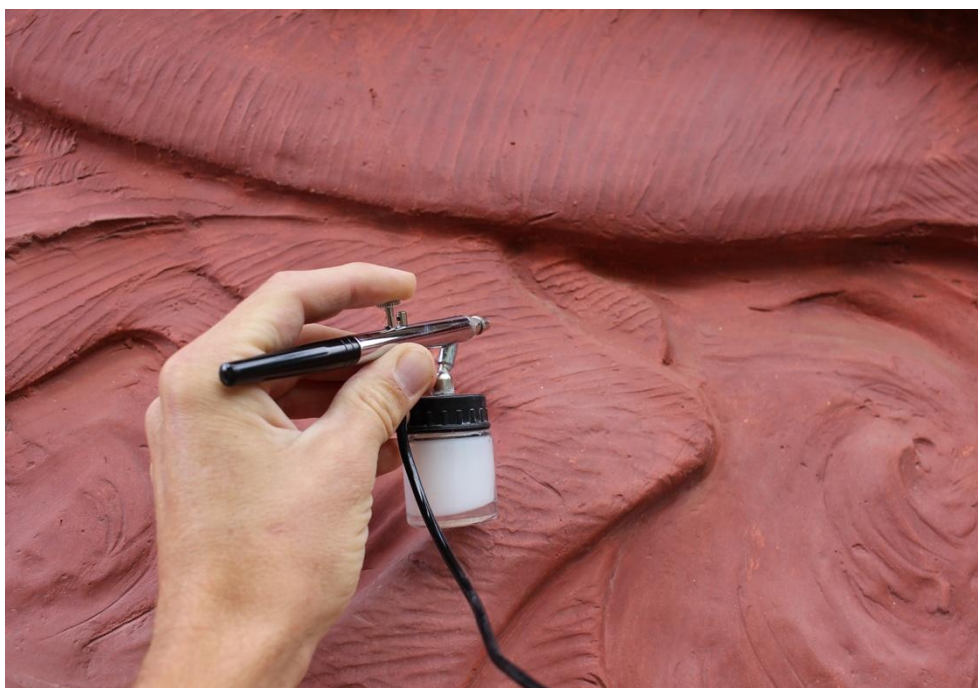


Obrázek 8: Čištění podstavce od prachových depozitů a biologického znečištění demineralizovanou vodou a kartáčem.

2.1.6.1.2 Konsolidace

K plošné konsolidaci barevné povrchové úpravy na reliéfu byla použita 0,5 % akrylátová disperze *K9*, která byla aplikovaná celkem pětkrát. Tento způsob aplikace byl zvolen, protože umožňoval lepší kontrolu při nanášení,

První fixace byla provedena hned po základním očištění, aby mohl být povrch dále čištěn a nedocházelo ke sprašování povrchové úpravy. Následná konsolidace byla provedena po celkovém očištění reliéfu pro lepší soudržnost před odstraňováním dožilých spár. Po odstranění nevhodných spár a tmelů byla aplikovaná další vrstva ke zpevnění celého povrchu reliéfu ale především míst, která se nacházela pod odstraněnými vysprávkami. Další vrstva byla nanášena po plastické retuši a poslední vrstva byla nanášena po barevné retuši pro celkové sjednocení povrchu a dostatečnou soudržnost před sprašováním. Každá vrstva byla nanášena pomocí airbrushe pro rovnoměrnou a citlivou aplikaci.



Obrázek 9: Konsolidace barevné povrchové úpravy 0,5 % akrylátovou disperzí *K9*, aplikovanou pomocí airbrushe.

2.1.6.1.3 Odstranění dožilých spár a tmelů

Odstraněny byly všechny spáry a tmely až na pár výjimek. V případech, kdy spára nebyla viditelně porušená a modelačně byla kvalitní, tak byla ponechána. K odstraňování bylo použito kamenické nářadí, pneumatické mikrodláto a pneumatická mikrotužka. Po odstranění spár byl nalezen kovový hřeb, který byl očištěn a následně zakonzervován nízkou procentní akrylátovou pryskyřicí *Paraloid B72*.



Obrázek 10: Odstraňování dožilých spár pomocí pneumatického mikrodláta.

2.1.6.1.4 Injektáž

Injektáž proběhla na dvou menších prasklinách na podstavci. Pro injektáž byla použita injektážní směs *LEDAN TBI*, která byla aplikovaná za pomoci injekční stříkačky s jehlou.



Obrázek 11: Injektáž *Ledanu TBI* injekční stříkačkou s jehlou.

2.1.6.1.5 Plastická retuš a spárování

Minerální spárovací směs byla vytvořena z hydraulického vápna (NHL 3,5), bílého portlandského cementu (52,5 R) a jemnozrnných křemičitých písků (ST 2) 0 – 0,090

a (ST 56) 0,063 – 0,40 v poměru 2:1. Pojivo bylo smícháno v poměru 1:1 a následně propojeno s plnivem v poměru 1:3. Pro aplikaci byly použity profilované kovové špachtle. Doplněná byla všechna místa a spáry do plného tvaru tak, aby vypadaly jako by byl reliéf z jednoho kusu a nenarušovaly celistvost díla. Povrch tmelu byl upravován před i po vyschnutí aby připomínal modelačně vypálenou hlínu.



Obrázek 12: Spárování pomocí kovových špachtlí připraveným minerálním tmelem.

2.1.6.1.6 Barevná retuš

Hlavním cílem barevné retuše bylo sjednotit vnímání díla do jednoho celku. Spáry a tmely byly zaretušovány nápodobivou retuší, aby barevně zapadly mezi barevný povrch keramických desek. Retuš byla pojena 5 % akrylátovou disperzí *K9*. Použité pigmenty jsou přírodní a světle-stálé. Retuš byla aplikována štětcí.



Obrázek 13: Retušování plastických doplňků barevnými pigmenty, které jsou pojeny v 5 % akrylátové disperzi *K9* a jsou nanášeny štětcí.

2.1.6.2 Použité technologie a materiály

2.1.6.2.1 Čištění

Reliéf: Mechanicky – jemné štětce, kartáčky a vatové tampony s demineralizovanou vodou.

Podstavec: Mechanicky – mikroabrazivní metoda pískování, přístrojem Miniblaster 1, abrazivum hnědý korun 220 F, tlak max. 3 bary.

2.1.6.2.2 Konsolidace

Reliéf: Akrylátová disperze *K9* o nízké koncentraci 0,5 % hmotnostního celku v pěti aplikacích.

Kovový hřeb: Akrylátová pryskyřice *Paraloid B72*

2.1.6.2.3 Odstranění dožilých spár a tmelů

Mechanicky – kamenické nářadí, pneumatické mikrodláto a mikrotužka.

2.1.6.2.4 Plastická retuš a spárování

Mínérální tmel s pojivy hydraulické vápno (NHL 3,5) a bílý portlandský cement 52,5 R. Plnivo, jemná směs písku mikromletý (*ST 2*) 0 – 0,090 a jemnozrnný písek (*ST 56*) 0,063 – 0,40 ze Střelče.

Poměry: Pojiva hydraulické vápno s bílým cementem 1:1.

Plniva *ST 2* s *ST 56* v poměru 2:1.

Pojivo v poměru s plnivem 1:3.

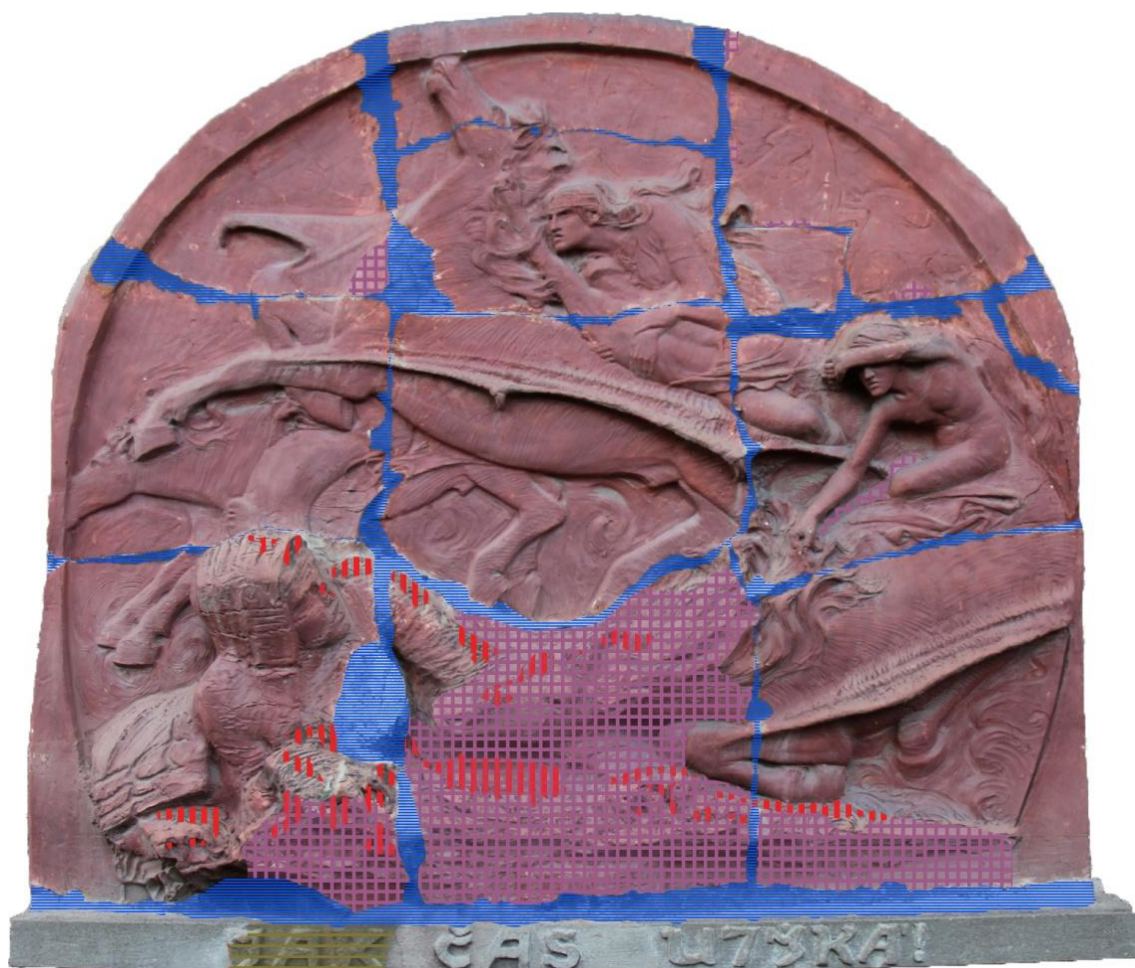
2.1.6.2.5 Barevná retuš

Akrylátová disperze *K9* o 5 % koncentraci. Světlostálé anorganické přírodní pigmenty od značky Kremmer.



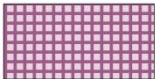

2.1.7 Doporučený režim

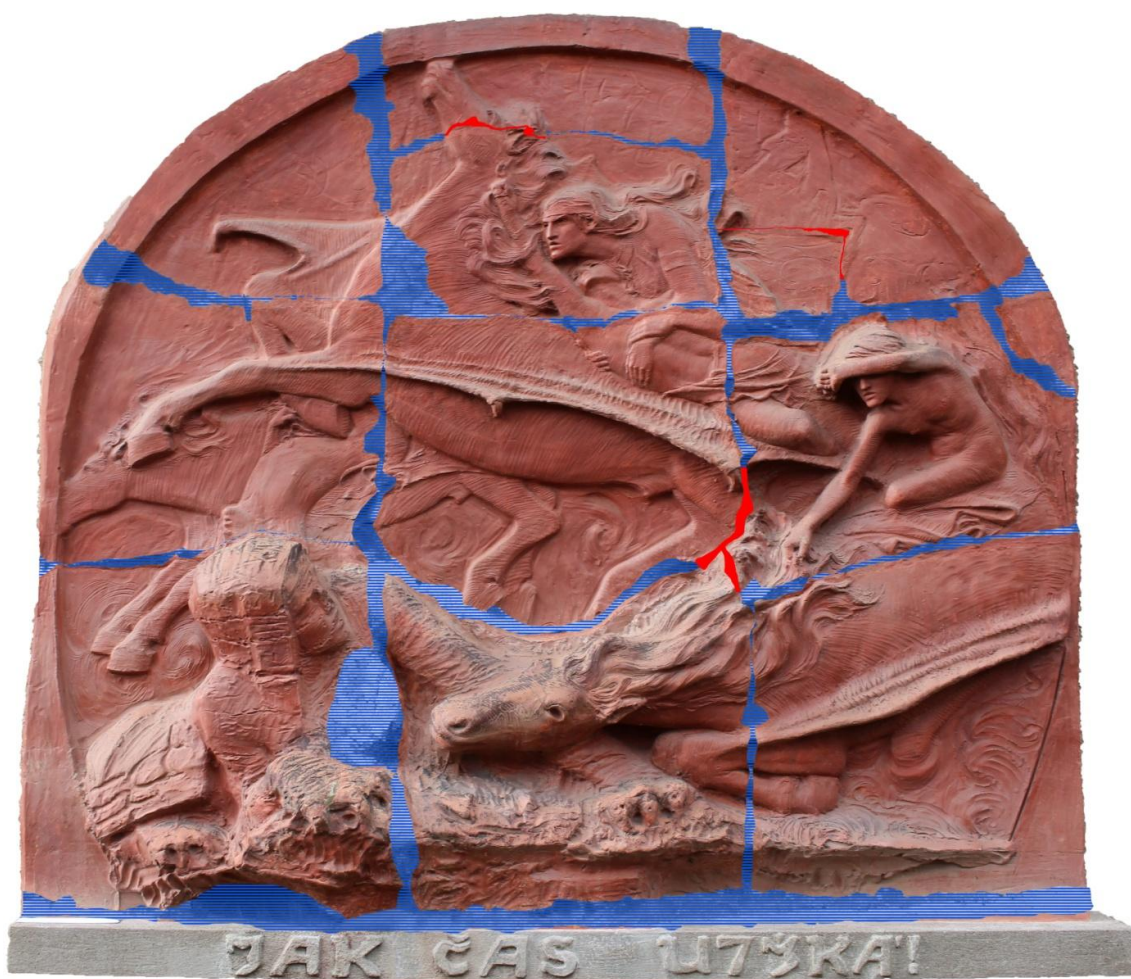
Pravidelná kontrola stárnutí a stavu díla po každých dvou až třech letech restaurátorem nebo jinou kompetentní osobou. Preventivní ochrana spočívá v kontrole střešní krytiny, aby nezačalo zatékat na dílo a sekání zeleně, aby nedošlo k osídlování biogenním napadením.

2.1.8 Grafická dokumentace

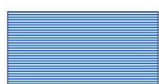


Obrázek 14: Grafický zakres stavu před restaurováním.

	Spáry a tmely
	Tmavý depozit
	Degradace barevnosti
	Krusta



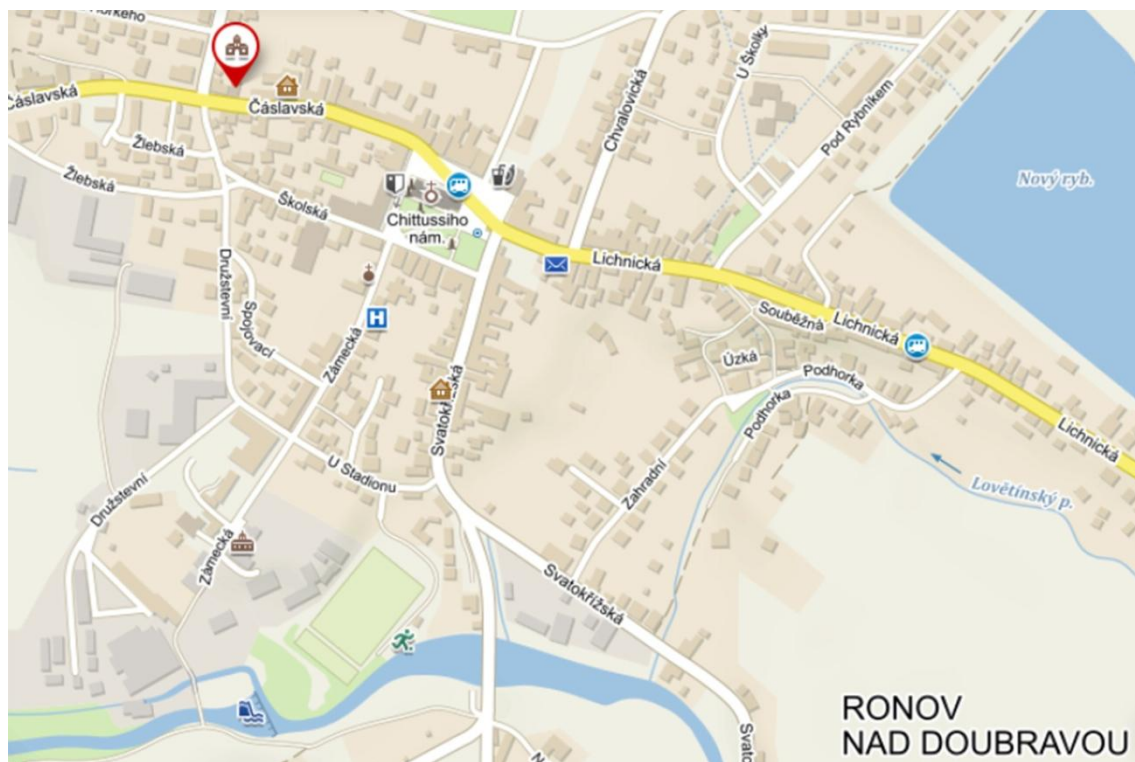
Obrázek 15: Grafický zákres stavu po restaurování.



Nové spáry a tmely



Původní spáry

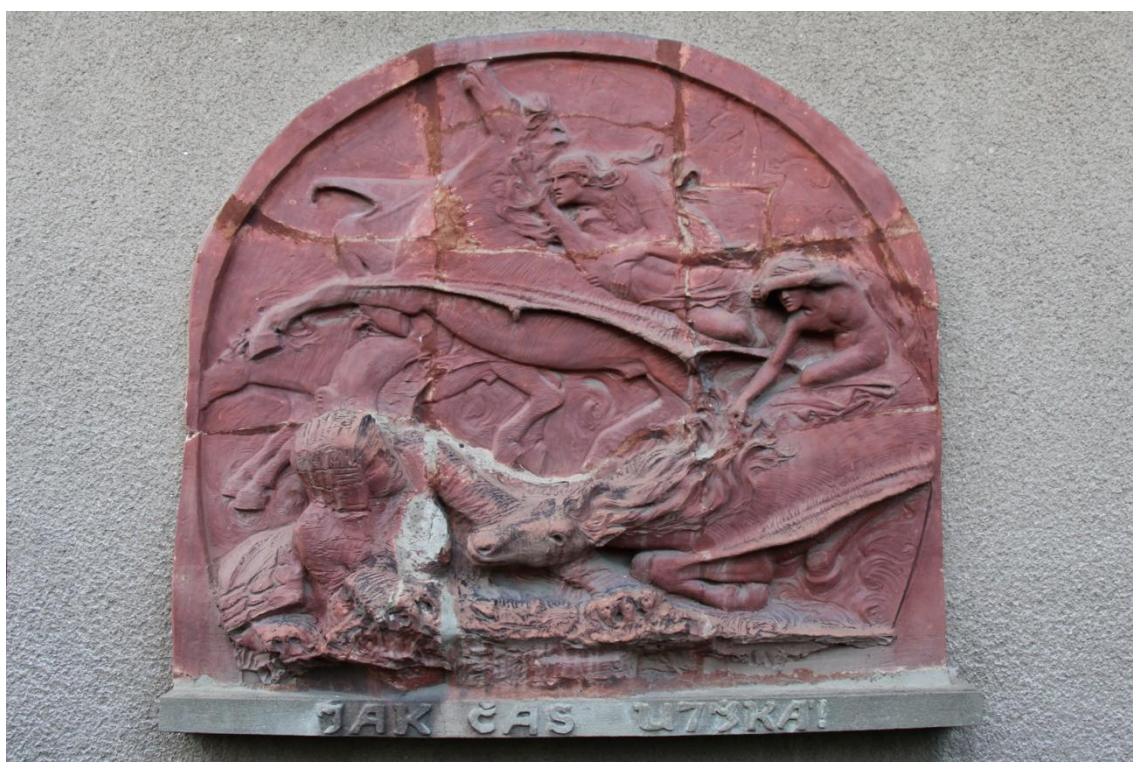


Obrázek 16: Upřesnění místa Nečasovy vily na mapě.

2.1.9 Fotografická dokumentace



Obrázek 17: Pohled na Nečasovu vilu s umístěním keramického reliéfu na fasádě.



Obrázek 18: Hlavní pohled, stav před restaurováním.



Obrázek 19: Boční pohled levý, stav před restaurováním.

Obrázek 20: Boční pohled pravý, stav před restaurováním.



Obrázek 21: Detail dožilého tmelu na prsou ležící figury, stav před restaurováním.



Obrázek 22: Detail znečištění povrchu s nevhodným tmelem a zbytkem glazury, stav před restaurováním.



Obrázek 23: Detail zachované povrchové úpravy s odbarvenou spárkou, stav před restaurováním.



Obrázek 24: Vymytá barevnost po stékání vody, stav před restaurováním.



Obrázek 25: Detail dožilé spáry, stav před restaurováním.



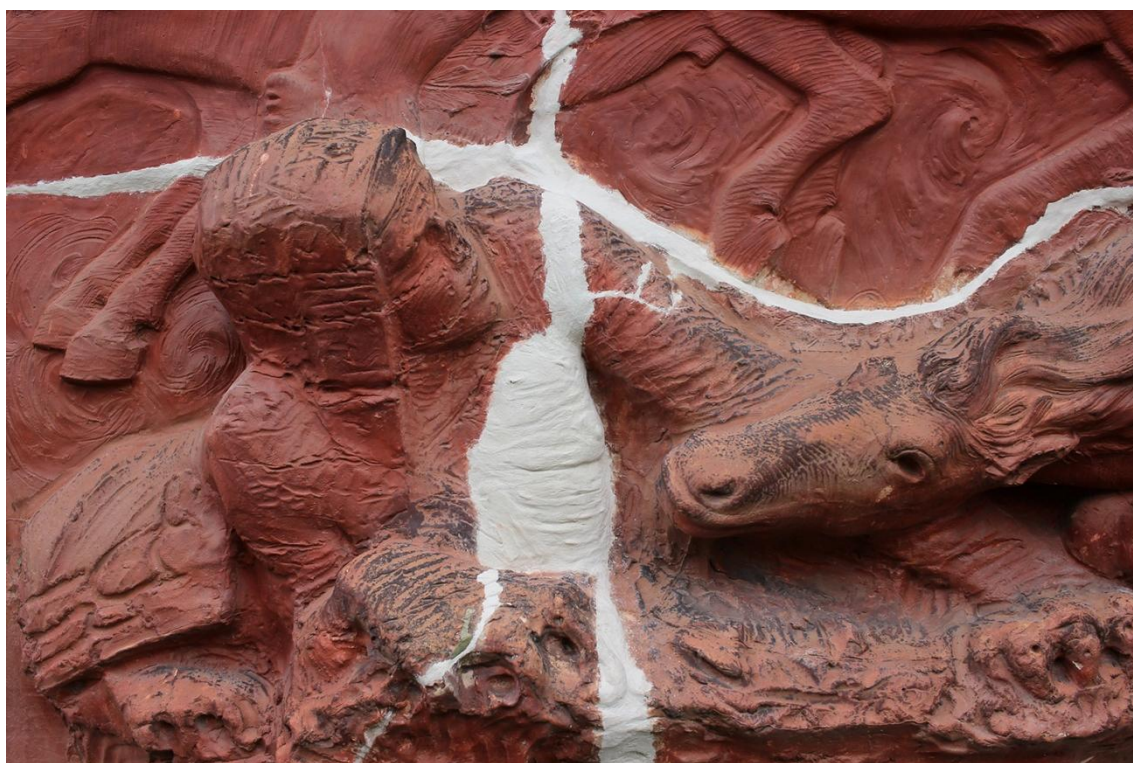
Obrázek 26: Hlavní pohled, stav po očištění a odstranění dožilých spár a tmelů.



Obrázek 27: Detail ležící figury, stav po očištění a odstranění dožilých spár a tmelů.



Obrázek 28: Hlavní pohled, stav po plastické retuši.



Obrázek 29: Detail ležící figury, stav po plastické retuši.



Obrázek 30: Hlavní pohled, stav po dokončení restaurátorských prací.



Obrázek 31: Detail ležící figury, stav po dokončení restaurátorských prací.



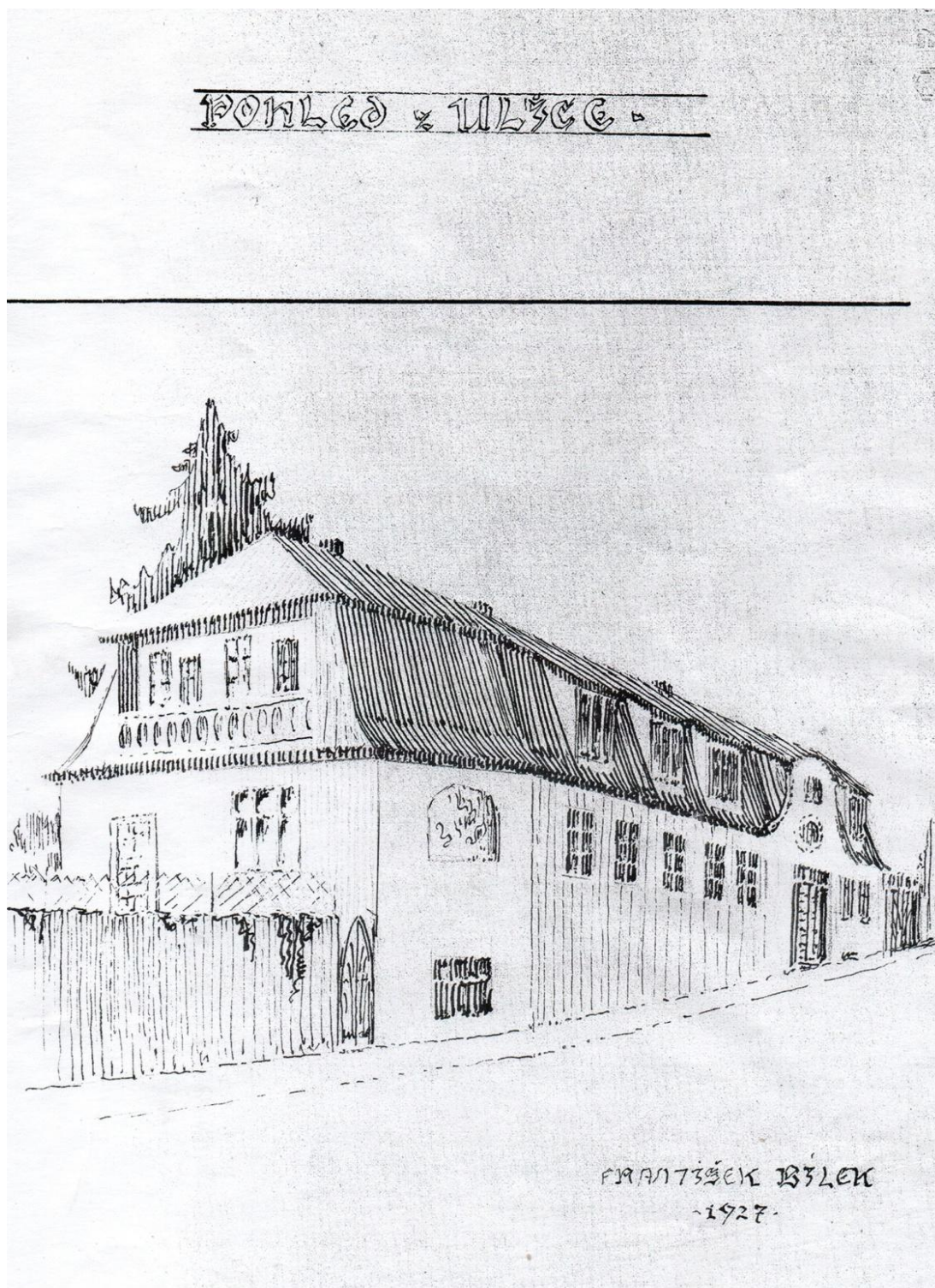
Obrázek 32: Fotografie z roku 1994, kde je reliéf v lepším stavu.¹³

¹³ SEJČEK, Zdeněk. *Bilkova vila v Ronově nad Doubravou*. Ronov nad Doubravou: Obecní úřad, 1994.



Obrázek 33: Reliéf "JAK ČAS UTÍKA!" na Ville Vallile z roku 1902.¹⁴

¹⁴ *VILLA VALLILA* [online]. In: . [cit. 2021-01-18]. Dostupné z: <https://www.vallila.cz/fotogalerie.html?galleryId=82&photoId=1608#GalleryAnchor>



Obrázek 34: Návrh přestavby domu č. p. 132 v Ronově nad Doubravou od Františka Bílka z roku 1927, kde mělo být původně umístěno restaurované dílo.¹⁵

¹⁵ Soukromý archiv Václava Suchého potomek Viléma Nečase,

2.1.10 Přílohy

2.1.10.1 Chemicko-technologický průzkum



Analýza vzorků z reliéfu od Františka Bílka na Nečasově vile v Ronově nad Doubravou




Místo: Ronov nad Doubravou

Objekt: Nečasova vila, reliéf od sochaře Františka Bílka

Zadání: Výstavba a složení barevných vrstev

Místa odběru vzorků:

Vzorek	Místo odběru a popis / zadání	Foto místa odběru
V1 (10199)	Levý spodní roh reliéfu Spárovací hmota a materiál střepu s povrchovou úpravou a zelenou glazurou	
V2 (10200)	Levá spodní část reliéfu – horizontální plocha Nečistoty s povrchovou úpravou a materiálem střepu	
V3 (10201)	Spodní část reliéfu – hrud' sfingy Tmel	
V4 (10202)	Levá část okraje reliéfu Tmel s povrchovou úpravou	

V5 (10203)	Pravá část okraje reliéfu Materiál střepeu s povrchovou úpravou	
V6 (10204)	Pravá spodní část reliéfu pod křídlem létajícího koně Nečistoty s povrchovou úpravou a materiálem střepeu	
V7 (10205)	Levá střední část reliéfu pod nohou létajícího koně Tmel s povrchovou úpravou	

Metody průzkumu:


- optická mikroskopie v dopadajícím světle (mikroskop OPTIPHOT2-POL, Nikon)
- rastrovací elektronová mikroskopie s energo-disperzní analýzou (elektronový mikroskop Tescan MIRA 3 s energo-disperzním analyzátozem Bruker)
- mikrochemické důkazové reakce na přítomnost přírodních organických pojiv

Popis metodiky analýz:



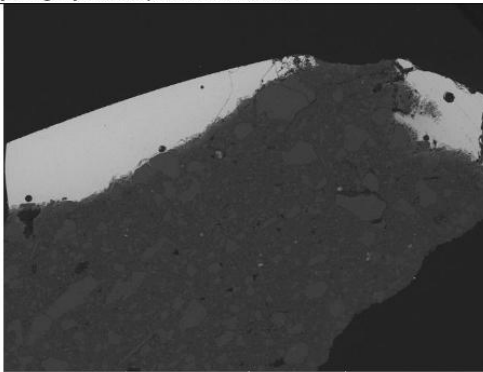
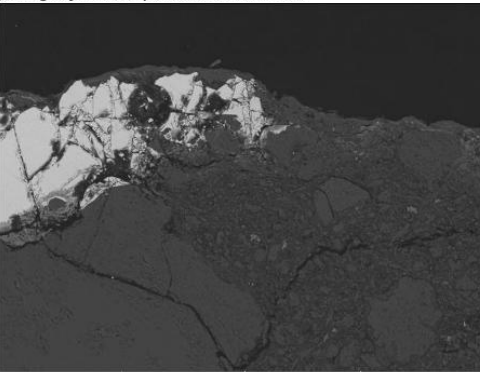
Z úlomků odebraného vzorku byly připraveny dva nábrusy. Pro zalití vzorků byla použita bezbarvá akrylátová pryskyřice Spofacryl. Příčné řezy (nábrusy) byly připraveny broušením a leštěním. Nábrusy byly zkoumány optickým mikroskopem v dopadajícím viditelném světle a po excitaci modrým i UV světlem. Následně byla provedena analýza barevných vrstev pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s energo-disperzní analýzou včetně zjištění prvkového složení v jednotlivých vrstvách a zrnech pigmentů.

Na vybraných úlomcích byla pomocí mikrochemických důkazových reakcí zjišťována přítomnost organických přírodních pojiv.

Výsledky analýzy:

<p>V1 (10199)</p>	<p>Levý spodní roh reliéfu Spárovací hmota a materiál střepu s povrchovou úpravou a zelenou glazurou.</p>	
-----------------------	---	---

Nábrus A

	
<p><i>Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 100x</i></p>	<p><i>Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 200x</i></p>
	
<p><i>Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů</i></p>	<p><i>Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů</i></p>

Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
2	Tenký nepravidelný červený nátěr (místy překrývá i zelenou glazuru) – obsahuje červený okr
1	Fragmenty zelené transparentní vrstvy – zelená olovnatá glazura s příměsí dalších prvků (viz Tab. 2. níže)
0	Světlý, slabě narůžovělý keramický materiál – pórovitá až polohutná jemná keramika, tvořená především hlinito-křemičitými sloučeninami (systém $Al_2O_3 - SiO_2$), pórovitá, částečně slinutá struktura, na pálení byl použitý pravděpodobně kaolinitický jíl s nízkým obsahem příměsí (viz Tab. 1. níže). Jako ostřívo byl použitý velmi jemnozrný, čistý křemenný písek s velikostí zrn do 0,2 mm; průměrná velikost zrn ostříva 0,02 – 0,1 mm.

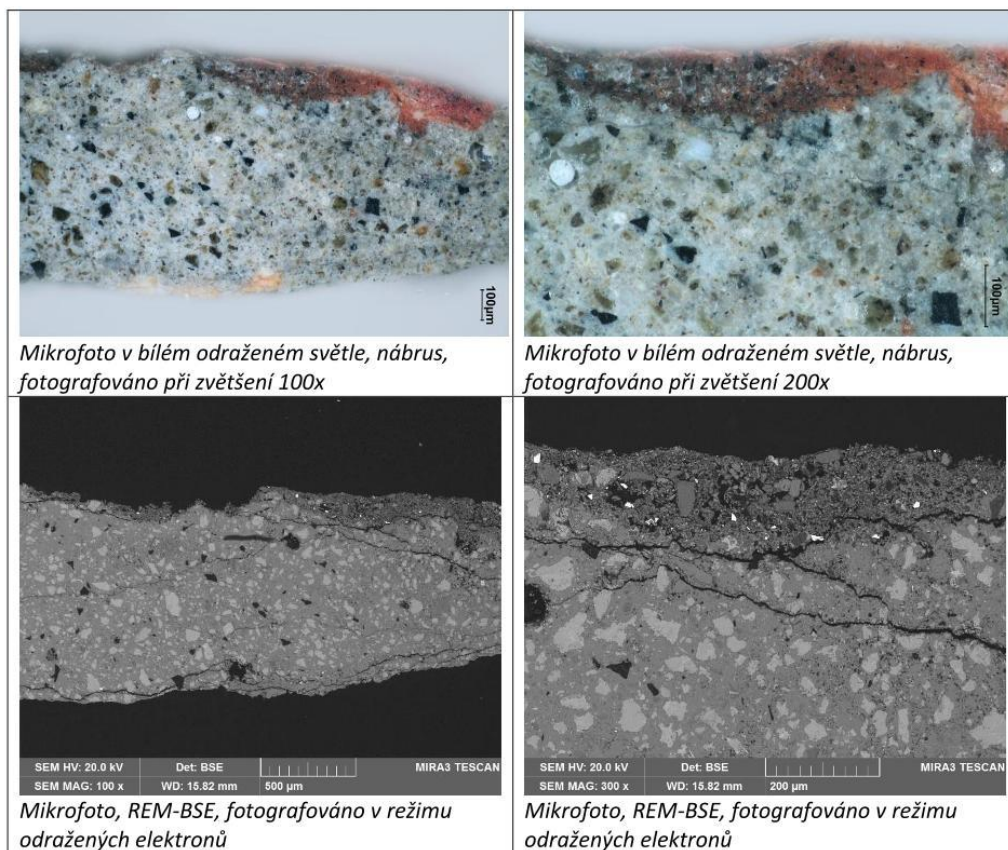
Tab. 1. Složení matrix keramického střepu v propočtu na oxidy.

Složka	Obsah [% hm.]
SiO ₂	55,8
Al ₂ O ₃	37,3
K ₂ O	2,0
Na ₂ O	0,2
CaO	0,9
MgO	0,9
TiO ₂	1,3
FeO	1,6

Tab. 2. Složení zelené glazury v propočtu na oxidy.


Složka	Obsah [% hm.]
SiO ₂	32,0
Al ₂ O ₃	6,6
PbO	55,7
CaO	0,2
MgO	0,4
K ₂ O	0,8
ZnO	0,8
FeO	1,2
CuO	1,5
TiO ₂	0,5
CdO	0,1
MnO	0,1

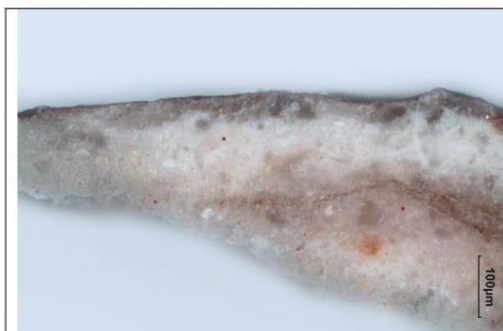
Nábrus B



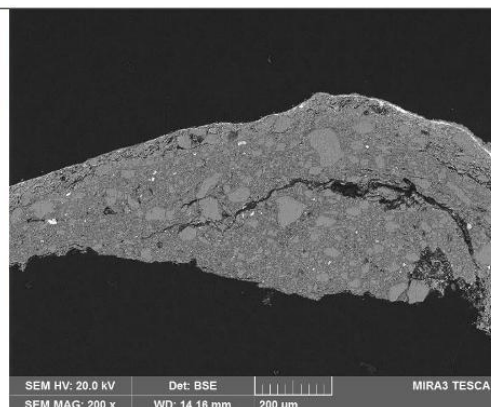
Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
1	Červený nátěr – obsahuje červený okr *
0	Šedý jemnozrnný tmel – obsahuje šedý portlandský cement bez přídavku kameniva

* ve vrstvě nebylo možné identifikovat typ použitého pojiva – mikrochemické důkazové reakce, FTIR

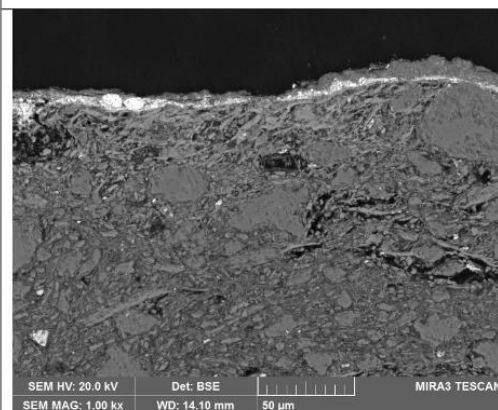
V2 (10200)	Levá spodní část reliéfu – horizontální plocha Nečistoty s povrchovou úpravou a materiálem střepu.	
---------------	---	---



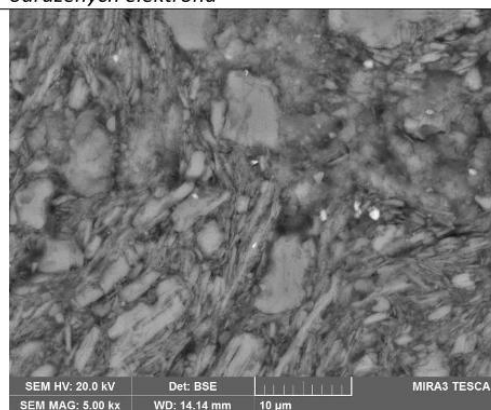
Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 200x



Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů




Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů

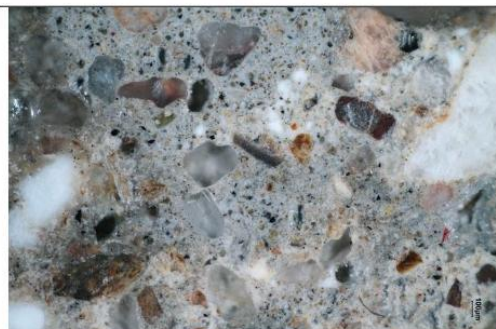


Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů, matrix keramického střepu

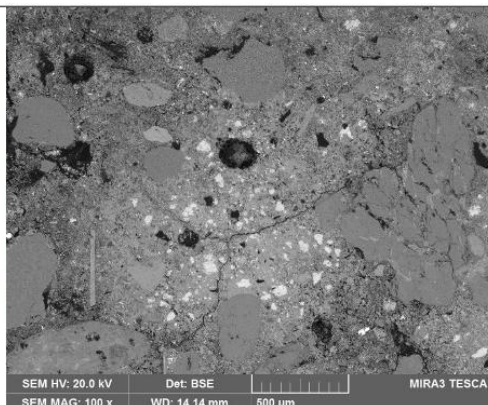
Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
-	Tenká vrstva nečistot obsahující kromě prachových částic i síran vápenatý
1	Červený nátěr (nanesený ve dvou vrstvách) – obsahuje červený okr *
0	Světlý, slabě narůžovělý keramický materiál – pórovitá až polohutná jemná keramika, tvořená především hlinito-křemičitými sloučeninami (systém $Al_2O_3 - SiO_2$), pórovitá, částečně slinutá struktura, na pálení byl použitý pravděpodobně kaolinitický jíl s nízkým obsahem příměsí. Jako ostřívo byl použitý velmi jemnozrný, čistý křemenný písek s velikostí zrn do 0,2 mm; průměrná velikost zrn ostříva 0,02 – 0,1 mm.

* ve vrstvě nebylo možné identifikovat typ použitého pojiva – mikrochemické důkazové reakce, FTIR

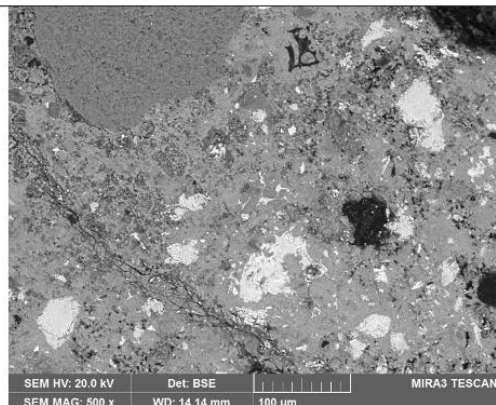
V3 (10201)	Spodní část reliéfu – hrudř sfingy Tmel	
---------------	--	---



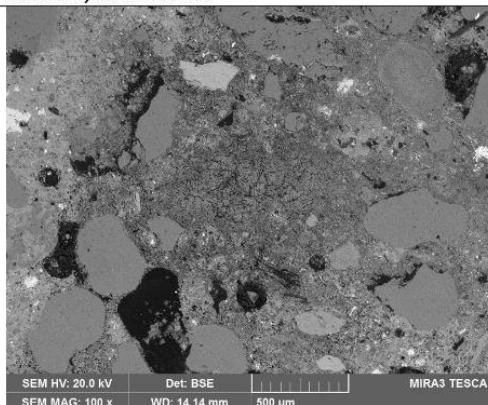
Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 50x



Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů




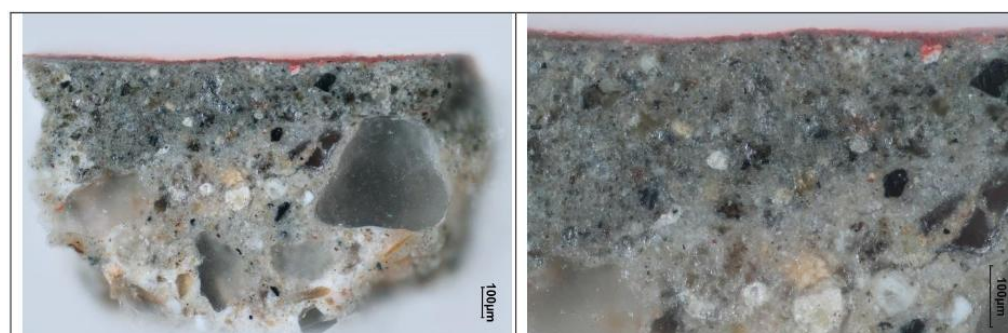
Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů, matrix s početnými fragmenty slínekových částic



Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů, detail s částicí bílého vzdušného vápna (uprostřed obrázku)

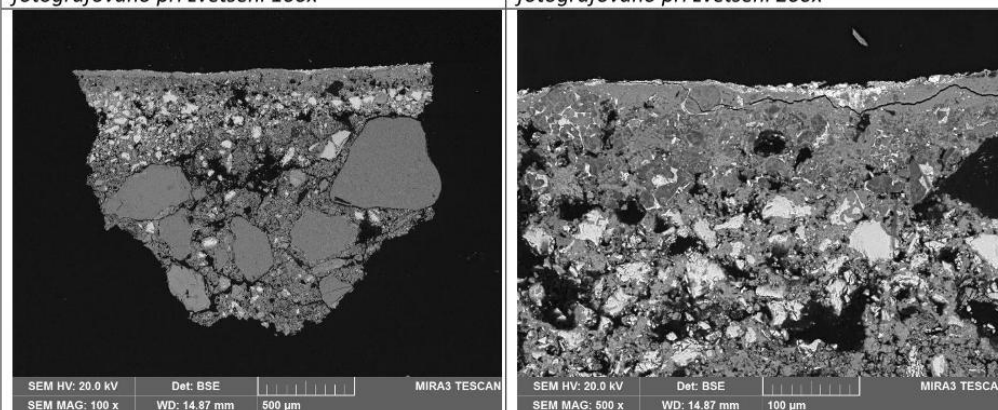
Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
0	Šedý tmel střední zrnitosti – hlavním pojivem je šedý portlandský cement (podle složení a struktury početných fragmentů slínekových částic), obsahuje příměs bílého vzdušného vápna (v matrix byly nalezeny drobné nerozmíchané částice bílého vzdušného vápna), jako kamenivo byl použitý písek zrnitosti do 1 mm, je tvořený především zrny křemene a dalšími silikátovými částicemi

V4 (10202)	Levá část okraje reliéfu Tmel s povrchovou úpravou	
---------------	---	---



Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 100x

Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 200x



Mikrofoto po excitaci modrým světlem, nábrus, fotografováno při zvětšení 200x

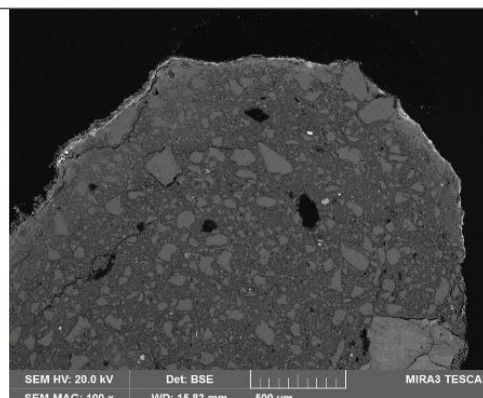
Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů

Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
1	Červený nátěr – obsahuje červený okr *
0 B	Horní vrstva tmelu - šedý jemnozrnný tmel; obsahuje šedý portlandský cement bez přídavku kameniva
0 A	Spodní vrstva tmelu - šedý tmel střední zrnitosti; hlavním pojivem je šedý portlandský cement (podle složení a struktury početných fragmentů slínkových částic), obsahuje příměs bílého vzdušného vápna (v matrix byly nalezeny drobné nerozmíchané částice bílého vzdušného vápna), jako kamenivo byl použitý písek zrnitosti do 1 mm, je tvořený především zrny křemene a dalšími silikátovými částicemi

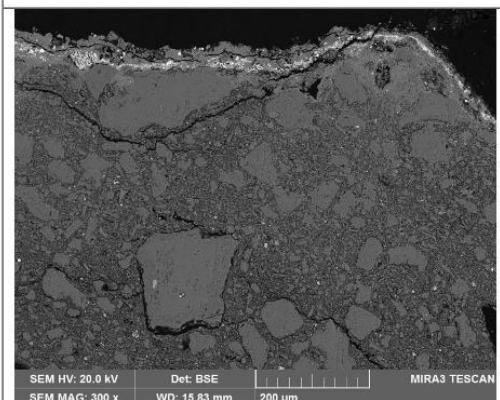
V5 (10203)	Pravá část okraje reliéfu Materiál střepu s povrchovou úpravou	
---------------	---	---



Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 200x



Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů


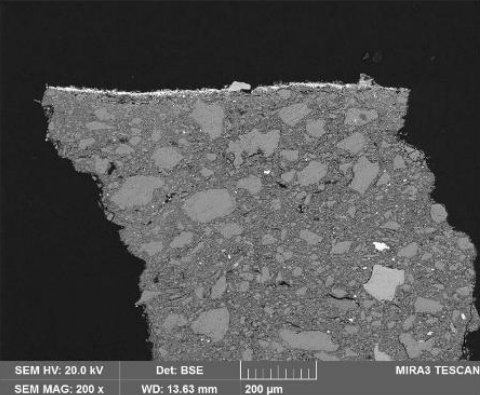


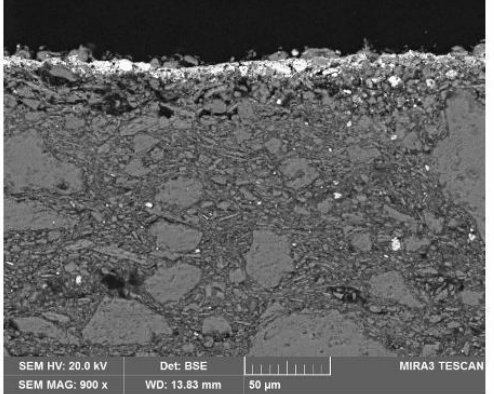
Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů

Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
1	Červený nátěr (nanesený ve dvou vrstvách) – obsahuje červený okr *
0	Světlý, slabě narůžovělý keramický materiál – pórovitá až polohutná jemná keramika, tvořená především hlinito-křemičitými sloučeninami (systém $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), pórovitá, částečně slinutá struktura, na pálení byl použitý pravděpodobně kaolinitický jíł s nízkým obsahem příměsí . Jako ostřivo byl použitý velmi jemnozrnňý, čistý křemenný písek s velikostí zrn do 0,2 mm; průměrná velikost zrn ostřiva 0,02 – 0,1 mm.


* ve vrstvě nebylo možné identifikovat typ použitého pojiva – mikrochemické důkazové reakce, FTIR

V6 (10204)	Pravá spodní část reliéfu pod křídlem létajícího koně Nečistoty s povrchovou úpravou a materiálem střepu	
---------------	---	---

	
<i>Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 200x</i>	<i>Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů</i>

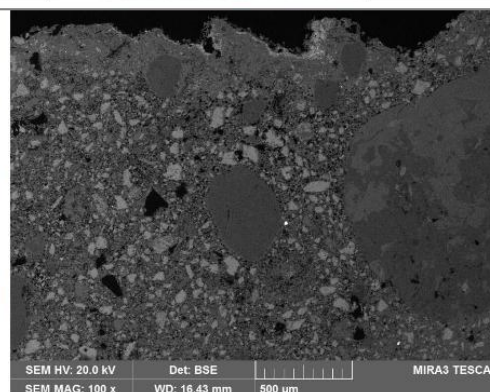
	
<i>Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů</i>	

Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
-	Tenká vrstva nečistot obsahující kromě prachových částic i síran vápenatý
1	Červený nátěr – obsahuje červený okr
0	Světlý, slabě narůžovělý keramický materiál – pórovitá až polohutná jemná keramika, tvořená především hlinito-křemičitými sloučeninami (systém $Al_2O_3 - SiO_2$), pórovitá, částečně slinutá struktura, na pálení byl použitý pravděpodobně kaolinitický jíl s nízkým obsahem příměsí. Jako ostřívo byl použitý velmi jemnozrnný, čistý křemenný písek s velikostí zrn do 0,2 mm; průměrná velikost zrn ostříva 0,02 – 0,1 mm.

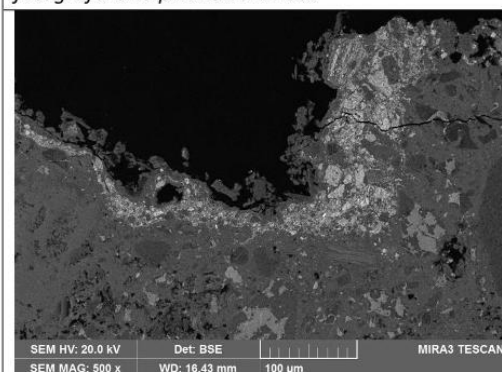
V7 (10205)	Levá střední část reliéfu pod nohou létajícího koně Tmel s povrchovou úpravou	
---------------	--	---



Mikrofoto v bílém odraženém světle, nábrus, fotografováno při zvětšení 100x



Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů



Mikrofoto, REM-BSE, fotografováno v režimu odražených elektronů

Číslo vrstvy	Popis a složení vrstvy
-	Tenká vrstva nečistot obsahující kromě prachových částic i síran vápenatý
1	Červený nátěr – obsahuje červený okr
0 B	Tenká horní vrstva tmelu - šedý jemnozrný tmel; obsahuje šedý portlandský cement bez přísady kameniva
0 A	Spodní vrstva tmelu - šedý tmel střední zrnitosti; hlavním pojivem je šedý portlandský cement, jako kamenivo byl použitý písek zrnitosti do 1 mm, je tvořený především zrny křemene a dalšími silikátovými částicemi

Shrnutí výsledků analýz:

Reliéf je zhotovený z velmi světlého, slabě narůžovělého keramického materiálu tvořeného především hlinito-křemičitými sloučeninami (systém $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$). Jako keramická surovina byl použitý pravděpodobně kaolinitický jíl s přidáním jemnozrného ostřiva (čistý křemenný písek s velikostí zrn do 0,2 mm). Na povrchu keramiky je červený nátěr pigmentovaný červeným okrem. Lokálně je na nátěru tmavá tenká vrstvička nečistot. Pod nátěrem nebyly na povrchu keramiky nalezeny žádné fragmenty nečistot a lze proto předpokládat, že nátěr byl na reliéf nanesen velmi brzo po jeho osazení v exteriéru. Stejný typ nátěru překrývá i zatmelená místa. Hlavním pojivem tmelů je portlandský cement.

Ing. Karol Bayer
Katedra chemické technologie
Fakulta restaurování
Univerzita Pardubice

Litomyšl, 21. 11. 2020

3 TEORTICKÁ ČÁST

3.1 Úvod

Teoretická část práce je zaměřená na jednu ze současných možností omezení mikrobiologického osídlení povrchu objektů z kamene. Z tohoto důvodu je v úvodní části práce obecně popsána problematika tzv. zelenání povrchu kamene vlivem různých mikroorganismů především mechů, řas a lišejníků.

Dále se práce zabývá základními principy a funkcí fotokatalytických nátěrových systémů pro zvýšení odolnosti vůči znečištění a mikrobiologickému osídlení. Tyto systémy využívají metodu fotokatalytického jevu, který je podstatou samočisticího efektu. Součástí charakteristiky je také objasnění principu a účinků fotokatalýzy, samostatně také její použitelnost v restaurátorské praxi.

V současnosti jsou nejvíce používané a prozkoumané fotokatalytické nátěry v pojivových systémech na bázi solů SiO_2 . Možnosti úpravy vlastností vápenných nátěrů, resp. nátěrů na bázi hydroxidu vápenatého pomocí fotokatalytických přísad nebyly doposud detailněji prozkoumány. To je jeden z hlavních důvodů zaměření této části diplomové práce a testování vápenných nátěrových systému modifikovaných fotokatalytickými materiály. "

Cílem práce bylo systematicky odzkoušet možnosti zmíněné modifikace a ověřit její účinnost, včetně případných negativních vlivů na vápenné nátěrové systémy.

3.2 Mikrobiologické osídlení

Mikroorganismy jsou zejména v exteriérových podmínkách schopné kolonizovat povrchy různých hornin používaných v sochařské tvorbě nebo na stavebních památkách. Obecně se schopnost podkladu, resp. jeho tendence k osídlení živými organismy označuje bioreceptivita. Je ovlivněná celou řadou vlastností hornin, jako jsou fyzikální vlastnosti (zejména nasákavost, pórovitost a retence vody, dále drsnost a barva povrchu) a chemické vlastnosti (složení, pH). Velkou roli hraje samozřejmě i prostředí, ve kterém se daný objekt nachází, především lokální klima (vlhkost, teplota, srážky, proudění vzduchu).

Podle současných znalostí nejdříve kolonizují povrch kamene jednoduché organismy jako bakterie, které jsou schopné na povrchu vytvářet tzv. biofilmy. Biofilmy tvořené bakteriemi mohou také sloužit jako substrát pro ulpívání nečistot a tím urychlovat znečištění povrchu kamene. Biofilmy přispívají i k fixování nečistot na povrchu hornin, nebo i jiných materiálů. Za příznivých podmínek osídluje povrch kamene následně houby, sinice anebo řasy, nebo i lišejníky, mechy případně vyšší rostliny.

Jak již bylo zmíněno výše, osídlení mikroorganismy je silně ovlivněno podmínkami prostředí, které se dělí na abiotické faktory (teplota, záření, pH, nutriety, přítomnost vody a kyslíku) a biotické faktory (vztahy mezi populacemi organismů, pozitivní/negativní). Mezi zásadní živiny pro kultivaci se řadí kyslík, uhlík, dusík, fosfor, vitamíny, růstové faktory a stopové prvky. Ekosystém organismů lze rozdělit podle zdroje uhlíku (bakterie autotrofní a heterotrofní), zdroje energií (bakterie fototrofní a chemotrofní) a s tím souvisí substrát donoru elektronů (bakterie litotrofní a organotrofní).¹⁶

Osídlení povrchu kamene živými organismy se může projevit změnou barvy v důsledku kumulace částic prachu, sazí, nebo jiných nečistot a také v důsledku vlastní barvy živého organismu. Typickým příkladem je osídlení povrchu kamene zelenými řasami. Kromě změny barvy může mikrobiologické osídlení ovlivňovat erozi povrchu kamene. Příčinou mohou být chemické vlivy (rozpuštění součástí substrátu látkami produkovanými mikroorganismy) nebo i fyzikální (např. zvýšení retence vody).

3.3 Současné možnosti omezení mikrobiologického osídlení

Mikrobiologickému osídlení povrchu je možné předcházet pomocí preventivních opatření nebo mikroorganismy z povrchu odstraňovat. Ve spojitosti s antimikrobiálními opatřeními se můžeme setkat s pojmy odstranit, usmrtit, sterilizovat a dezinfikovat, které zajišťují kontrolu růstů mikroorganismu. Hlavními principy antimikrobiálních opatření jsou fyzikální jevy (např. horký vzduch, mráz, plamen, pára, UV záření, ionizující záření, vysoký tlak, osmotický tlak) a působení

¹⁶ ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Mikroorganismy a jejich prostředí* [online]. Praha: VŠCHT, 2021 [cit. 2022-03-06]. Dostupné z: <https://tvp.vscht.cz/files/uzel/0018867/0016~~MzCN983MLsrPL0pPzMsszq1UKFMoKMovLilKTckEAA.pdf?redirected>

specifických chemických látek (alkoholy – etanol, deriváty fenolu, halogeny – I₂, Cl₂, IPA, těžké kovy – měď (Cu), zlato (Au), stříbro (Ag), rtuť (Hg) a jejich sloučeniny, reaktivní formy kyslíku (ROS), čpavek (NH₃) surfaktanty, aldehydy).¹⁷

Antimikrobiální opatření lze rozdělit na několik podskupin:

- **antimikrobní** – působící proti mikroorganismům
- **antibakteriální** – působící proti bakteriím
- **antifungální** – působící proti houbám
- **antivirotické** – působící proti virům¹⁸

V památkové péči potažmo v restaurátorské praxi se v současnosti setkáváme s různými typy antimikrobiálních opatření. Většina známých metod je zaměřena na odstranění biologického osídlení, slouží především k zahubení mikroorganismů a nemá obvykle dlouhodobou účinnost. Od krátkodobých opatření se odlišují fotokatalytické systémy, které chrání anorganické materiály preventivně a dlouhodobě až po dobu několika let. Princip ochrany před mikrobiologickým osídlením pomocí fotokatalytických systémů spočívá ve fotokatalýzou indukovaném rozkladu organických sloučenin a tedy i mikroorganismů, mezi které se řadí viry, bakterie, mikroskopické houby, mechorosty, řasy, lišejníky a další.

3.4 Fotokatalýza

3.4.1 Moderní historie fotokatalýzy

Fotokatalytický jev poprvé popsal v roce 1967 v rámci postgraduálního studia Akira Fujishima pod vedením profesora Kenichi Hondy. Na objevu samočisticích vlastností oxidu titaničitého se pak podílela skupina vědců v čele s profesorem Fujishimou, Dr. Hashimotou a Dr. Watanabem. Tento objev poskytl další zajímavé možnosti využití fotokatalýzy v keramickém, sklářském a dalších průmyslových odvětvích. S používáním nanomateriálů s fotokatalytickou aktivitou se ve stavebnictví začalo experimentovat už na konci minulého století a v posledních letech se začínají

¹⁷ PETRŽÍLKOVÁ, Michaela. *Vliv aditivace na fotokatalytické a antimikrobiální vlastnosti nanočásticových suspenzí*. Liberec, 2020. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. Vedoucí práce Pavel Kejzlar. [cit. 2021-01-11]. Dostupné z: DSpace TUL, <https://dspace.tul.cz/>.

¹⁸ *Velký lékařský slovník* [online]. [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://lekarske.slovniky.cz/>

objevovat nátěry s fotokatalytickými vlastnostmi i na sochařských a umělecko-řemeslných dílech z anorganických materiálů. Od nového tisíciletí byla patentována celá řada ochranných fotokatalytických systémů, a to především v Japonsku. V České republice jsou první zkoušky fotokatalytických systémů spojeny se dvěma jmény, a to s Františkem Peterkou a Janem Procházkou, kteří čerpali informace ze zahraničí především z Japonska a USA.¹⁹

3.4.2 Princip fotokatalýzy

Slovo fotokatalýza se skládá ze dvou částí a to „foto“(světlo) a „katalýza“ (urychlovací proces chemické reakce). Fotokatalýza je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Fotokatalýza je heterogenní reakce (a patří mezi fotochemické reakce), která využívá polovodiče jako fotokatalyzátory v kombinaci s elektromagnetickým zářením s vhodnou vlnovou délkou.

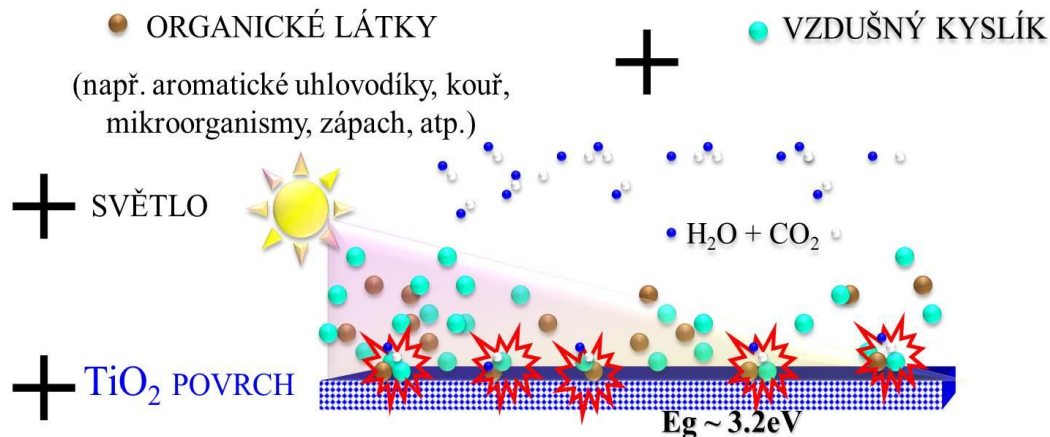
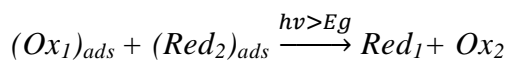
Celý proces je aktivován dlouhovlnným ultrafialovým zářením skupiny A, které je obsaženo v slunečním světle. Díky interakci fotokatalyzátoru s UVA zářením dojde ke vzniku vysoce reaktivních párů elektron/díra, které iniciují oxidačně-redukční (redoxní) reakci, při které dochází ke štěpení organických molekul a jejich přeměnu až na jednoduché a těkavé molekuly jako je voda, oxid uhličitý a případně minerální kyseliny.

Konečným produktem pak bývají běžné a stabilní sloučeniny. K takovým reakcím může docházet jak v pevných, tak i v kapalinách a plynných látkách. Mezi hlavní faktory ovlivňující fotokatalýzu patří: množství fotokatalyzátoru, vlnová délka zdroje záření, počáteční koncentrace, teplota, pH, kvantový výtěžek, světelný tok, tlak kyslíku, velikost částic a velikost povrchu částic.²⁰

¹⁹ FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Přel. Zdeněk DOŠKÁŘ a František PETERKA. Silikátový svaz, Praha, 2002. s. 7–8.

²⁰ MARTINÍK, Ondřej. *Selektivní fotokatalýza využívající oxidů kovů* [online]. Ostrava, 2013, Diplomová práce. Vysoká škola báňská, Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství. Vedoucí práce Hana Otoupalíková. [cit. 2022–03-09]. Dostupné z: DSpace VŠB-TUO, <https://dspace.vsb.cz/>

Celkově lze fotokatalyzované reakce zapsat takto:²¹



Obrázek 35: Schéma fotokatalýzy za pomoci aktivního polovodiče oxidu titaničitého.²²

3.4.3 Vhodné materiály s fotokatalytickou aktivitou

Pro fotokatalytickou aktivitu ochranných nátěrů je velmi důležitá samočisticí schopnost, která využívá polovodičových vlastností určitých materiálů, hlavně hojně využívaného oxidu titaničitého a elektronového deficitu na jeho povrchu. Výsledkem fotokatalytického efektu je oxidace a mineralizace organických, ale i některých anorganických nečistot, které ulpěly na povrchu nátěru.²³

Fotokatalytický jev u polovodičů je aktivován absorbovanou energií UVA spektra s maximem 400 nm vlnové délky, který vykazuje elektronový deficit s energií okolo 3 eV. Rozmezí pásové struktury polovodičů se může více či méně lišit. Například oxid zirkoničitý má energetický potenciál o 5 eV oproti tomu křemík vykazuje energii o 1,1 eV. Z doposud získaných poznatků se pro nátěrové systémy pro jejich vhodnou

²¹ CARP, O, C. L HUISMAN a A RELLER. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide* [online]. 2004, 32. [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001

²² FN NANO: *fotokat schema* [online]. [cit. 2022-03-02]. Dostupné z: <https://fn-nano.com/jak-to-funguje-2/fotokat-schema/>

²³ *Sborník XI. Konference Pigmenty a pojiva* [online]. Pardubice: CHEMAGAZÍN, 2018 [cit. 2021-09-23]. Dostupné z:

https://pigmentyapojiva.cz/content/wys_pages/docs/proceedings/KPP_CPB_2018_sb.pdf

aktivitu a cenovou dostupnost hodí oxid zinečnatý s potencionální energií 3,2 eV a především oxid titaničitý o energii 3 eV²⁴ nebo podle jiného zdroje 3,2 eV.²⁵ V chemických listech z roku 2002 je popsán rozdíl elektronvoltů oxidu titaničitého pocházející z rutilu 3,02 eV nebo anatasu 3,2 eV.²⁶

Mezi další nanofotokatalyzátory, které se používají v různých odvětvích průmyslů lze zařadit sulfid kademnatý (CdS), který je také jedním z materiálů používaných pro solární články. Využívá se i v elektronice, fotonice a také má široké uplatnění v oblasti medicíny. Nano-oxid wolframový se používá k pohlcení různých škodlivých látek (aceton, acetaldehyd atd.). Sulfid cíničitý (SnS) je důležitým polovodičem v solárních člancích a fotovoltaických zařízeních.²⁷ Většina fotokatalyzátorů se dá dopovat pro ně vhodnými kovy či nekovy, jako jsou například kovy (Cu, Fe, Cr, Ag, Au, Co, Mn, Mo, Ru, Nb, Sn, Pt, Pd,...), nekovy (C, S, P, N, B, F...)²⁸ Dále se polovodiče používají k filtraci vody, čištění vzduchu a případně v jiných oblastech.

²⁴ FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Přel. Zdeněk DOŠKÁŘ a František PETERKA. Silikátový svaz, 2002. s. 88. - 89.

²⁵ *Sborník XI. Konference Pigmenty a pojiva* [online]. Pardubice: CHEMAGAZÍN, 2018 [cit. 2021-09-23]. Dostupné z:

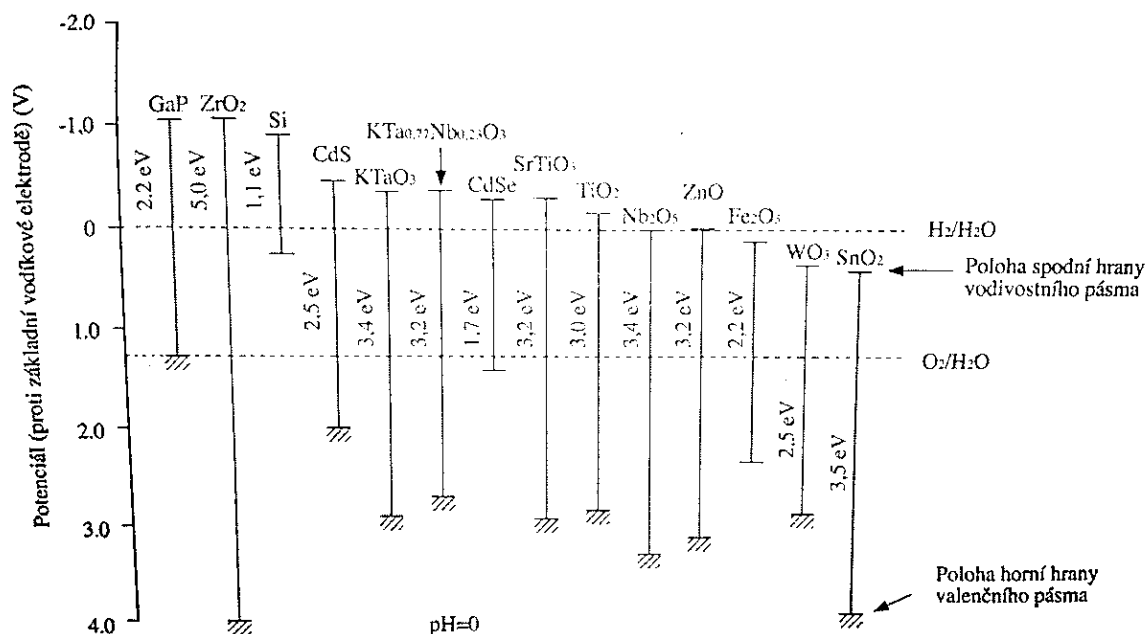
https://pigmentyapojiva.cz/content/wys_pages/docs/proceedings/KPP_CPB_2018_sb.pdf

²⁶ BEZDĚKOVÁ, Kamila a Michal VESELÝ. *Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich foto-katalytické degradace* [online]. 2002 [cit. 2021-03-02]. Chemické listy, 96(10).

Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2293/2293>

²⁷ BORA, L. V. a R. K. MEWADA. *Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews [online]. 2017, 76. [cit. 2020-08-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2017.01.130

²⁸ WANG, X., K. MAEDA, A. THOMAS, *A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light*. Nature Materials [online]. 2009, 8(1), [cit. 2020-08-02]. Dostupné z: doi:10.1038/NMAT2317



Obrázek 36: Diagram s energetickou hodnotou a polohou pásem (horní část valenčního pásma a spodní část vodivostního pásma) s několika polovodiči.²⁹

3.4.3.1 Materiály s fotokatalytickou aktivitou ve vápenných pojivech

Téma vápenných pojiv s příměsí fotoaktivních materiálů není nijak zvlášť probádané a odborná literatura se o něm skoro nezmiňuje. Jednou z publikovaných prací je odborný článek, který vznikl v Mexiku v roce 2013 s názvem *Antifungální nátěry na bázi Ca(OH)₂ ve směsi s nanomateriály ZnO/TiO₂ pro ochranu vápencových památek*. Pojednává o ochraně vápenců nátěrem na bázi Ca(OH)₂ proti biologickému osídlení bakteriemi, které se v přírodě často vyskytují. Nátěry s přidavkem nanomateriálů vykazovaly antifungální aktivitu. Systém na bázi oxidu zinečnatého měl antifungální vlastnosti a byl účinný jak ve tmě, tak při osvětlení. Oproti tomu systém na bázi oxidu titaničitého vykazoval antifungální aktivitu pouze za podmínek fotoperiody. Jako referenční vzorky byly vytvořeny nátěry obsahující pouze Ca(OH)₂, které byly snadno kolonizované bakteriemi, které byly inokulovány na povrch materiálů. Obsah oxidů byl ve vápenné suspenzi 10 a 30 %.³⁰

²⁹ FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Přel. Zdeněk DOŠKÁŘ a František PETERKA. Silikátový svaz, 2002. s. 89.

³⁰ GÓMEZ-ORTÍZ, Nikte, Susana DE LA ROSA-GARCÍA, William GONZÁLEZ-GÓMEZ, Montserrat SORIA-CASTRO, Patricia QUINTANA, Gerko OSKAM a Benjamin ORTEGA-MORALES. *Antifungal Coatings Based on Ca(OH)₂ Mixed with ZnO/TiO₂ Nanomaterials for Protection of Limestone Monuments*. *ACS Publications* [online]. 5(5), [cit. 2022–01–29]. Dostupné z: doi:10.1021/am302783h

3.4.4 Produkty s fotokatalytickými vlastnostmi dostupné v ČR

V České republice je v současnosti nabízeno několik komerčně vyráběných nátěrových systémů s fotokatalytickými, a tedy i samočisticími vlastnostmi.

Některé z nich by bylo možné využít i v oblasti ochrany sochařských děl z kamene. Proto jsou v dané kapitole představeny a popsány zejména produkty, které po aplikaci nezpůsobují barevné změny podkladu (kamene).

Nátěrové systémy s fotokatalytickými vlastnostmi se používají jak v exteriéru, tak v interiéru. Tyto nátěrové systémy se už běžně aplikují na stěnách v lékařských ordinacích, školách a dalších společenských prostorech. V exteriéru se používají především na fasádách, nebo dílech z kamene jako jsou sochy, pomníky atd. Ve většině případů je hlavním fotokatalytickým materiálem nano-oxid titaničitý, který je dispergován v kapalném pojivovém systému. Tyto produkty je možné z důvodu jejich nízké viskozity nanášet nástřikem a lze tak docílit tenké transparentní vrstvy oxidu titaničitého na povrchu objektu.

Jedním z prvních českých produktů tohoto typu je nátěrový systém *Balclean*, který byl vyvinutý ve spolupráci Technické Univerzity v Liberci s Akademií věd České republiky a firmou BARVY A LAKY TELURIA, s.r.o.³¹ Dále jsou dostupné produkty řady FN-NANO od stejnojmenné společnosti FN-NANO s.r.o. Tato firma nabízí kromě krycích nebo částečně krycích nátěrů i transparentní fotokatalytický nátěr s označením *FN NANO® Transparent*. Ostatní nátěry od této firmy mají menší nebo větší krycí schopnost, jelikož oxid titaničitý se v nich používá i jako bílý pigment.³² Na trhu v ČR nabízí své nátěry také společnost Smart Coatings s.r.o. která používá jako hlavní fotokatalytický materiál oxid zinečnatý. V sortimentu dané firmy jsou i transparentní nátěry na různé podkladové substráty pod názvem AlgaClean.³³

³¹ AMARTUVSHIN, Bulgantamir. *Vliv aditivace tenkých vrstev na bázi SiO₂/TiO₂ nanočásticemi na jejich fotokatalytickou a antimikrobiální účinnost* [online]. Liberec, 2019. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. Vedoucí práce Pavel Kejzlar. [cit. 2022–03-09]. Dostupné z: DSpace TUL, <https://dspace.tul.cz/>

³² *FN NANO: Druhy nátěrů* [online]. [cit. 2022–03-09]. Dostupné z: <https://fn-nano.com/druhy-nateru/>

³³ *AlgaClean: Transparentní nátěry* [online]. [cit. 2022–03-09]. Dostupné z: <https://www.algaclean.cz/fotokatalyticke-ochranne-natery/>

Mezi nejvýznamnější zahraniční výrobce fotokatalytických nátěrů se řadí japonská společnost Saga-KON Corporation, která má distributory po celém světě například v Americe společnost Green Millennium, která nabízí různé druhy fotokatalytických nátěrů s různým obsahem TiO_2 od 0,85 až 2,2 hm %.³⁴ Jeden z největších výrobců titanových surovin je Americká společnost TRONOX, která se zabývá i výrobou fotokatalytických nátěrů s různým pH. Společnost nabízí například produkty na vodní koloidní bázi (sol), které obsahují částice TiO_2 od 2 do 18 hm %. Tato firma nabízí také transparentní produkt *CristalACTiV™ PC-S12*, který obsahuje 2 % TiO_2 .³⁵

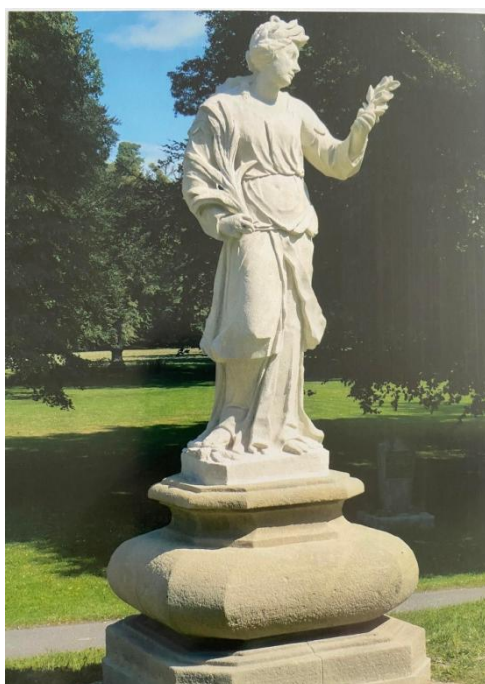
³⁴ *Green Millennium: The nature... The photocatalyst...* [online]. [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <http://www.greenmillennium.com/>

³⁵ *TRONOX* [online]. [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.tronox.com/products/ultrafine-and-specialty-titanium-dioxide/>

3.5 Příklady fotokatalytických systémů na kamenných objektech

Pro ilustraci aplikace komerčních fotokatalytických nátěrů na dílech z kamene byly vybrány příklady s nátěry na bázi TiO₂.

Název díla:	Socha Mírnosti (Mír, Pax)
Lokalizace:	zámecký park, Nádražní č. p. 1., Paskov
Datace:	konec 18. století
Autor:	neznámý
Materiál:	vápenec
Fotokatalytický systém:	<i>FN-nano</i>
Aplikovala:	Společnost Nano4people s.r.o.
Rok aplikace:	2018



Obrázek 37: Socha míru, stav po restaurování, z archivu ÚOP NPU v Ostravě, 2018.³⁶

Obrázek 38: Socha míru, stav po aplikaci systému FN-nano.³⁷

³⁶ GAJDA, Jakub. *Vápenková alegorická socha míru/pax na vícedílném oválném podstavci: V zámeckém parku v Paskově*. Ostrava, 2018. Restaurátorská zpráva.

³⁷ Nano4people: *Památky* [online]. [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.nano4people.cz/obnova-a-ochrana-pamatek>



Obrázek 39: Socha míru, stav léto 2022.³⁸

³⁸ Foto Jan Rašík

Název díla:	Pomník Jaroslava Vrchlického
Lokalizace:	zahrada Lobkovického paláce č. p. 347, Malá Strana, Vlašská, Praha 1.
Datace:	1956–1960
Autor:	Josef Wagner a Antonín Wagner
Materiál:	pískovec
Fotokatalytický systém:	<i>Balclean</i>
Aplikoval:	Mgr. akad. soch. David Janouch, restaurátor
Rok aplikace:	2018



Obrázek 40: Pomník J. V., stav při aplikaci *Balcleanu*, 2018.

Obrázek 41: Pomník J. V., stav po aplikaci *Balcleanu*, 2018.³⁹

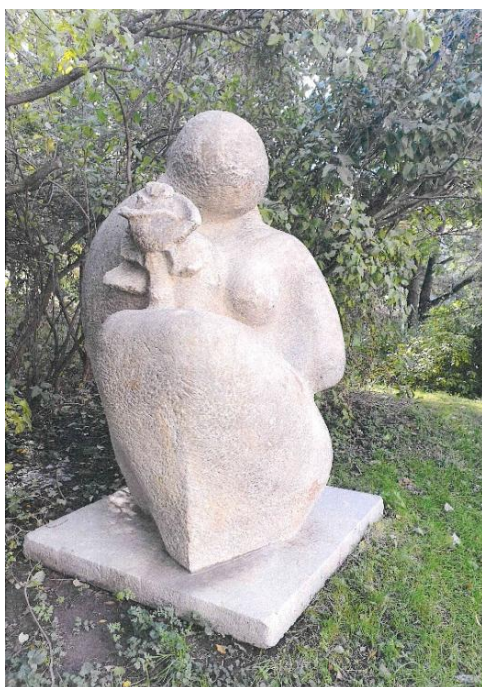
³⁹ *Barvy Laky: Šetrná a dlouhodobá ochrana kulturního dědictví nátěrovými systémy s fotoaktivní funkcí Balclean* [online]. 2018 [cit. 2022–02–24]. Dostupné z: <https://www.bal.cz/setrna-a-dlouhodob-a-ochrana-kulturniho-dedictvi-naterovymi-systemy-s-fotoaktivni-funkci-balclean/>



Obrázek 42: Pomník J. V., stav jaro 2022.⁴⁰

⁴⁰ Foto Stella Burkhardtová

Název díla:	Milenci
Lokalizace:	Záběhllice, V Korytech, Praha 10
Datace:	1977
Autor:	Kovařík Ladislav
Materiál:	pískovec
Fotokatalytický systém:	<i>Balclean</i>
Aplikoval:	Mgr. akad. soch. David Janouch, restaurátor
Rok aplikace:	2019



Obrázek 43: Sousoší Milenci, stav po aplikaci Balcleanu, 2019.⁴¹

Obrázek 44: Sousoší Milenci, stav léto 2022.⁴²

⁴¹ Fotoarchiv Galerie hlavního města Prahy.

⁴² Foto Stella Burkhardtová

3.6 Experimentální část

3.6.1 Úvod

Základní výběr materiálů pro přípravu vápenných systémů modifikovaných fotokatalytickými aditivami a metodika přípravy zkušebních tělísek s testováním byl proveden na základě výsledků rešerše literatury.

V první fázi byl ve spolupráci s Prof. Dr. Ing. Josefem Krýsou z Ústavu anorganické technologie Fakulty chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze proveden primární test fotokatalytické aktivity několika vápenných nátěrových systémů modifikovaných fotokatalytickými aditivami.

Na základě výsledků byla připravena série nátěrů na bázi hašeného vápna (vápenné mléko) a alkoholové nanosuspenze hydroxidu vápenatého (Calosil E-25). Srovnání a zkoušky jednotlivých nátěrů byly prováděny v laboratorních podmínkách a také na základě dlouhodobé expozice v exteriéru.

Exteriérový test umožnil posouzení chování vápenných nátěrových systémů modifikovaných fotokatalytickými aditivami povrchu kamenných objektů v reálných podmínkách.

Vzorky byly ponechány na speciálním stojanu po dobu jednoho roku, v průběhu kterého byly po celou dobu sledovány a zjišťovány vybrané vlastnosti nátěrů (barevnost, nasákavost, fotokatalytická aktivita).

3.6.2 Použité materiály a přístroje

Veškeré experimenty kromě určení fotokatalytické aktivity byly prováděny v laboratoři Katedry chemické technologie a v Ateliéru restaurování kamene na Fakultě Restaurování v Litomyšli.

3.6.2.1 Použité materiály

AEROXIDE TiO₂ P25 (Evonik) – práškový TiO₂, měrný povrch: 35–65 m²/g

Balclean (Barvy a laky Teluria)

FN NANO® BioMax (FN-NANO) – koncentrace fotokatalyzátoru (50–70 g/l)

FN NANO® Transparent (FN-NANO) – koncentrace fotokatalyzátoru (50–70 g/l)

Nanosuspenze hydroxidu vápenatého v ethanolu CaLoSiL® E25 (IBZ-Salzchemie GmbH & Co. KG) – velikost částic 25–80 nm, obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 25 g/l

nZ-BOCH 01 (Bochemie) – práškový ZnO, měrný povrch: 90–110 m²/g

Organodetrický vápenec z lokality Pińczow, Polsko – objemová hmotnost: 1,6 g/cm³, otevřená pórovitost: 25 % – 26 %

Rhodamin B

Suspenze pro inokulaci mikroorganismy – vodní suspenze obsahující typické zástupce zelených řas, mechů a lišejníků; připravil RNDr. Josef P. Halda, Ph.D.

Vápenné mléko z odleželé vápenné kaše – obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 21 hm %

3.6.2.2 Použitá zařízení

Elektronový mikroskop Tescan MIRA 3 s energo-disperzním analyzátozem Bruker

Fotoaparát Canon EOS 500D a Canon EOS 60D

Laboratorní váha

Polarizační mikroskop Nikon Optiphot2-Pol

Speciální houby na měření nasákavostí s rozměry 35 x 35 x 70 mm

Spektrofotometr Minolta CM2600-d

Stereoskopický mikroskop Nikon SZM800

Stojan na vzorky

UVA SPOT 400/T-BL (Hönle UV Technology) vlnové délky 315–400 nm

3.6.3 Příprava zkušebních vzorků

Příprava exteriérového testu spočívala ve výběru vhodných materiálu pro nátěrové systémy a substrátu na aplikaci modifikovaných nátěrů. Jako podkladový substrát byl vybrán porézní organodetritický vápenec z lokality Pińczów (Polsko).

Celkem bylo vytvořeno 147 tělísek, z toho 84 kusů o velikosti 100×100×16 mm a 63 kusů o velikosti 50×50×16 mm. Všechny větší vzorky byly využité pro test v exteriéru. Menší vzorky byly uchovány v stabilních interiérových podmínkách bez přístupu světla jako srovnávací reference.

Pojivem nátěrů bylo jednak vápenné mléko (21 % hm), vyrobené z uležené vápenné kaše. Jako druhý typ pojiva byla vybrána komerčně vyráběná nanosuspenze hydroxidu vápenatého v etanolu CaLoSiL® E25. Jako modifikační přísady s fotokatalytickými vlastnostmi byl vybrán nano-oxid zinečnatý a nano-oxid titaničitý. Fotokatalytická aktivita byla stanovena standardními postupy pomocí redukce Resazurinového inkoustu dle (ISO 21066)⁴³ a pomocí odbarvování barviva Rhodamin B dle (UNI 11259)⁴⁴. Měření bylo provedeno Ing. Michalem Baudysem, Ph.D. pod vedením prof. Dr. Ing. Josef Krýsy z VŠCHT Praha (zpráva z měření je v přílohách diplomové práce).

Mezi komerční prostředky s fotokatalytickou aktivitou byly zařazeny dva produkty od firmy FN-NANO s.r.o. a to jmenovitě *FN NANO® Transparent* a *FN NANO® BioMax*. Od firmy BARVY A LAKY TELURIA s.r.o. byl vybrán produkt *Balclean*.

Celkový obsah nano-oxidů ve vápenných suspenzích byl na základě primárních zkoušek stanoven na 8 hm %. V případě použití obou oxidů v jednom modifikovaném nátěrovém systému byly oba oxidy rozděleny rovnoměrně po 4 hm % a celkově obsahovaly 8 hm % fotokatalytické aktivní složky.

⁴³ ISO 21066:2018 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Qualitative and semiquantitative assessment of the photocatalytic activities of surfaces by the reduction of resazurin in a deposited ink film.

⁴⁴ UNI 11259:2008, Photocatalysis – Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders: Rodamine test method.

Vzorky	Počet kusů 10×10×1,6 cm	Počet kusů 5×5×1,6 cm
Vápenec CaCO ₃ bez povrchové úpravy	4	3
CaLoSiL E25	4	3
Ca(OH) ₂ (21 hm. %)	4	3
CaLoSiL E25, Ca(OH) ₂	4	3
Balclean	4	3
Ca(OH) ₂ +Balclean	4	3
FN Transparent	4	3
FN BioMax	4	3
Ca(OH) ₂ +FN BioMax	4	3
CaLoSiL E25+TiO ₂ (8 hm %)	4	3
Ca(OH) ₂ , CaLoSiL E25+TiO ₂ (8 hm %)	4	3
CaLoSiL E25+ZnO (8 hm %)	4	3
Ca(OH) ₂ , CaLoSiL E25+ZnO (8 hm %)	4	3
CaLoSiL E25+TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	4	3
Ca(OH) ₂ , CaLoSiL E25+TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	4	3
Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (8 hm %)	4	3
CaLoSiL E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (8 hm %)	4	3
Ca(OH) ₂ +ZnO (8 hm %)	4	3
CaLoSiL E25, Ca(OH) ₂ +ZnO (8 hm %)	4	3
Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	4	3
CaLoSiL E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	4	3
Celkem	84	63

Tabulka 3: Vytvořené zkušební vzorky pro experimentální část.

*V tabulce kde je znaménko „+“ byly materiály smíchány před aplikací na substrát a kde se nachází čárka, tak tam byly materiály aplikovány jeden po druhém ve vrstvách na substrát.

3.6.4 Popis použitých materiálů

3.6.4.1 Vápenec (CaCO₃)

Pińczowski vápenec pochází ze Svatokřížského vojvodství v Polsku. Jedná se o karbonátový lithotamniový vápenec, který vznikl nahromaděním velkého množství vápnitých zbytků měkkýšů a mořských řas. Patří do skupiny lehkých vápenců, které se vyznačují nízkou objemovou hmotností a vysokou pórovitostí.

Tento vápenec má výborné zvukově izolační a tepelné vlastnosti, díky velké pórovitost kolem 25 %. Po ztrátě přirozené vlhkosti dokáže zvyšovat svoji tvrdost. Díky svým speciálním vlastnostem je výborným kamenným materiálem pro sochy, fasády, obklady a používá se ve stavebnictví jako konstrukční materiál. Dále se používá kamenná drť do lehkého betonu a vápencové moučky.⁴⁵

Vlastnosti Pińczowského vápence z čerstvě odebraného ložiska „Włochy“.

Absorpce vody:	pod 12 %
Pevnost v tlaku:	přes 9 MPa
Hustota:	1,6 g/cm ³
Pórovitost:	25 % – 26 %

3.6.4.2 Hašené vápenné mléko (Ca(OH)₂)

„Vápenné mléko“ je suspence pevných částic hydroxidu vápenatého ve vodě respektive nasyceném vodném roztoku hydroxidu vápenatého. Obsah hydroxidu vápenatého v suspenzi se pohybuje mezi 10 až 30 % hm. Tvrdnutí je důsledkem reakce hydroxidu vápenatého se vzdušným oxidem uhličitým a proměnou hydroxidu na uhličitán vápenatý.

Kvalita vápenného mléka nebo kaše používaných pro vápenné nátěry je ovlivněna několika hlavními faktory. Důležitá je kvalita vápence použitého na pálení vápna, dále technologie pálení (teplota a doba pálení), způsob hašení, doba odležení po hašení a případné další modifikace. Vápenné nátěry mají velmi dobrou propustnost pro vodní páry, nízký difuzní odpor a také poměrně vysokou nasákavost.

⁴⁵ Historia: Historia eksploatacji kamienia pińczowskiego. *Marmur płytki: Siła polskiej natury* [online]. Pińczów [cit. 2022–01-26]. Dostupné z: <http://www.marmur-plytki.pl/wapien/historia/>

Degradace nátěrů je často spojená s působením kyselých atmosférických polutantů (oxidy síry, oxidy dusíku), případně v důsledku mrazových cyklů.

Důsledkem je pak nižší životnost vápenných nátěrů zejména v exponovaných podmínkách (vysoká zátěž srážkovou vodou) nebo v prostředí se zvýšeným obsahem kyselých atmosférických škodlivin (průmyslové oblasti, městské aglomerace).^{46,47}

3.6.4.3 CaLoSiL® E25

Jedná se o nanosuspenzi hydroxidu vápenatého dispergovaného v etanolu, která se používá ke konsolidaci vápence a vápenných omítek. Přednosti tohoto materiálu jsou vysoká kompatibilita s podkladovým substrátem, dobrá schopnost penetrace, vysoká reaktivita, rychlá karbonatace v ošetřeném materiálu a nízká škodlivost pro životní prostředí. Výrobce je firma IBZ-Salzchemie GmbH & Co. KG; Freiberg (DE). *CaLoSiL E25* obsahuje 25 gramů hydroxidu vápenatého na 1 litr etanolu. Průměrná velikost částic hydroxidu vápenatého udávaná výrobcem je 150 nanometrů.⁴⁸

3.6.4.4 Oxid titaničitý (TiO₂)

Důležitým a také nejlépe prostudovaným polovodičem v oblasti fotokatalýzy je díky svým vlastnostem oxid titaničitý. Tento materiál je fotokatalytický stabilní, biologický a termodynamický. Zařazuje se mezi biokompatibilní materiály díky své inertnosti a je cenově dostupný a slouží k širokému využití.

Oxid titaničitý se používá především jako bílý pigment, který má velmi jemnou a mikrokrytalickou strukturu. Titanová běloba má nejvyšší krycí mohutnost a je nejbělejší ze všech bílých pigmentů.

Kovový titan se vyskytuje především v minerálech jako je rutil, ilmenit, leukoxen, anatas, brookit, perovskit a sfén, a dalších železných rudách. Hlavní jsou tři krystalové modifikace oxidu titaničitého anatas (čtverečná), rutil (čtverečná) a brookit

⁴⁶ KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů*. Praha: VŠCHT, 1999.

⁴⁷ BAYER, Karol. *Nátěrové systémy na fasádách a na kameni výuková prezentace*. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování v Litomyšli, Katedra chemické technologie.

⁴⁸ MACOUNOVÁ, Dana. *Restaurování soch světiče č. 1 s využitím nanosuzpenzí na bázi Ca(OH)₂ / Zhodnocení množství využití nanosuzpenzí na bázi Ca(OH)₂ pro konsolidaci organodetrického vápence v porovnání s běžně používanými prostředky na bázi TEOS: Rozšířená restaurátorská zpráva*. Litomyšl, 2013. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování v Litomyšli.

(kosočtverečná). Posledně jmenovaný brookit je velmi vzácný a vyskytuje pouze v minerálech. Rutilová modifikace TiO_2 je nejběžnější formou, která se používá jako bílý pigment (titanová běloba). Dále se využívá v potravinářském a kosmetickém průmyslu.

Anatasová forma je nejvíce vhodná k výrobě nanooxidu titaničitého, který má vysokou fotokatalyzační aktivitu a je stabilnější při nižších teplotách než rutil. Dále se anatasová forma pro výrobu energie v solárních článcích. Studie zjistily, že nanočástice oxidu titaničitého způsobují zánětlivou reakci a genetické poškození u myší.⁴⁹ Po těchto potížích a dalších zkoumáních byl oxid titaničitý evropskou komisí klasifikován jako podezřelý karcinogen kategorie č. 2. pro inhalační expozice.⁵⁰

Pro modifikaci vápenných nátěrů byl použitý komerční produkt *AEROXIDE® TiO2 P 25* od firmy Evonik, který obsahuje 70% anatasové a 30% rutilové fáze TiO_2 , a měrným povrchem 35–65 m^2/g .⁵¹ Dalším produktem, který je znám spíše na americkém trhu je *CristalACTiV™ DT-20* od firmy Tronox.⁵²

3.6.4.5 Oxid zinečnatý (ZnO)

Velmi zajímavým polovodičem s podobnými vlastnostmi jako oxid titaničitý je oxid zinečnatý, který je jednou z nejdůležitějších sloučenin zinku. Oxid zinečnatý je bílá práškovitá látka, která má hořkou chuť a je bez zápachu. Má hexagonální symetrii, tvrdost 4,5–5 a jeho vryp je žlutooranžový. Energetické hodnoty v zakázaném pásmu jsou od 3,2–3,7 eV.⁵³

V přírodě se nachází ve formě červené rudy zinkové nebo nerostu zinkitu (kalamínu), může se také vyrábět synteticky. ZnO se dá připravit termickým

⁴⁹ ZHU Y, EATON JW, LI C. *Titanium Dioxide (TiO_2) Nanoparticles Preferentially Induce Cell Death in Transformed Cells in a Bak/Bax-Independent Fashion*. [online], 2012 [cit. 2022–01-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0050607>

⁵⁰ *Státní zdravotní ústav: Tio2 – nanoforma a titanová běloba* [online]. [cit. 2022–03-08]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/tio2-nanoforma-a-titanova-beloba>

⁵¹ *Produktový list: AEROXIDE TiO_2 P25* [online]. [cit. 2021–01-20] Dostupné z: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf>

⁵² *Produktový list: CristalACTiV DT-20* [online]. [cit. 2021–01-20] Dostupné z: <https://www.tronox.com/product/cristalactiv-dt-20/>

⁵³ LEE, Kian Mun, Chin Wei LAI, Koh Sing NGAI a Joon Ching JUAN. *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review* [online]. 2016, 88 [cit. 2022–03-15]. Dostupné z: [doi:10.1016/j.waters.2015.09.045](https://doi.org/10.1016/j.waters.2015.09.045)

rozkladem dusičnanu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého nebo hydroxidu zinečnatého. Oxid zinečnatý se využívá především v malířství jako bílý pigment, který je známý pod názvem zinková běloba. Dále se používá v kosmetice, gumárenství, výrobě hnojiv, sklářském a keramickém průmyslu při výrobě odolných skel a glazur. Zajímavým uplatněním ZnO je v lékařství kde jako součást dentálního cementu.⁵⁴

Pro modifikaci vápenných nátěrů byl použitý komerční produkt nZ-BOCH 01 od české firmy Bochemie. Jedná se o prášek ZnO, který má měrného povrchu 90–110 m²/g dle technického listu. Pořizovací cena je nižší oproti nanooxidu titaničitému. Firma nabízí i několik druhů modifikovaných disperzí ZnO k různým variantám použití.⁵⁵

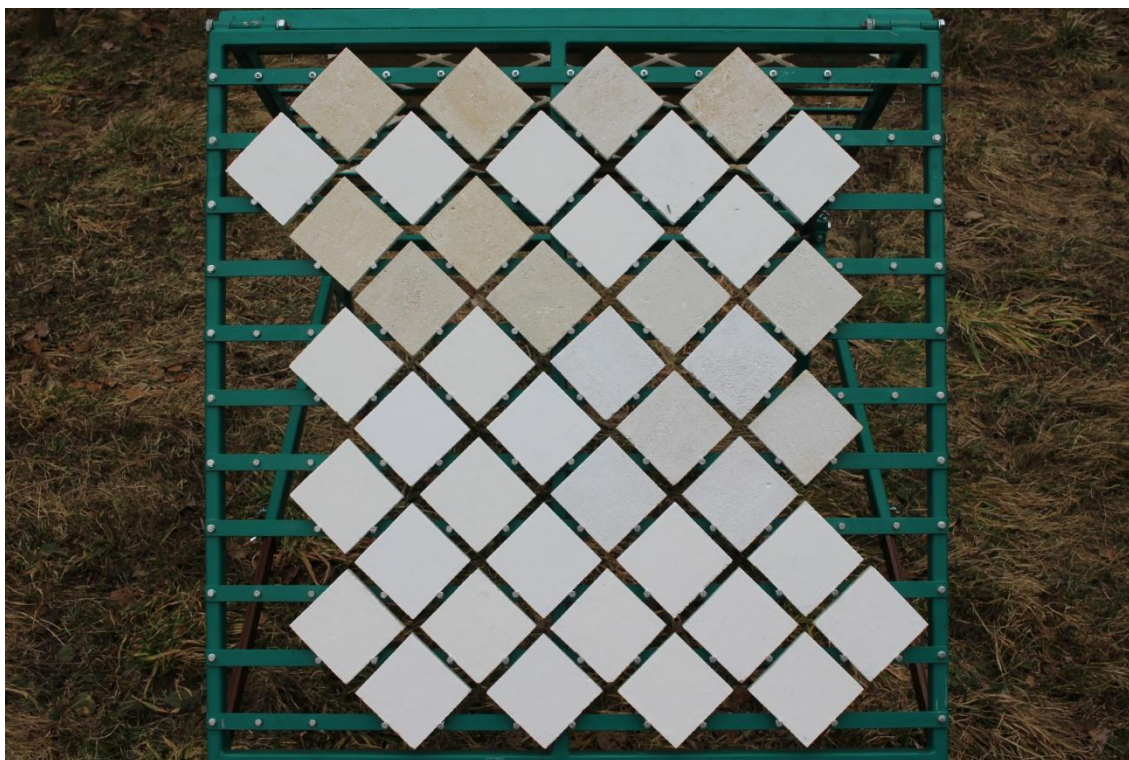
3.7 Výsledky a diskuse

3.7.1 Vizuální hodnocení vzorků

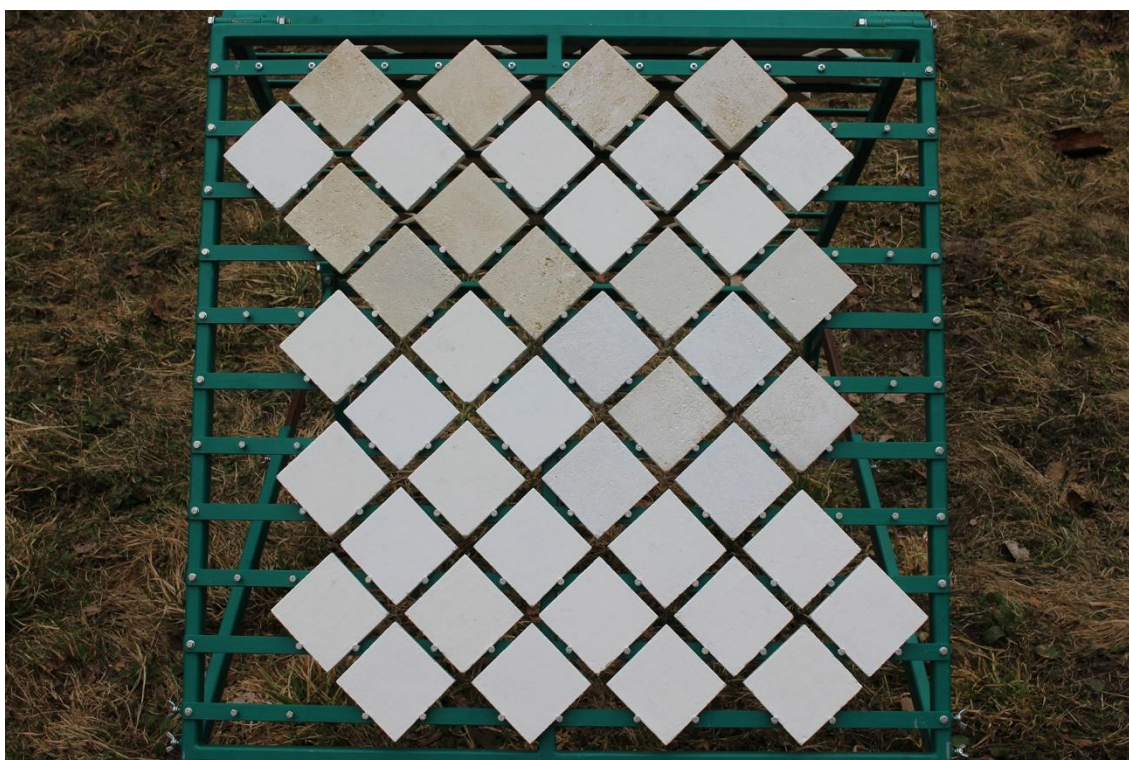
Vzorky jednotlivých testovaných nátěrových systémů i referenční vzorky bez nátěru byly pravidelně kontrolovány a monitorovány. Po dobu expozice, tj. 12 měsíců, zahrnující všechna roční období nebyly na povrchu žádného vzorku pozorovány žádné výraznější signifikantní změny barevnosti, nebo jiné příznaky, které by indikovaly osídlení mikroorganismy. Ani na částech vzorků, které byly inokulovány směsí řas, lišejníků a mechů nebyl zaznamenán žádný rozvoj některé skupiny mikroorganismů.

⁵⁴ HYNKOVÁ, Eliška. *Optimalizace parametrů depozice s ohledem na vlastnosti kompozitních fotokatalytických vrstev* [online]. Liberec, 2017. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta zdravotnických studií. Vedoucí práce Pavel Kejzlar. [cit. 2022–03-15]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/>.

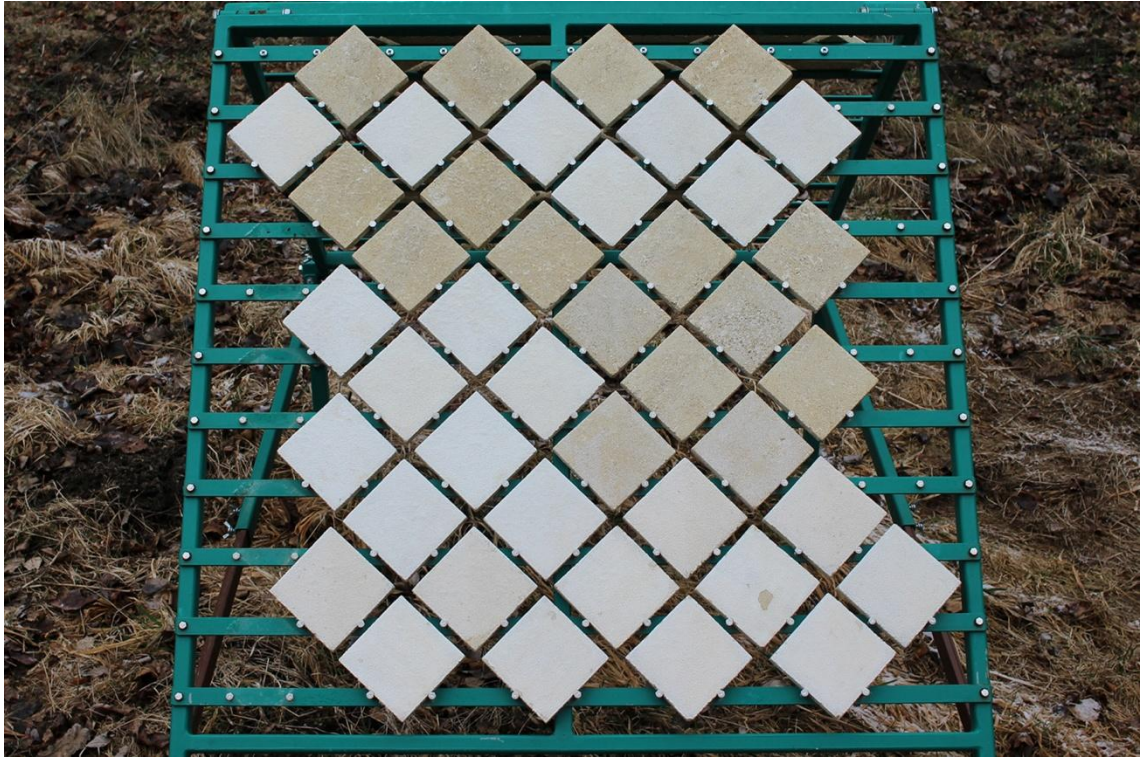
⁵⁵ *Bochemie: Nano oxid zinečnatý* [online]. [cit. 2022–03-15]. Dostupné z: <https://www.bochemie.cz/nove-produkty/nano-oxid-zinecnaty>



Obrázek 45: Stav vzorku na jižní straně, 1. dubna 2021.



Obrázek 46: Stav vzorků na severní straně, 1. dubna 2021.



Obrázek 47: Stav vzorku na jižní straně, 1. dubna 2022.

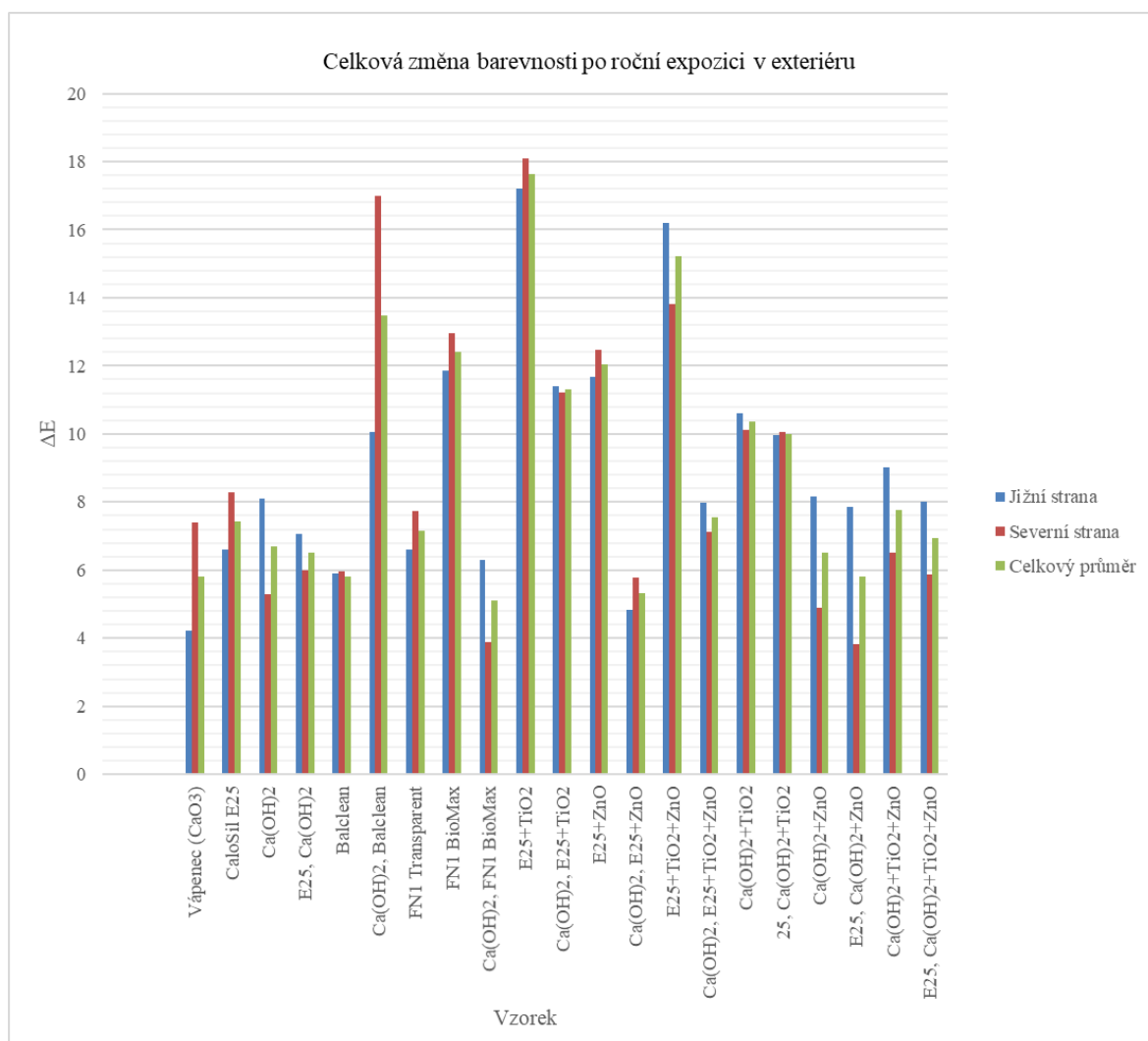


Obrázek 48: Stav vzorku na severní straně, 1. dubna 2022.

Kompletní přehled a fotodokumentace monitoringu povrchu vzorků je součástí příloh diplomové práce.

3.7.2 Spektrofotometrické posouzení barevných změn

Přesné určení barevnosti pomocí mobilního spektrofotometru Minolta CM2600-d bylo využité pro vyhodnocení změn barevnosti povrchu jednotlivých vzorků (nátěrových systémů) po roční expozici v exteriérových podmínkách, a kromě toho také k posouzení fotokatalytické aktivity zkoušených nátěrových systémů. Z důvodu možnosti srovnání výsledků měření byla pro měřící body na jednotlivých vzorcích vytvořena šablona s otvory pro měření. Takto bylo možné zaručit měření na stejných místech a tím i přesnější porovnání výsledků, resp. nižší zatížení výsledků případnou chybou měření. Výsledky měření jsou udávány pomocí souřadnic L, a, b v barevném prostoru CIELab (La Commission internationale de l'éclairage - CIE).



Graf 1: Celková změna barevnosti vzorků s jednotlivými nátěrovými systémy po roční expozici v exteriéru vyjádřená jako ΔE .

ΔE je vypočítán ze vztahu (L,a,b jsou souřadnice v barevném prostoru CIELab):

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

ΔE vyjadřuje celkový rozdíl v barevnosti srovnávaných povrchů nebo barev, nátěrů .atd.

Pro orientační interpretaci rozdílů barevnosti podle ΔE lze vycházet z následující tabulky.

ΔE^*	Vizuální hodnocení rozdílu
0,0 – 0,2	Nepostřehnutelný
0,2 – 1,0	Velmi malý
1,0 – 3,0	Malý
3,0 – 6,0	Střední
6,0 a více	Značný

Tabulka 4: Vizuální vnímání barevných rozdílů vyjádřených parametrem ΔE .⁵⁶

Navzdory tomu, že při monitoringu nebyly pozorovatelné žádné příznaky indikující přítomnost mikrobiologického osídlení je změna barevnosti vyjádřená pomocí parametru ΔE poměrně výrazná. Současně je nutné konstatovat, že ani v jednom případě nebyly zjištěny větší rozdíly mezi vzorky orientovanými na sever a vzorky orientovanými na jih. Ve skupině vzorků s nejmenšími změnami barevnosti, kde se hodnota ΔE pohybuje v rozmezí 4 až 8 jsou kromě devíti nátěrových systémů s fotokatalytickými vlastnostmi i neošetřené vzorky. V případě osmi zbývajících nátěrů s fotokatalytickými vlastnostmi je hodnota ΔE vyšší než 8 a dosahuje v jednom případě hodnotu až 18. Nejpravděpodobnějším vysvětlením pro tento paradox je mírné zvětvávání povrchu nátěrů a předpoklad, že i nepatrné změny povrchu mohou zapříčinit značné rozdíly při exaktním stanovení barevnosti, zejména v případě, že nátěr obsahuje příměs pigmentů. Obě použité modifikační přísady s fotokatalytickými vlastnostmi nano-oxid titaničitý i nano-oxid zinečnatý jsou současně i bílé pigmenty.

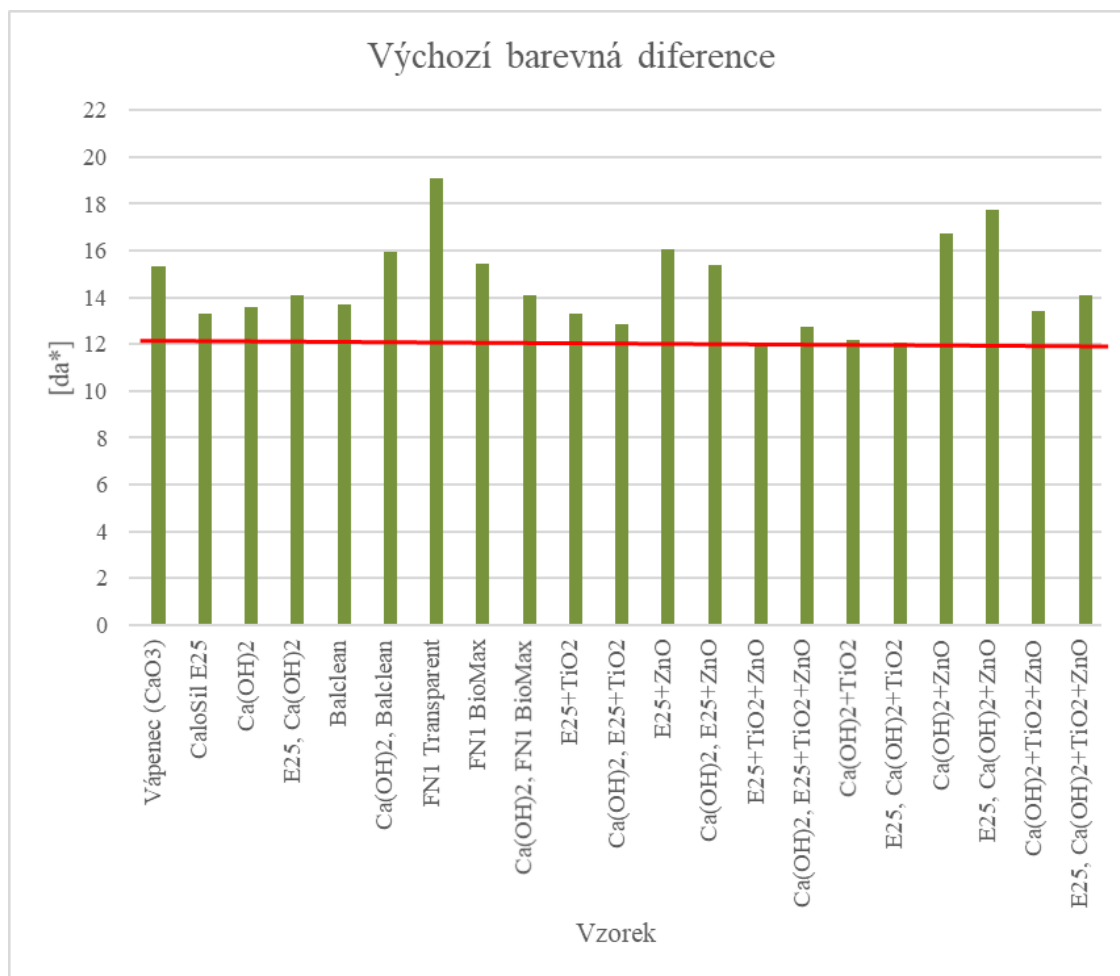
⁵⁶ FRASER, Bruce, Chris MURPHY a Fred BUNTING. *Správa barev: průvodce profesionála v grafice a pre-pressu*. Vyd. 1. Překlad Milan Daněk. Brno: Computer Press, 2003.

3.7.3 Posouzení fotokatalytické aktivity po roční expozici nátěrů v exteriéru

Fotokatalytická aktivita jednotlivých testovaných nátěrů po roční expozici byla stanovena pomocí odbarvování barviva Rhodamin B vlivem UV záření dle (UNI 11259). Měření bylo provedeno mobilním spektrofotometrem Minolta CM2600-d.

Vzorek	da*	R ₂₆ [%]
Vápenec (CaO ₃)	15,32	10,30
CaloSil E25	13,30	-1,85
Ca(OH) ₂	13,60	-6,09
E25, Ca(OH) ₂	14,10	-2,02
Balclean	13,69	39,20
Ca(OH) ₂ , Balclean	15,94	84,31
FN1 Transparent	19,10	71,93
FN1 BioMax	15,46	38,63
Ca(OH) ₂ , FN1 BioMax	14,09	39,78
E25+TiO ₂	13,29	77,44
Ca(OH) ₂ , E25+TiO ₂	12,84	89,94
E25+ZnO	16,07	-3,72
Ca(OH) ₂ , E25+ZnO	15,37	-16,44
E25+TiO ₂ +ZnO	12,01	85,06
Ca(OH) ₂ , E25+TiO ₂ +ZnO	12,74	74,15
Ca(OH) ₂ +TiO ₂	12,19	89,91
E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂	12,08	90,94
Ca(OH) ₂ +ZnO	16,72	-18,14
E25, Ca(OH) ₂ +ZnO	17,75	-9,46
Ca(OH) ₂ +TiO ₂ +ZnO	13,43	56,18
E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ +ZnO	14,09	59,73

Tabulka 5: Sumarizace výsledků měření pro stanovení fotokatalytické aktivity – výchozí barevná diference (da*) a barevná diference po 26 hod expozice UV zářením (Rt26).



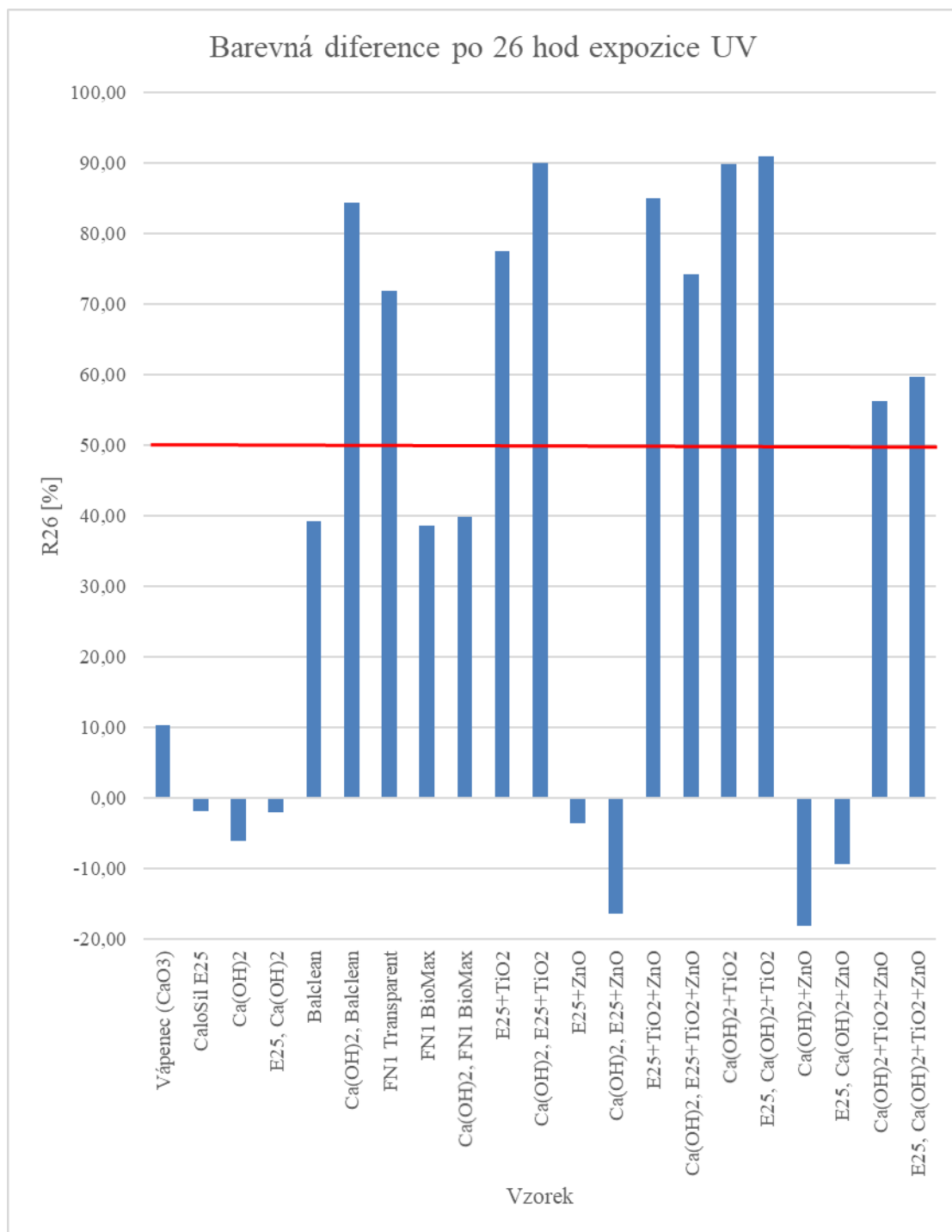
Graf 2: Výsledky měření výchozí barevné diference (da*).



Obrázek 49: Vzorky po aplikaci Rhodamin B.



Obrázek 50: Vzorky s Rhodaminem B po 26hodinové excitaci UV světla.



Graf 3: Výsledky měření barevné diference po 26 hod expozice UV zářením (R26)."

Při stanovení fotokatalytické aktivity na základě odbarvování barviva Rhodamin B dochází u materiálů s fotokatalytickými vlastnostmi po expozici UV záření k rozkladu barviva a tím k jeho odbarvení (podle normy UNI 11259).

Fotokatalytická aktivita vyjádřená pomocí R_t je vypočítaná podle vztahu:

$$R_t = \frac{a^*(0) - a^*(t)}{a^*(0)}$$

$a^*(0)$ - barevná souřadnice a prostoru CIE L*a*b na počátku měření před expozicí UV záření

$a^*(t)$ - barevná souřadnice a prostoru CIE L*a*b po expozici UV zářením po čase t

Podle normy UNI 11259 se sleduje R_{t4} a R_{t26} , tj. změna barevné souřadnice a po 4 hodinách nebo 26 hodinách expozice UV zářením. Materiál se považuje za fotokatalyticky aktivní, pokud je barevná diference R_{t4} větší než 20 % resp. barevná diference R_{t26} větší 50 %.

Základní podmínkou pro stanovení fotokatalytické aktivity danou metodou je hodnota výchozí barevné diference da^* po nanesení Rhodaminu B. Hodnota da^* má nejméně 12. Barevná diference da^* je vypočítaná podle vztahu:

$$da^* = \sqrt{(a_{standard}^* - a_{vzorek}^*)^2}$$

Podle výsledků měření (všechny výsledky měření jsou součástí příloh diplomové práce), které jsou sumarizovány v tabulce č. 5. a dále pak prezentovány v grafu č. 2. je zřejmé, že, podmínka minimální hodnoty výchozí barevné diference da^* byla splněna u všech testovaných vzorků, resp. nátěrů. Výsledky měření fotokatalytické aktivity lze proto považovat za relevantní.

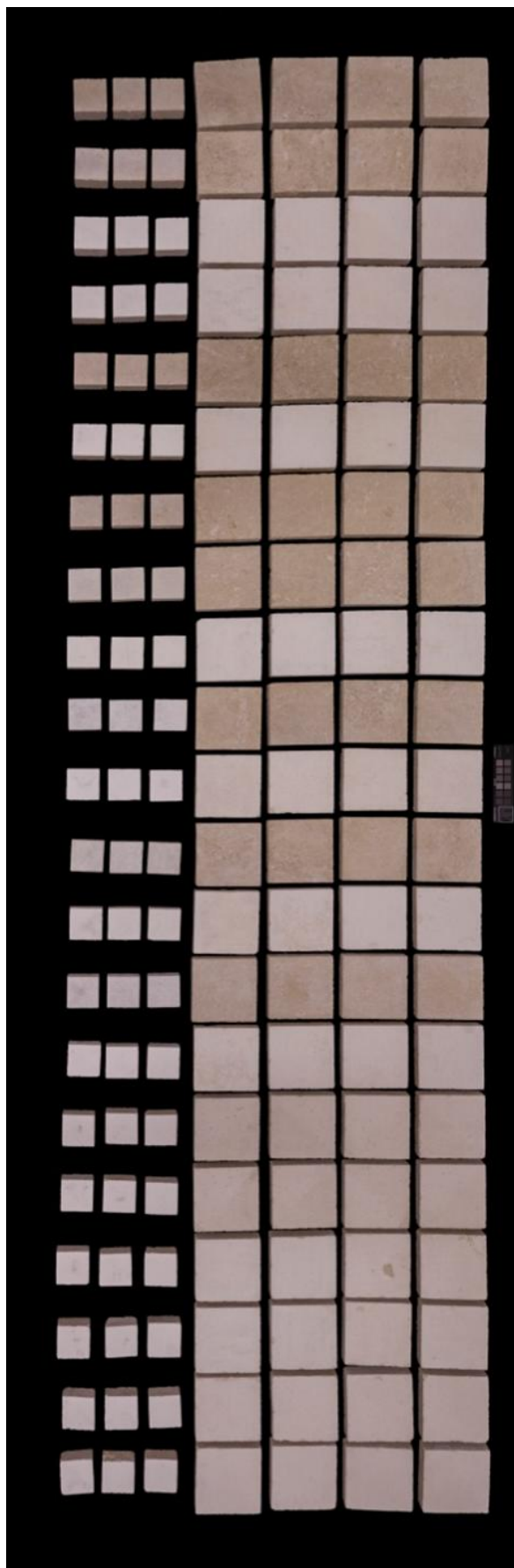
Výsledky stanovení fotokatalytické aktivity testovaných nátěrů na základě parametru R_{t26} ukazují, že většina zkoušených nátěrů je i po roce expozice v exteriéru fotokatalyticky aktivní. V případě osmi nátěrů z celkově dvanácti připravených vápenných nátěrových systémů modifikovaných fotokatalytickými aditivami je hodnota parametru R_{t26} vyšší než 50 % a v případě šesti nátěrů se hodnota R_{t26} pohybuje mezi 70 a 90 %, čili lze předpokládat i vysokou míru fotokatalytické aktivity u těchto nátěrů. Poměrně překvapivé je zjištění, že jeden z komerčních nátěrů s fotokatalytickými vlastnostmi měl po roce expozice v exteriéru nedostatečnou

fotokatalytickou aktivitu (FN BioMax). Další komerční nátěry s fotokatalytickými vlastnostmi mají podobné hodnoty R_{t26} jako modifikované vápenné nátěrové systémy. Pro modifikované vápenné nátěrové systémy to současně znamená, že jejich fotokatalytická účinnost je srovnatelná se speciálními komerčními produkty. Poněkud překvapivé jsou i výsledky stanovení hodnoty R_{t26} v případě čtyř vápenných nátěrových systémů modifikovaných nano-oxidem zinečnatým, kde dosahuje vypočítané R_{t26} záporných hodnot. Pro tento jev nebylo možné nalézt uspokojivé vysvětlení. Jeho hledání bude vyžadovat další analýzy a podrobnější studium příčin změny barevnosti tímto způsobem. Je však možné tvrdit, že nátěry modifikované pouze nano-oxidem zinečnatým nemají dostatečnou fotokatalytickou aktivitu.

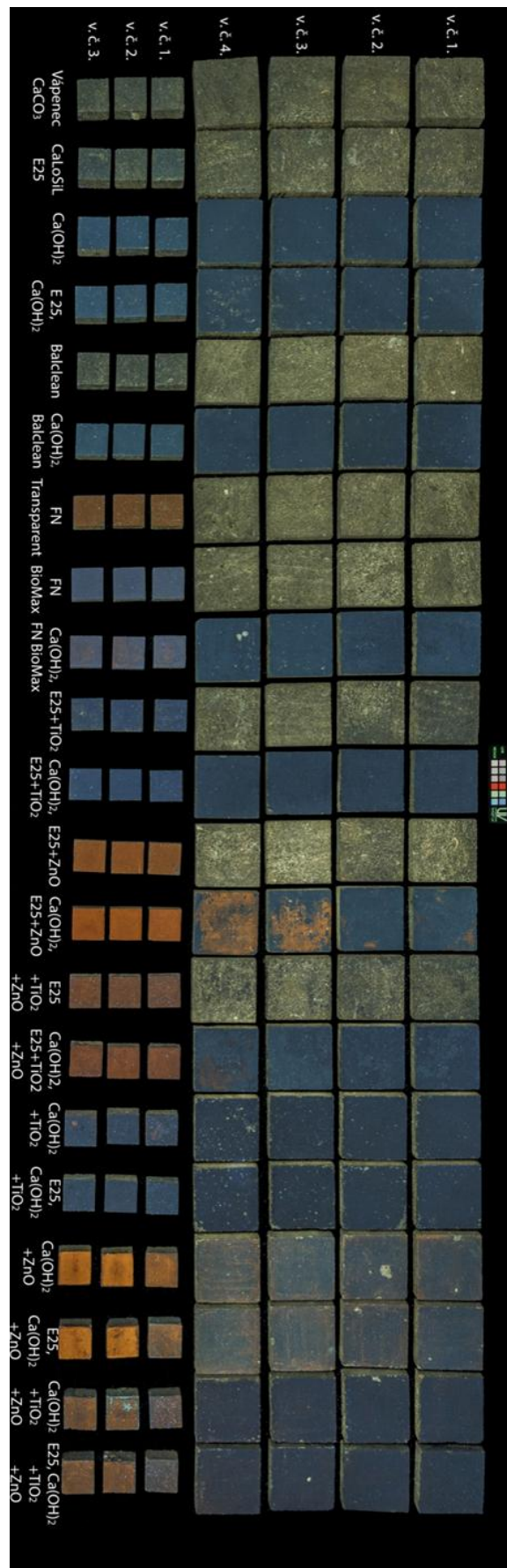
3.7.4 Posouzení změn na povrchu s využitím UV fluorescence

Tento průzkum neinvazivní zobrazovací metody UV fluorescence byl proveden na vzorcích po jednom roce, které byly ponechány jak v exteriérových podmínkách, tak v interiérových podmínkách bez přístupu světla. K nabuzení ultrafialové luminiscence byly použity dva reflektory UVA SPOT 400/T-BL (Hönle UV Technology) s rozsahem vlnových délek 315–400 nm. UV fluorescenční snímky byly pořízeny fotoaparátem Canon EOS 60D.

Z fotografií je patrný velký rozdíl mezi vzorky, které byly po dobu zkoušek umístěny v exteriéru a interiéru. Současně výsledky UV fluorescence potvrdily zjištění na základě vizuálního monitoringu série vzorků exponovaných v exteriéru. Ani pomocí UV fluorescence nebyly na povrchu vzorků prokázány signifikantní projevy mikrobiologického osídlení. Rozdíl ve fluorescenci referenčních vzorků umístěných v interiéru a vzorků vystavených vlivu povětrnostních podmínek je i v tomto případě patrně způsoben erozí jejich povrchu.



Obrázek 52: Fotografie v bílém světle.



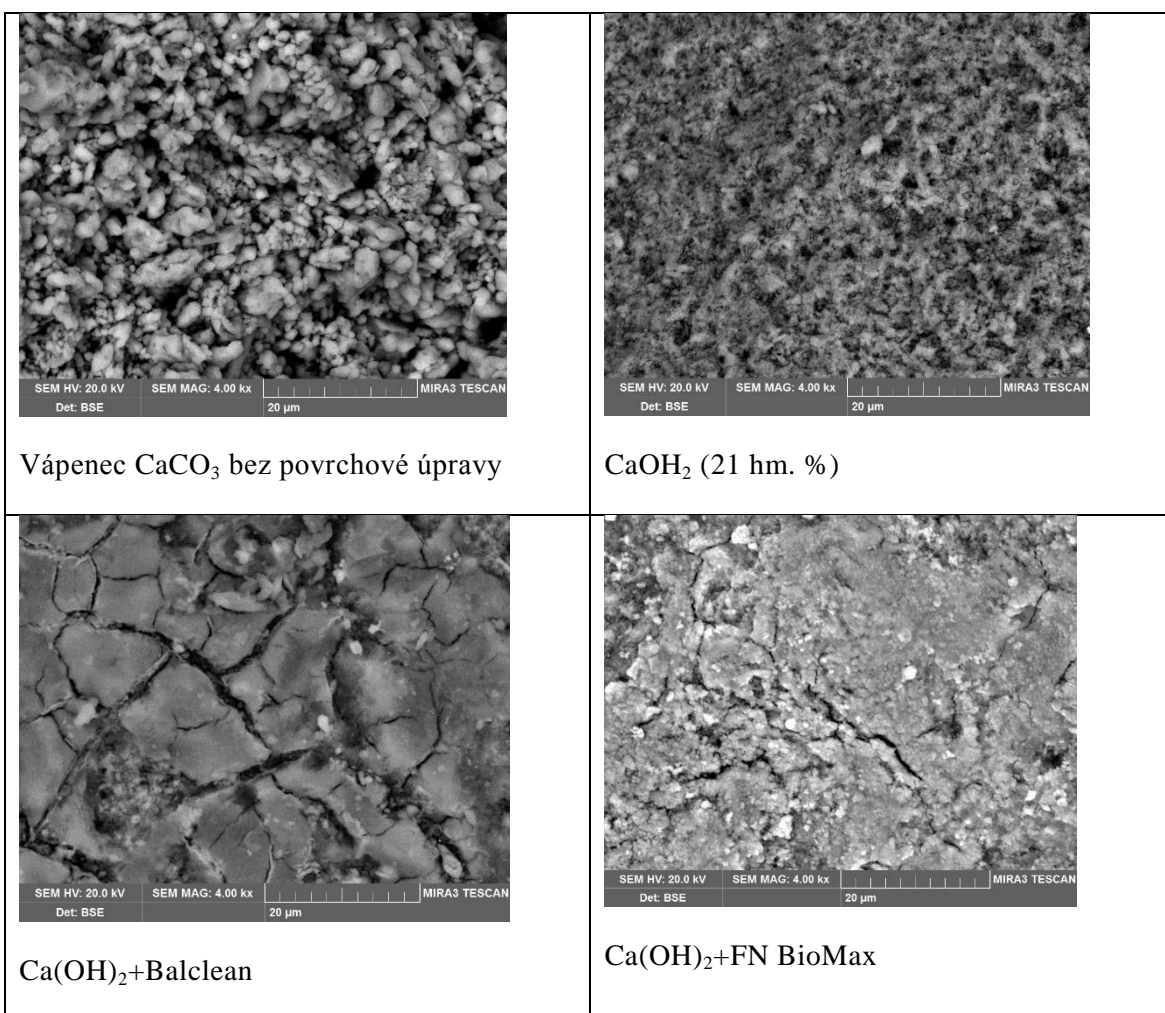
Obrázek 51: Fotografie po excitaci UV světla.

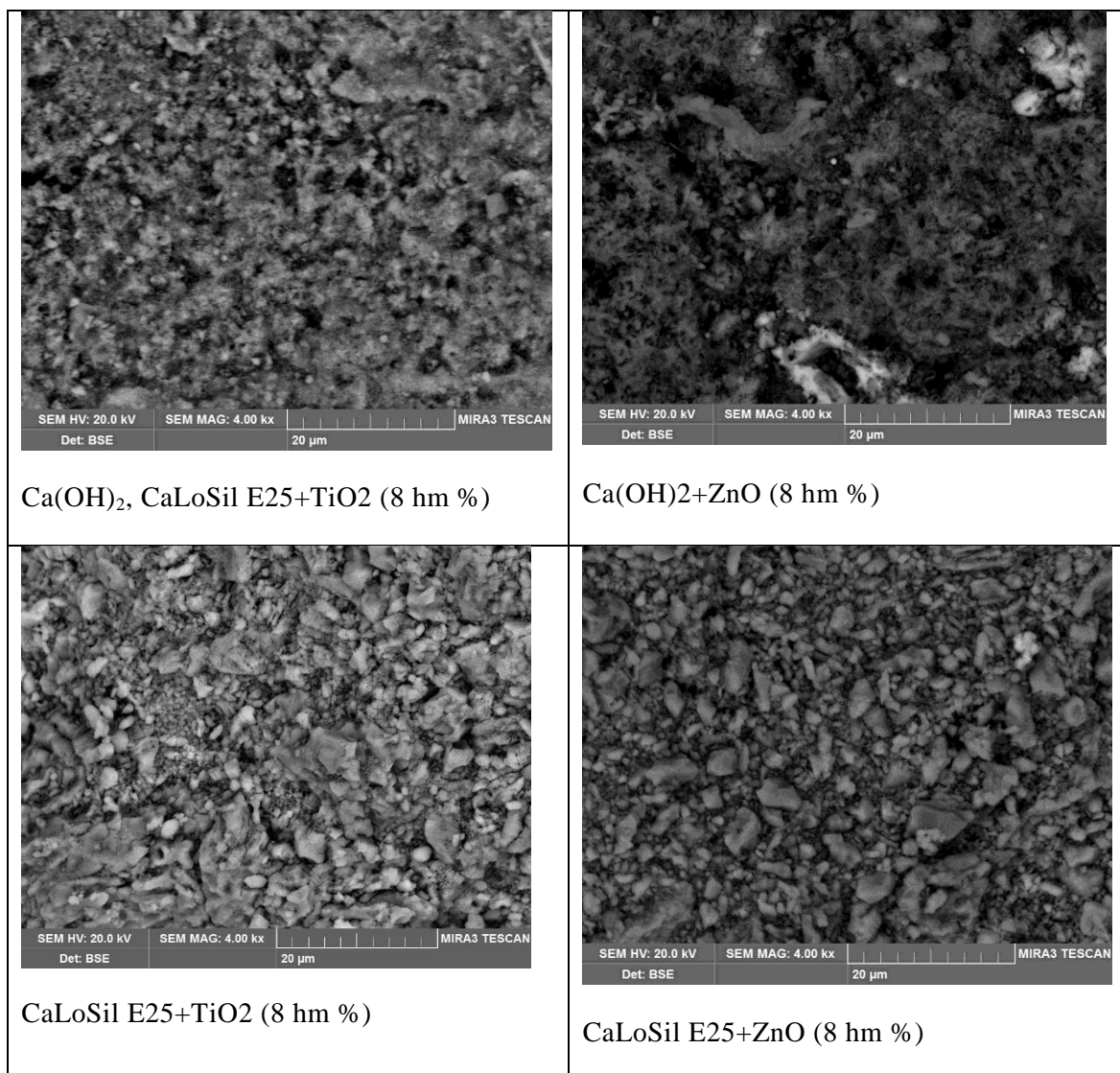
3.7.5 Mikrostruktura povrchu

Pro posouzení vlivu aditiv a také pro celkové hodnocení mikrostruktury jednotlivých testovaných nátěrových systémů byly nátěry detailně studovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

Studované vzorky byly napřed pouhličeny a zkoumány v režimu vysokého vakua s využitím detektoru zpětně odražených elektronů při urychlovacím napětí 20kV.

Příklady mikrostruktury povrchu vybraných nátěrů (kompletní výsledky jsou součástí příloh).





Tabulka 6: Mikrostruktura povrchu vzorků.

Studium mikrostruktury potvrdilo vysokou pórovitost použitého vápence a také čistého vápenného nátěru. Velikost pórů vápence se pohybuje většinou mezi 0,2 až 2 μ m, v případě vápenného nátěru 0,2 až 1 μ m. Ze studia mikrostruktury je patrné, že přidavek fotokatalytických aditiv nano-oxidu titaničitého a nano-oxidu zinečnatého do vápenných nátěrů neovlivňuje jejich porézní strukturu.

Podobně nebyla zjištěná změna struktury pórů na vápenci s nátěry na bázi Calosilu E25. Pórovitost je stejná jako u samotného vápence. Některé komerční produkty vytvářejí na povrchu viditelný rozpraskaný film, podle analýz se jedná zřejmě o gel SiO₂ obsahující přídavek příslušných nano-oxidů.

Podle výsledků stanovení nasákavosti tvorba gelových ostrůvků neovlivňuje kapilární nasákavost povrch, čili nepředstavuje prokazatelné omezení transportu vody.

3.7.6 Nasákavost

Měření nasákavosti bylo provedeno gravimetricky pomocí speciální houby s rozměry 35 x 35 x 70 mm. Houba byla před měřením nasycená vodou, přiložená k měřenému povrchu a v časových intervalech byla stanovena hmotnost. Kontaktní plocha pro transport vody z houby do vzorku byla 35 x 35 mm. (kompletní výsledky měření jsou součástí příloh diplomové práce).

Typ materiálu	W [kg/m ² .h ^{0,5}]
Vápenec CaCO ₃ bez povrchové úpravy	12,6
CaLoSiL E25	15,9
Ca(OH) ₂ (21 hm. %)	30,6
CaLoSil E25, Ca(OH) ₂	25,3
Balclean	13,3
Ca(OH) ₂ +Balclean	26,3
FN Transparent	19,1
FN BioMax	11,2
Ca(OH) ₂ +FN BioMax	25,4
CaLoSil E25+TiO ₂ (8 hm %)	11,9
Ca(OH) ₂ , CaLoSil E25+TiO ₂ (8 hm %)	16,0
CaLoSil E25+ZnO (8 hm %)	14,0
Ca(OH) ₂ , CaLoSil E25+ZnO (8 hm %)	20,5
CaLoSil E25+TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	15,1
Ca(OH) ₂ , CaLoSil E25+TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	19,9
Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (8 hm %)	18,6
CaLoSil E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (8 hm %)	22,9
Ca(OH) ₂ +ZnO (8 hm %)	22,9
CaLoSil E25, Ca(OH) ₂ +ZnO (8 hm %)	30,9
Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	23,8
CaLoSil E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	22,3

Tabulka 7: Výsledky měření kapilární nasákavosti vzorků vyjádřené jako koeficient nasákavosti vodou W [kg/m².h^{0,5}].

Obecně lze konstatovat, že všechny vzorky mají vysokou kapilární nasákavost a testované nátěry nemají zásadní vliv na transport kapalné vody. Odchytky v hodnotě koeficientu nasákavosti jsou zřejmě důsledkem kolísání homogenity podložky nebo nátěru, případně mohou být částečně zapříčiněné chybou měření.

Jak již bylo zmíněno v předcházející podkapitole tvorba rozpraskaného filmu a gelových ostrůvků, které byly na povrchu nalezeny při studiu mikrostruktury u některých komerčních produktů, nemají patrně negativní vliv na kapilární nasákavost ošetřeného materiálu.

3.8 Závěr

Systematické testování možností modifikace vápenných nátěrových systémů se zvýšenou odolností vůči mikrobiologickému osídlení bylo provedeno na poměrně široké sérii různých kombinací nátěrů a modifikačních aditiv.

Pro zvýšení odolnosti byla vybrána aditiva s fotokatalytickými vlastnostmi nano-oxid titaničitý a nano-oxid zinečnatý. Podle údajů v dostupné literatuře má nano-oxid zinečnatý také částečně biocidní vlastnosti, což může přispět k zvýšení odolnosti vůči mikrobiologickému osídlení.

Nátěry a jejich vlastnosti byly zjišťovány v laboratorních podmínkách a zároveň otestovány v rámci dlouhodobé zkoušky po expozici v exteriéru po dobu jednoho roku. Zkoušky byly zaměřeny nejen na hodnocení účinnosti modifikace, ale také na případné negativní změny vyvolané aditivou ve vápenných nátěrových systémech (barevnost, soudržnost, transport vody).

Výsledky zkoušek lze shrnout do následujících bodů:

- Modifikací vápenných nátěrových systémů pomocí nano-oxidu titaničitého lze připravit nátěry s prokazatelnými fotokatalytickými vlastnostmi.
- Vápenné nátěrové systémy modifikované kombinací nano-oxidu titaničitého a nano-oxidu zinečnatého mají také prokazatelné fotokatalytické vlastnosti srovnatelné s nátěry modifikovanými pouze nano-oxidem titaničitým.
- V rámci zkoušek nebyly zjištěny žádné negativní vlivy modifikačních přísad na vybrané vlastnosti nátěrů. Ve srovnání s referenčními nemodifikovanými nátěry nebyla pozorována signifikantní změna jejich barevnosti, soudržnosti nebo nasákavosti.
- Fotokatalytická aktivita vápenných nátěrových systémů modifikovaných nano-oxidem titaničitým nebo kombinací nano-oxidu titaničitého a nano-oxidu zinečnatého je srovnatelná nebo lepší než některé speciální komerční nátěry s fotokatalytickými vlastnostmi. Vysoká míra fotokatalytické aktivity zůstala zachovaná i po roce expozice v exteriéru.
- Ani po roční expozici nebyly na referenčních vzorcích a testovaných nátěrech pozorovány žádné výraznější změny, které by dovolovaly vyhodnotit účinnost nátěrů i vizuálně. Ani inokulace povrchu části vzorků směsí mikroorganismů osídlujících vápnitě povrchy (řasy, lišejníky a mechy) nepřinesla žádné uspokojivé

výsledky. Navzdory těmto zjištěním lze vzhledem ke zjištěné fotokatalytické aktivitě vyvinutých a testovaných vápenných nátěrových systémů modifikovaných nano-oxidem titaničitým nebo kombinací nano-oxidu titaničitého a nano-oxidu zinečnatého předpokládat, že diplomová práce prokázala možnost účinné modifikace vápenných nátěrových systémů fotokatalytickými aditivami bez negativního vlivu na jejich vlastnosti. Terénní test tj. monitoring série vzorků bude pokračovat i nad rámec diplomové práce.

4 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

AlgaClean: Transparentní nátěry [online]. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: <https://www.algaclean.cz/fotokatalyticke-ochranne-natery/>

AMARTUVSHIN, Bulgantamir. *Vliv aditivace tenkých vrstev na bázi SiO₂/TiO₂ nanočásticemi na jejich fotokatalytickou a antimikrobiální účinnost* [online]. Liberec, 2019. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. Vedoucí práce Pavel Kejzlar. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: DSpace TUL, <https://dspace.tul.cz/>.

Barvy Laky: Šetrná a dlouhodobá ochrana kulturního dědictví nátěrovými systémy s fotoaktivní funkcí Balclean [online]. 2018 [cit. 2022-02-24]. Dostupné z: <https://www.bal.cz/setrna-a-dlouhodob-a-ochrana-kulturniho-dedictvi-naterovymi-systemy-s-fotoaktivni-funkci-balclean/>

BAYER, Karol. *Analýza vzorků z reliéfu od Františka Bílka na Nečasově vile v Ronově nad Doubravou* [rukopis]. Litomyšl, 2020. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování v Litomyšli, Katedra chemické technologie.

BAYER, Karol. *Nátěrové systémy na fasádách a na kameni*. Litomyšl, bez datace. Výuková prezentace. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování v Litomyšli, Katedra chemické technologie.

BEZDĚKOVÁ, Kamila a Michal VESELÝ. *Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich foto-katalytické degradace* [online]. 2002 [cit. 2021-03-02]. Chemické listy, 96(10). Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/>

Bochemie: Nano oxid zinečnatý [online]. [cit. 2022-03-15]. Dostupné z: <https://www.bochemie.cz/nove-produkty/nano-oxid-zinecnaty>

BORA, L. V. a R. K. MEWADA. *Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews [online]. 2017, 76. [cit. 2020-08-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2017.01.130

CARP, O, C. L HUISMAN a A RELLER. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide* [online]. 2004, 32. [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001

FN NANO: Druhy nátěrů [online]. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: <https://fn-nano.com/druhy-nateru/>

FN NANO: fotokat schema [online]. [cit. 2022-03-02]. Dostupné z: <https://fn-nano.com/jak-to-funguje-2/fotokat-schema/>

FRASER, Bruce, Chris MURPHY a Fred BUNTING. *Správa barev: průvodce profesionála v grafice a pre-pressu*. Vyd. 1. Překlad Milan Daněk. Brno: Computer Press, 2003.

FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Přel. Zdeněk DOŠKÁŘ a František PETERKA. Silikátový svaz, Praha, 2002.
GAJDA, Jakub. *Vápencová alegorická socha míru/pax na vícedílném oválném podstavci: V zámeckém parku v Paskově*. Ostrava, 2018. Restaurátorská zpráva.

GÓMEZ-ORTÍZ, Nikte, Susana DE LA ROSA-GARCÍA, William GONZÁLEZ-GÓMEZ, Montserrat SORIA-CASTRO, Patricia QUINTANA, Gerko OSKAM a Benjamin ORTEGA-MORALES. *Antifungal Coatings Based on Ca(OH)₂ Mixed with ZnO/TiO₂ Nanomaterials for Protection of Limestone Monuments*. ACS Publications [online]. 5(5), [cit. 2022-01-29]. Dostupné z: doi:10.1021/am302783h

Green Millennium: The nature... The photocatalyst... [online]. [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <http://www.greenmillennium.com/>

HALÍŘOVÁ, Marie a Hana LARVOVÁ, ed. *František Bílek: (1872–1942)*. Praha: Galerie hlavního města Prahy, 2000.

Historia: Historia eksploatacji kamienia pińczowskiego. *Marmur płytki: Siła polskiej natury* [online]. Pińczów [cit. 2022-01-26]. Dostupné z: <http://www.marmur-plytki.pl/wapien/historia/>

HYNKOVÁ, Eliška. *Optimalizace parametrů depozice s ohledem na vlastnosti kompozitních fotokatalytických vrstev* [online]. Liberec, 2017. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta zdravotnických studií. Vedoucí práce Pavel Kejzlar. [cit. 2022-03-15]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/>.

KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů*. Praha: VŠCHT, 1999.

KOŽÍŠEK, František. Villa Vallila: dům s příběhem a Bílkovými reliéfy. *Zprávy Společnosti Františka Bílka* [online]. květen 2014, (32), 15-23 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: <http://spol-fb.cz/attachments/article/59/Zpravy-32.pdf>

LEE, Kian Mun, Chin Wei LAI, Koh Sing NGAI a Joon Ching JUAN. *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review* [online]. 2016, 88 [cit. 2022-03-15]. Dostupné z: doi:10.1016/j.waters.2015.09.045

MACOUNOVÁ, Dana. *Restaurování soch světice č. 1 s využitím nanosuzpenzí na bázi Ca(OH)₂ / Zhodnocení množství využití nanosuzpenzí na bázi Ca(OH)₂ pro konsolidaci organodetrického vápence v porovnání s běžně používanými prostředky na bázi TEOS: Rozšířená restaurátorská zpráva*. Litomyšl, 2013. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování v Litomyšli

MARTINÍK, Ondřej. *Selektivní fotokatalýza využívající oxidů kovů* [online]. Ostrava, 2013, Diplomová práce. Vysoká škola báňská, Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství. Vedoucí práce Hana Otoupalíková. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: DSpace, VŠB-TUO <https://dspace.vsb.cz/>

Nano4people: Památky [online]. [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.nano4people.cz/obnova-a-ochrana-pamatek>

NEČAS, Vilém. *Bílek: Svědectví o bratru Františkovi*. Praha: Malvern, 2015.

PETRŽÍLKOVÁ, Michaela. *Vliv aditivace na fotokatalytické a antimikrobiální vlastnosti nanočásticových suspenzí*. Liberec, 2020. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií. Vedoucí práce Pavel Kejzlar. [cit. 2021–01-11]. Dostupné z: DSpace TUL, <https://dspace.tul.cz/>

Produktový list: AEROXIDE TiO₂ P25 [online]. [cit. 2021–01-20] Dostupné z: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf>

Produktový list: CristalACTiV DT-20 [online]. [cit. 2021–01-20]. Dostupné z: <https://www.tronox.com/product/cristalactiv-dt-20/>

ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Mikroorganismy a jejich prostředí* [online]. Praha: VŠCHT, 2021 [cit. 2022–03-06]. Dostupné z: <https://tvp.vscht.cz/>

Sborník XI. Konference Pigmenty a pojiva [online]. Pardubice: CHEMAGAZÍN, 2018 [cit. 2021–09-23]. Dostupné z: https://pigmentyapojiva.cz/content/wys_pages/docs/proceedings/KPP_CPB_2018_sb.pdf

Státní zdravotní ústav: Tio₂ – nanoforma a titanová běloba [online]. [cit. 2022–03-08]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/tio2-nanoforma-a-titanova-beloba>

TRONOX [online]. [cit. 2021–02-22]. Dostupné z: <https://www.tronox.com/products/ultrafine-and-specialty-titanium-dioxide/>

Velký lékařský slovník [online]. [cit. 2021–02-22]. Dostupné z: <https://lekarske.slovniky.cz/>

WANG, X., K. MAEDA, A. THOMAS, *A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light*. Nature Materials [online]. 2009, 8(1), [cit. 2020–08-02]. Dostupné z: doi:10.1038/NMAT2317

WITTLICH, Petr. *VILLA VALLILA: Plastiky Františka Bílka* [online]. 1.6 2015 [cit. 2020–10-29]. Dostupné z: <https://www.vallila.cz/plastiky-frantiska-bilka.html>

ZHU Y, EATON JW, LI C. *Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles Preferentially Induce Cell Death in Transformed Cells in a Bak/Bax-Independent Fashion*. [online], 2012 [cit. 2022–01-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0050607>

5 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

č. p.	číslo popisné
eV	elektronvolt
FR	Fakulta restaurování
hm %	hmotnostní procenta
Nm	Nanometr
NPÚ	národní památkový ústav.
pH	vodíkový exponent „potenciál vodíku“
UV	ultrafialový „Ultra Violet“
UVA	dlouhovlnné ultrafialové záření (315–400 nm)
ÚOP	uzemní odborné pracoviště
UPa	Univerzita Pardubice
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická

6 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Zkoušky konsolidačních prostředků barevné povrchové vrstvy.	23
Tabulka 2: Zkoušky podílů směsí pro nové spárovací tmely.	24
Tabulka 3: Vytvořené zkušební vzorky pro experimentální část.	76
Tabulka 4: Vizuální vnímání barevných rozdílů vyjádřených parametrem ΔE	84
Tabulka 5: Sumarizace výsledků měření pro stanovení fotokatalytické aktivity – výchozí barevná diference (d_{a^*}) a barevná diference po 26 hod expozice UV zářením (Rt26).	85
Tabulka 6: Mikrostruktura povrchu vzorků.	92
Tabulka 7: Výsledky měření kapilární nasákavosti vzorků vyjádřené jako koeficient nasákavosti vodou W [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$].	93

7 SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Celková změna barevnosti vzorků s jednotlivými nátěrovými systémy po roční expozici v exteriéru vyjádřená jako ΔE	83
Graf 2: Výsledky měření výchozí barevné difference (d_{a^*}).	86
Graf 3: Výsledky měření barevné difference po 26 hod expozice UV zářením (R26).“	87

8 SEZNAM OBRAZOVÝCH PŘÍLOH

Obrázek 1: Bronzový reliéf Kristovy hlavy na fásádě Nečasovy vily.	16
Obrázek 2: Historická fotografie z roku 1934 zachycuje Františka Bílka u dokončovacích pracích na keramickém reliéfu v Ronově nad Doubravou.	17
Obrázek 3: Orientační zákres kovových výztuh reliéfu a podstavce.	19
Obrázek 4: Zákres odběru vzorků.	20
Obrázek 5: Zkoušky konsolidace barevné vrstvy:	23
Obrázek 6: Zkoušky spárovacích tmelů.	24
Obrázek 7: Čištění tmavých depozitu za pomoci vatových tyčinek a demineralizované vody.	26
Obrázek 8: Čištění podstavce od prachových depozitů a biologického znečištění demineralizovanou vodou a kartáčem.	27
Obrázek 9: Konsolidace barevné povrchové úpravy 0,5 % akrylátovou disperzí K9, aplikovanou pomocí airbrushu.	28
Obrázek 10: Odstraňování dožilých spár pomocí pneumatického mikrodlátka.	29
Obrázek 11: Injektáž <i>Ledanu TBI</i> injekční stříkačkou s jehlou.	30
Obrázek 12: Spárování pomocí kovových špachtlí připraveným minerálním tmelem.	31
Obrázek 13: Retušování plastických doplňků barevnými pigmenty, které jsou pojeny v 5 % akrylátové disperzi K9 a jsou nanášeny štětcí.	32
Obrázek 14: Grafický zákres stavu před restaurováním.	34
Obrázek 15: Grafický zákres stavu po restaurování.	35
Obrázek 16: Upřesnění místa Nečasovy vily na mapě.	36
Obrázek 17: Pohled na Nečasovu vilu s umístěním keramického reliéfu na fasádě.	37
Obrázek 18: Hlavní pohled, stav před restaurováním.	37
Obrázek 19: Boční pohled levý, stav před restaurováním.	38
Obrázek 20: Boční pohled pravý, stav před restaurováním.	38
Obrázek 21: Detail dožilého tmelu na prsou ležící figury, stav před restaurováním.	38
Obrázek 22: Detail znečištění povrchu s nevhodným tmelem a zbytkem glazury, stav před restaurováním.	39

Obrázek 23: Detail zachované povrchové úpravy s odbarvenou spárou, stav před restaurováním.	39
Obrázek 24: Vymytá barevnost po stékání vody, stav před restaurováním.	40
Obrázek 25: Detail dožilé spáry, stav před restaurováním.	40
Obrázek 26: Hlavní pohled, stav po očištění a odstranění dožilých spár a tmelů.	41
Obrázek 27: Detail ležící figury, stav po očištění a odstranění dožilých spár a tmelů.	41
Obrázek 28: Hlavní pohled, stav po plastické retuši.	42
Obrázek 29: Detail ležící figury, stav po plastické retuši.	42
Obrázek 30: Hlavní pohled, stav po dokončení restaurátorských prací.	43
Obrázek 31: Detail ležící figury, stav po dokončení restaurátorských prací.	43
Obrázek 32: Fotografie z roku 1994, kde je reliéf v lepším stavu.	44
Obrázek 33: Reliéf "JAK ČAS UTÍKA!" na Ville Vallile z roku 1902.	45
Obrázek 34: Návrh přestavby domu č. p. 132 v Ronově nad Doubravou od Františka Bílka z roku 1927, kde mělo být původně umístěno restaurované dílo.	46
Obrázek 35: Schéma fotokatalýzy za pomoci aktivního polovodiče oxidu titaničitého.	63
Obrázek 36: Diagram s energetickou hodnotou a polohou pásem (horní část valenčního pásma a spodní část vodivostního pásma) s několika polovodiči.	65
Obrázek 37: Socha míru, stav po restaurování, z archivu ÚOP NPU v Ostravě, 2018.	68
Obrázek 38: Socha míru, stav po aplikaci systému FN-nano.	68
Obrázek 39: Socha míru, stav léto 2022.	69
Obrázek 40: Pomník J. V., stav při aplikaci <i>Balcleanu</i> , 2018.	70
Obrázek 41: Pomník J. V., stav po aplikaci <i>Balcleanu</i> , 2018.	70
Obrázek 42: Pomník J. V., stav jaro 2022.	71
Obrázek 43: Sousoší Milenci, stav po aplikaci <i>Balcleanu</i> , 2019.	72
Obrázek 44: Sousoší Milenci, stav léto 2022.	72
Obrázek 45: Stav vzorku na jižní straně, 1. dubna 2021.	81
Obrázek 46: Stav vzorků na severní straně, 1. dubna 2021.	81
Obrázek 47: Stav vzorku na jižní straně, 1. dubna 2022.	82
Obrázek 48: Stav vzorku na severní straně, 1. dubna 2022.	82
Obrázek 49: Vzorky po aplikaci Rhodamin B.	86

Obrázek 50: Vzorok s Rhodaminem B po 26hodinové excitaci UV světla.....	86
Obrázek 51: Fotografie po excitaci UV světla.....	90
Obrázek 52: Fotografie v bílém světle.....	90
Obrázek 53: Fotografie v bílém světle.....	90
Obrázek 54: Fotografie po excitaci UV světla.....	90

9 PŘÍLOHY

9.1 Spektrofotometrie

Vzorky	Jižní strana 24.3. 2021			Severní strana 24.3. 2021			Celkový průměr 24.3. 2021		
	Průměr vzorku 1., 2.			Průměr vzorku 3., 4.			Vzorky 1.-4.		
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Vápenec (CaO3)	82,273	2,1	14,54	83,568	1,773	13,387	82,9205	1,9365	13,9635
CaloSil E25	84,424	1,948	9,797	85,005	1,726	9,24	84,7145	1,837	9,5185
Ca(OH)2	95,58	-0,062	3,288	95,399	-0,015	3,443	95,4895	-0,0385	3,3655
E25, Ca(OH)2	95,069	-0,018	3,051	94,769	-0,026	2,619	94,919	-0,022	2,835
Balclean	83,186	2,038	12,967	82,979	2,053	12,81	83,0825	2,0455	12,8885
Ca(OH)2, Balclean	94,915	0,063	2,916	94,873	0,063	3,103	94,894	0,063	3,0095
FN1 Transparent	81,996	1,904	10,374	81,286	1,881	10,398	81,641	1,8925	10,386
FN1 BioMax	86,755	0,876	6,234	87,656	0,773	6,235	87,2055	0,8245	6,2345
Ca(OH)2, FN1 BioMax	95,154	-0,151	3,751	95,076	-0,156	3,344	95,115	-0,1535	3,5475
E25+TiO2	91,573	0,308	0,994	92,217	0,264	0,6	91,895	0,286	0,797
Ca(OH)2, E25+TiO2	96,714	-0,027	0,593	96,334	-0,003	0,695	96,524	-0,015	0,644
E25+ZnO	88,016	1,022	4,524	88,547	0,948	5,067	88,2815	0,985	4,7955
Ca(OH)2, E25+ZnO	95,181	0,016	3,013	95,233	0,022	3,036	95,207	0,019	3,0245
E25+TiO2+ZnO	91,592	0,474	1,16	92,413	0,279	0,657	92,0025	0,279	0,657
Ca(OH)2, E25+TiO2+ZnO	96,084	0,055	1,226	95,849	0,083	1,422	95,9665	0,069	1,324
Ca(OH)2+TiO2	95,729	-0,011	2,444	95,417	-0,019	2,291	95,573	-0,015	2,3675
25, Ca(OH)2+TiO2	95,562	-0,057	2,334	95,658	-0,006	2,332	95,61	-0,0315	2,333
Ca(OH)2+ZnO	95,861	0,06	3,22	95,948	0,097	3,258	95,9045	0,0785	3,239
E25, Ca(OH)2+ZnO	95,964	0,017	3,052	95,762	0,027	3,092	95,863	0,022	3,072
Ca(OH)2+TiO2+ZnO	96,138	0,091	2,707	96,068	0,058	2,616	96,103	0,0745	2,6615
E25, Ca(OH)2+TiO2+ZnO	95,983	0,033	2,546	96,106	0,032	2,529	96,0445	0,0325	2,5375

Vzorky	Jižní strana 4.4. 2022			Severní strana 4.4. 2022			Celkový průměr 4.4. 2022		
	Průměr vzorku 1., 2.			Průměr vzorku 3., 4.			Vzorky 1.-4.		
	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)
Vápenec (CaO3)	78,052	2,234	14,663	76,19	2,267	13,396	77,121	2,2505	14,0295
CaloSil E25	80,652	2,404	15,214	79,281	2,407	15,208	79,9665	2,4055	15,211
Ca(OH)2	90,338	0,927	9,386	91,976	0,704	7,433	91,157	0,8155	8,4095
E25, Ca(OH)2	90,453	0,872	8,325	90,804	0,736	7,045	90,6285	0,804	7,685
Balclean	78,363	2,55	16,333	77,167	2,108	14,118	77,765	2,329	15,2255
Ca(OH)2, Balclean	89,983	0,86	11,652	83,907	0,458	16,086	86,945	0,659	13,869
FN1 Transparent	79,418	2,601	16,405	77,231	2,636	16,942	78,3245	2,6185	16,6735
FN1 BioMax	78,998	2,536	15,068	79,261	2,451	15,97	79,1295	2,4935	15,519
Ca(OH)2, FN1 BioMax	90,37	0,827	7,715	92,183	0,517	5,871	91,2765	0,672	6,793
E25+TiO2	79,324	2,299	12,898	79,91	2,405	13,671	79,617	2,352	13,2845
Ca(OH)2, E25+TiO2	89,925	1,13	9,695	90,192	1,13	10,004	90,0585	1,13	9,8495
E25+ZnO	81,519	2,314	14,134	80,109	2,428	14,14	80,814	2,371	14,137
Ca(OH)2, E25+ZnO	92,019	0,623	6,638	91,769	0,808	7,587	91,894	0,7155	7,1125
E25+TiO2+ZnO	81,299	2,499	13,512	83,59	1,805	11,16	82,4445	2,152	12,336
Ca(OH)2, E25+TiO2+ZnO	91,237	1,032	7,47	92,031	0,7	7,422	91,634	0,866	7,446
Ca(OH)2+TiO2	88,811	1,674	10,286	88,766	1,307	9,79	88,7885	1,4905	10,038
25, Ca(OH)2+TiO2	89,437	1,553	10,042	89,047	1,243	9,803	89,242	1,398	9,9225
Ca(OH)2+ZnO	90,989	1,139	9,684	92,445	0,891	6,587	91,717	1,015	8,1355
E25, Ca(OH)2+ZnO	91,236	1,028	9,263	92,877	0,715	5,492	92,0565	0,8715	7,3775
Ca(OH)2+TiO2+ZnO	90,841	1,288	9,911	92,155	0,951	7,734	91,498	1,1195	8,8225
E25, Ca(OH)2+TiO2+ZnO	91,518	1,097	9,115	92,452	0,869	7,061	91,985	0,983	8,088

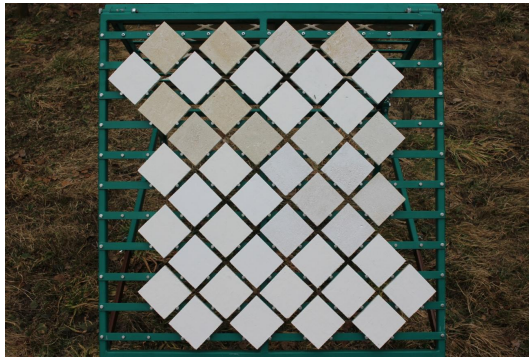
Vzorky	Jižní strana	Severní strana	Celkový průměr
	ΔE	ΔE	ΔE
Vápenec (CaO ₃)	4,22	7,39	5,81
CaloSil E25	6,62	8,30	7,43
Ca(OH) ₂	8,10	5,31	6,70
E25, Ca(OH) ₂	7,07	5,99	6,53
Balclean	5,90	5,96	5,82
Ca(OH) ₂ , Balclean	10,06	17,00	13,47
FN1 Transparent	6,60	7,74	7,15
FN1 BioMax	11,87	12,96	12,42
Ca(OH) ₂ , FN1 BioMax	6,29	3,90	5,09
E25+TiO ₂	17,20	18,08	17,63
Ca(OH) ₂ , E25+TiO ₂	11,41	11,21	11,31
E25+ZnO	11,67	12,48	12,04
Ca(OH) ₂ , E25+ZnO	4,85	5,77	5,31
E25+TiO ₂ +ZnO	16,21	13,80	15,21
Ca(OH) ₂ , E25+TiO ₂ +ZnO	7,96	7,14	7,54
Ca(OH) ₂ +TiO ₂	10,59	10,11	10,35
25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂	9,98	10,05	10,01
Ca(OH) ₂ +ZnO	8,17	4,90	6,51
E25, Ca(OH) ₂ +ZnO	7,87	3,82	5,81
Ca(OH) ₂ +TiO ₂ +ZnO	9,02	6,50	7,76
E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ +ZnO	8,01	5,88	6,94

9.2 Nasákavost

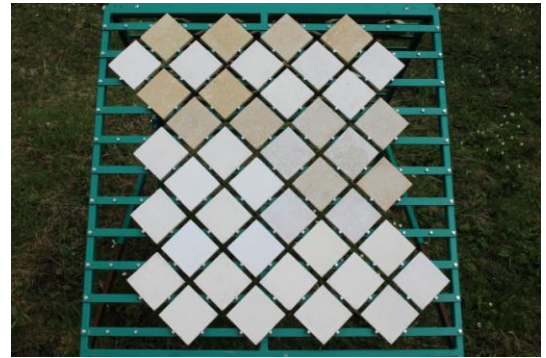
Hmotnost houbičky m [g] v čase t [min]

	Vzorek	0	2	4	6	8	10
1.	Vápenec CaCO ₃ bez povrchové úpravy	73,17	71,029	69,691	68,878	68,134	67,508
	Vápenec CaCO ₃ bez povrchové úpravy přeměření	91,275	83,921	82,981	82,102	81,303	80,59
2.	CaLoSil E25	92,121	89,419	87,943	86,895	85,938	84,964
3.	Ca(OH) ₂ (21 hm. %)	100,469	96,209	93,342	91,127	89,306	87,71
4.	CaLoSil E25, Ca(OH) ₂	91,186	89,123	86,945	85,1	83,574	82,149
5.	Balclean	86	85,671	84,57	83,55	82,74	82,042
6.	Ca(OH) ₂ +Balclean	94,241	90,839	88,424	86,563	84,927	83,596
7.	FN Transparent	87,82	84,755	83,06	81,736	80,506	79,485
8.	FN BioMax	83,741	81,37	80,703	79,636	78,595	77,756
9.	Ca(OH) ₂ +FN BioMax	89	86,58	84,73	82,287	80,964	79,775
10.	CaLoSil E25+TiO ₂ (8 hm %)	82,857	81,103	80,337	79,395	78,567	77,88
11.	Ca(OH) ₂ , CaLoSil E25+TiO ₂ (8 hm %)	91,55	89,132	88,045	87,037	85,748	84,744
12.	CaLoSil E25+ZnO (8 hm %)	85,59	89,4	88,193	87,153	86,323	85,528
13.	Ca(OH) ₂ , CaLoSil E25+ZnO (8 hm %)	92,583	89,411	87,47	86,021	84,783	83,766
14.	CaLoSil E25+TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	86,028	89,345	82,087	81,062	80,146	79,314
15.	Ca(OH) ₂ , CaLoSil E25+TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	90,038	88,754	87,19	85,638	84,445	83,286
16.	Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (8 hm %)	87,545	85,253	83,752	82,449	81,252	80,1
17.	CaLoSil E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (8 hm %)	93,175	90,416	88,343	86,696	85,292	84,107
18.	Ca(OH) ₂ +ZnO (8 hm %)	87,1	83,903	82,34	80,392	79,092	77,634
19.	CaLoSil E25, Ca(OH) ₂ +ZnO (8 hm %)	92,438	89,32	86,086	84,223	82,24	80,7
20.	Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	85,713	83,131	81,218	79,453	77,952	76,598
21.	CaLoSil E25, Ca(OH) ₂ +TiO ₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)	91,24	88,697	86,673	85,151	83,762	82,513

9.3 Stojan se vzorky v průběhu exteriérového testu



Stav vzorku na jižní straně, 1. dubna 2021.



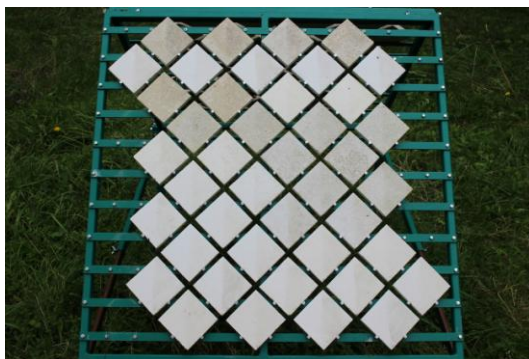
Stav vzorků na jižní straně, 1. května 2021.



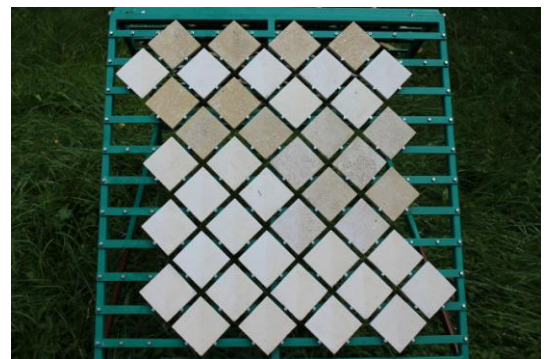
Stav vzorků na jižní straně, 1. června 2021.



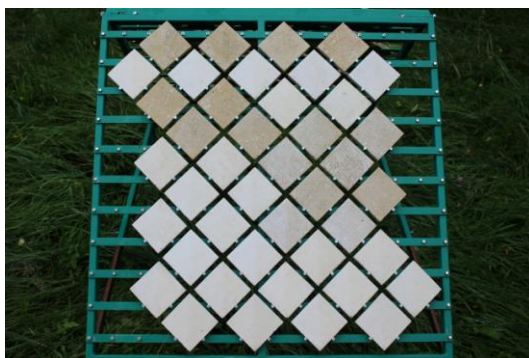
Stav vzorků po aplikaci bakterií na jižní straně, 1. června 2021.



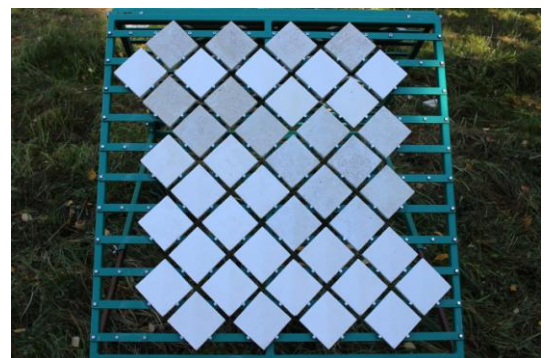
Stav vzorků na jižní straně, 1. července 2021.



Stav vzorků na jižní straně, 1. srpna 2021.



Stav vzorků na jižní straně, 1. září 2021.



Stav vzorků na jižní straně, 1. října 2021.



Stav vzorků na jižní straně, 1. listopadu 2021.



Stav vzorků na jižní straně, 1. prosince 2021.



Stav vzorků na jižní straně, 1. ledna 2022.



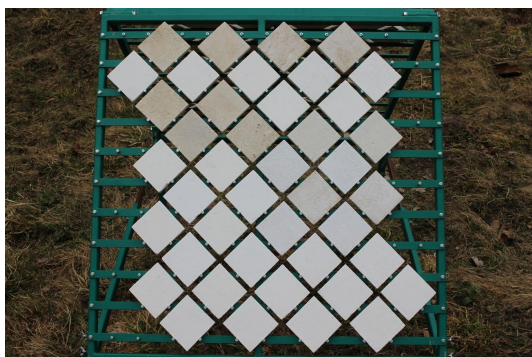
Stav vzorků na jižní straně, 1. února 2022.



Stav vzorků na jižní straně, 1. března 2022.



Stav vzorků na jižní straně, 1. dubna 2022.



Stav vzorků na severní straně, 1. dubna 2021.



Stav vzorků na severní straně, 1. května 2021.



Stav vzorků na severní straně, 1. června 2021.



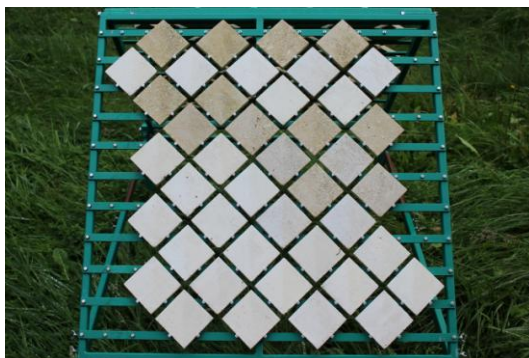
Stav vzorků po aplikaci bakterií na severní straně, 1. června 2021.



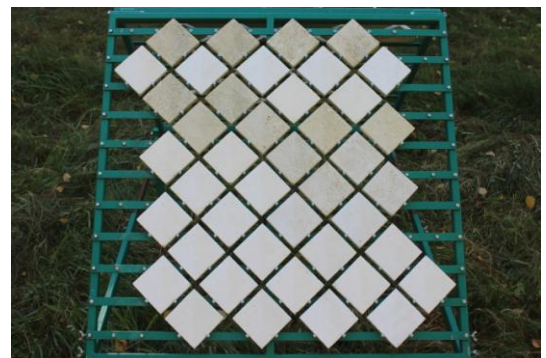
Stav vzorků na severní straně, 1. července 2021.



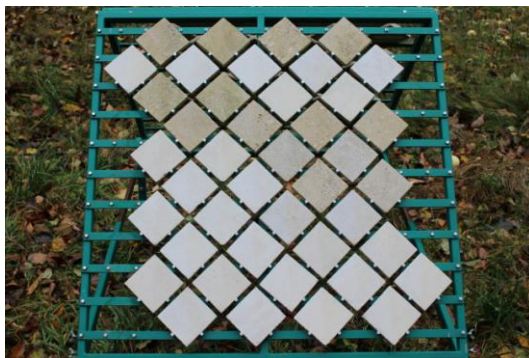
Stav vzorků na severní straně, 1. srpna 2021.



Stav vzorků na severní straně, 1. září 2021.



Stav vzorků na severní straně, 1. října 2021.



Stav vzorků na severní straně, 1. listopadu 2021.



Stav vzorků na severní straně, 1. prosince 2021.



Stav vzorků na severní straně, 1. ledna 2022.



Stav vzorků na severní straně, 1. února 2022.



Stav vzorků na severní straně, 1. března 2022.



Stav vzorků na severní straně, 1. dubna 2022.

9.4 Vzorky před a po roční expozici v exteriéru



Vápenec CaCO_3 bez povrchové úpravy: před.



Vápenec CaCO_3 bez povrchové úpravy: po.



CaLoSiL E25: před.



CaLoSiL E25: po.



CaOH_2 (21 hm. %): před.



CaOH_2 (21 hm. %): po.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂: před.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂: po.



Balclean: před.



Balclean: po.



Ca(OH)₂+Balclean: před.



Ca(OH)₂+Balclean: po.



FN Transparent: před.



FN Transparent: po.



FN BioMax: před.



FN BioMax: po.



Ca(OH)₂+FN BioMax: před.



Ca(OH)₂+FN BioMax: po.



CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %): před.



CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %): po.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %):
před.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %): po.



CaLoSil E25+ZnO (8 hm %): před.



CaLoSil E25+ZnO (8 hm %): po.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+ZnO (8 hm %):
před.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+ZnO (8 hm %): po.



CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): před.



CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): po.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): před.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): po.



Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %): před.



Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %): po.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %):
před.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %): po.



Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %): před.



Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %): po.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %):
před.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %): po.



$\text{Ca(OH)}_2 + \text{TiO}_2$ (4 hm %) + ZnO (4 hm %):
před.



$\text{Ca(OH)}_2 + \text{TiO}_2$ (4 hm %) + ZnO (4 hm %):
po.



CaLoSil E25, $\text{Ca(OH)}_2 + \text{TiO}_2$ (4
hm %) + ZnO (4 hm %): před.



CaLoSil E25, $\text{Ca(OH)}_2 + \text{TiO}_2$ (4
hm %) + ZnO (4 hm %): po.

9.5 Stereomikroskop 10 násobné zvětšení

Vzorky před a po roční expozici v exteriéru.



Vápenec CaCO₃ bez povrchové úpravy: před.



Vápenec CaCO₃ bez povrchové úpravy: po.



CaLoSiL E25: před.



CaLoSiL E25: po.



CaOH₂ (21 hm. %): před.



CaOH₂ (21 hm. %): po.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂: před.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂: po.



Balclean: před.



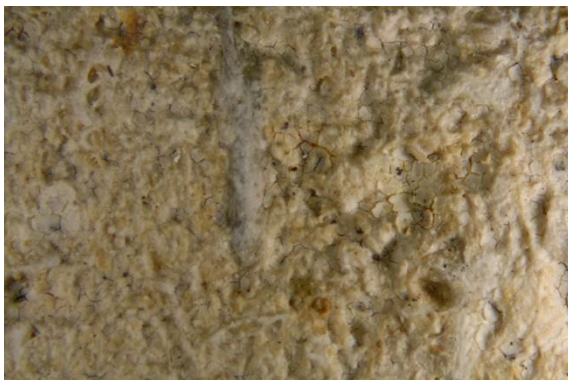
Balclean: po.



Ca(OH)₂+Balclean: před.



Ca(OH)₂+Balclean: po.



FN Transparent: před.



FN Transparent: po.



FN BioMax: před.



FN BioMax: po.



Ca(OH)₂+FN BioMax: před.



Ca(OH)₂+FN BioMax: po.



CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %): před.



CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %): po.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %):
před.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %): po.



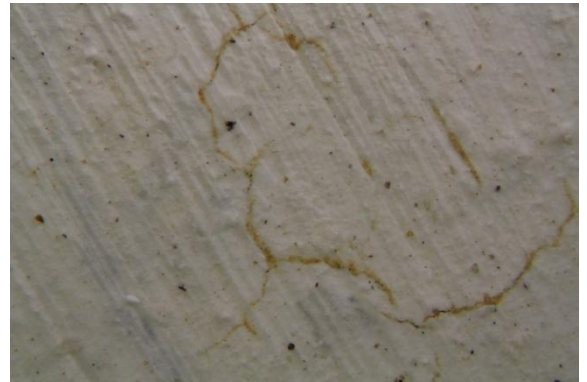
CaLoSil E25+ZnO (8 hm %): před.



CaLoSil E25+ZnO (8 hm %): po.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+ZnO (8 hm %): před.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+ZnO (8 hm %): po.



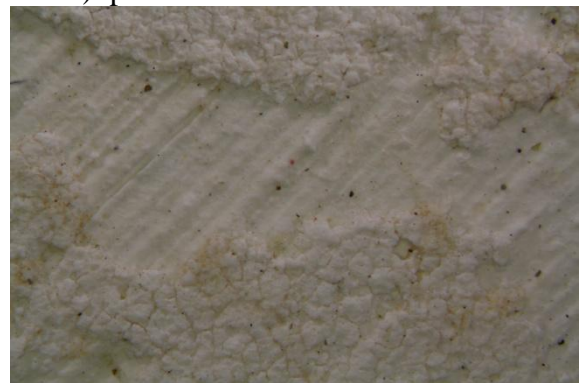
CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): před.



CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): po.



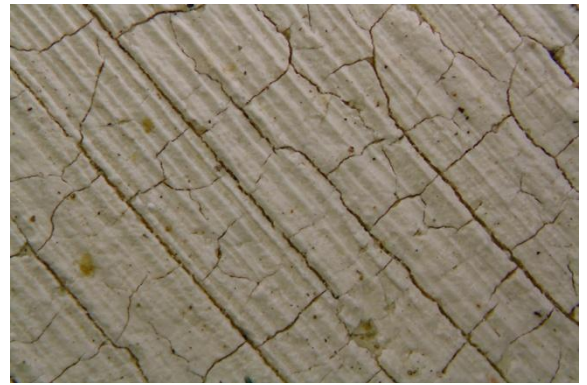
Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): před.



Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %): po.



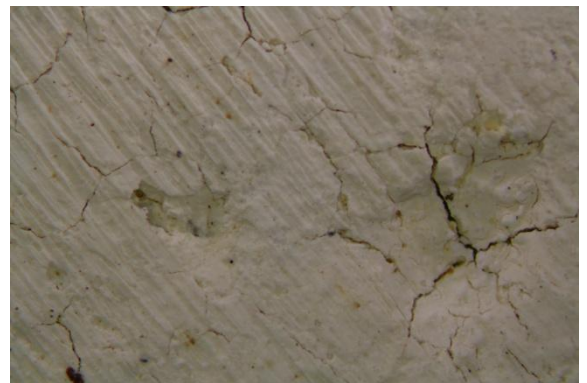
Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %): před.



Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %): po.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %):
před.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %): po.



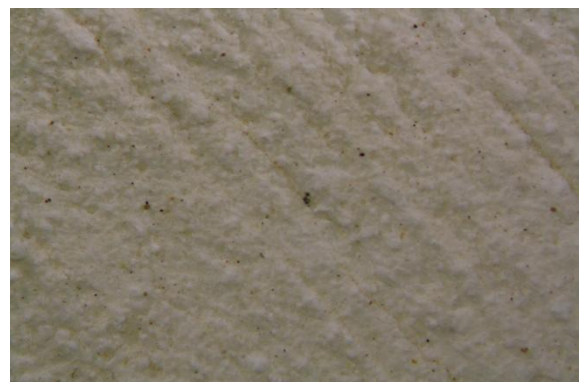
Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %): před.



Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %): po.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %):
před.



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %): po.



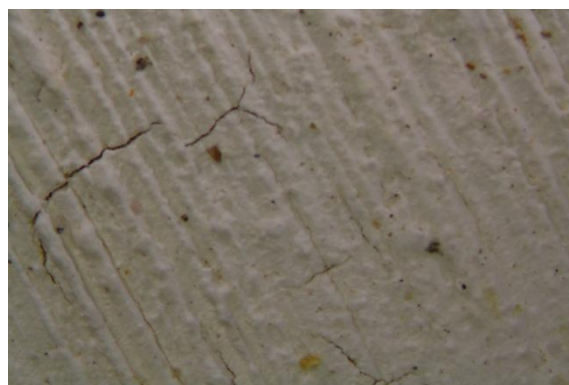
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2$ (4 hm %) + ZnO (4 hm %):
před.



$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2$ (4 hm %) + ZnO (4 hm %):
po.



CaLoSil E25, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2$ (4
hm %) + ZnO (4 hm %): před.

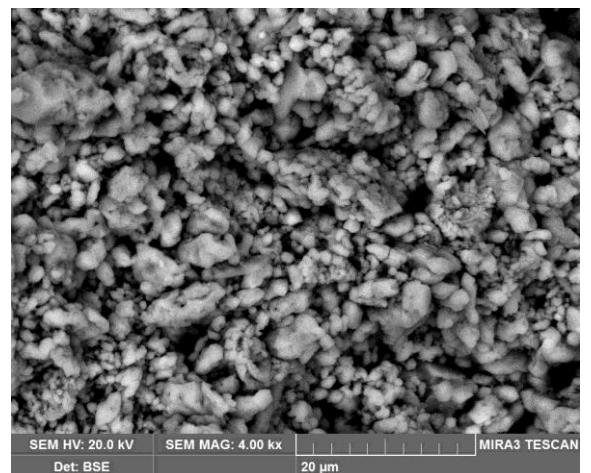
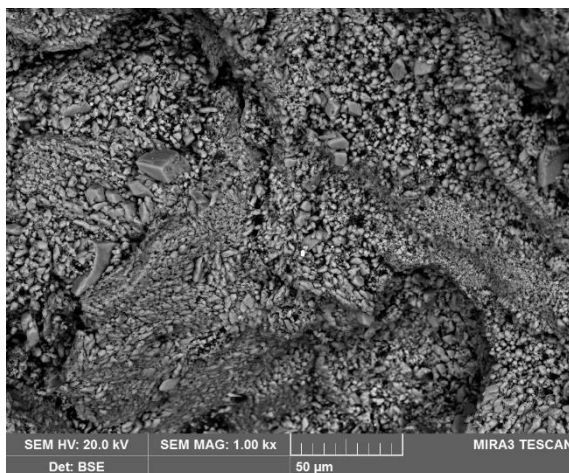
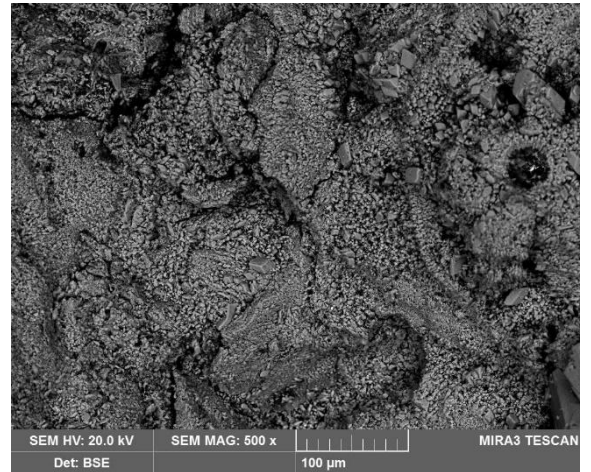
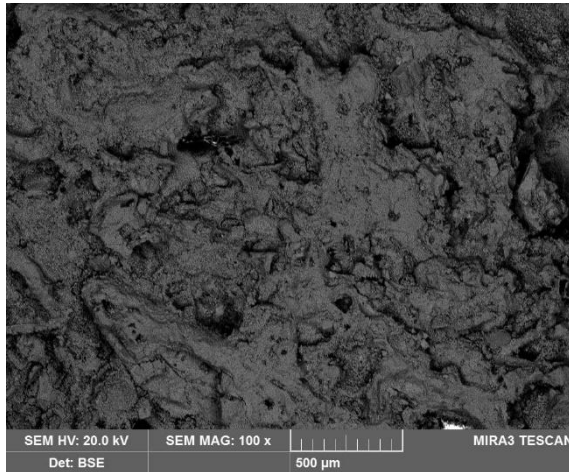


CaLoSil E25, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2$ (4
hm %) + ZnO (4 hm %): po.

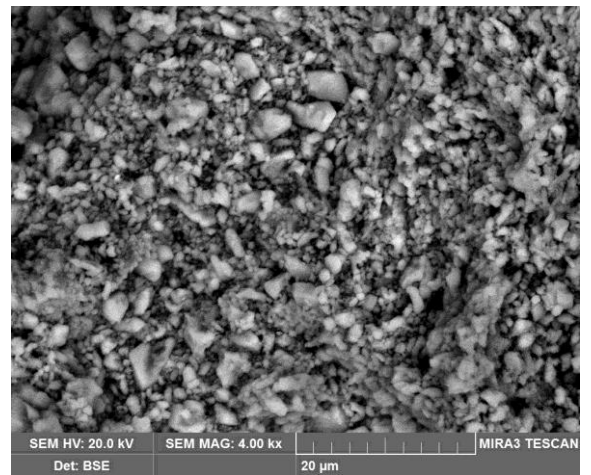
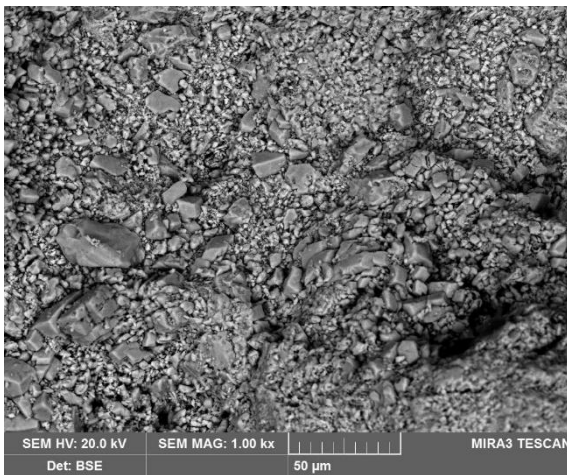
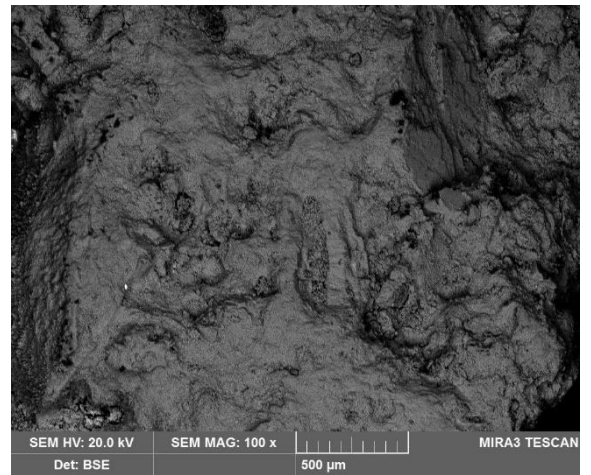
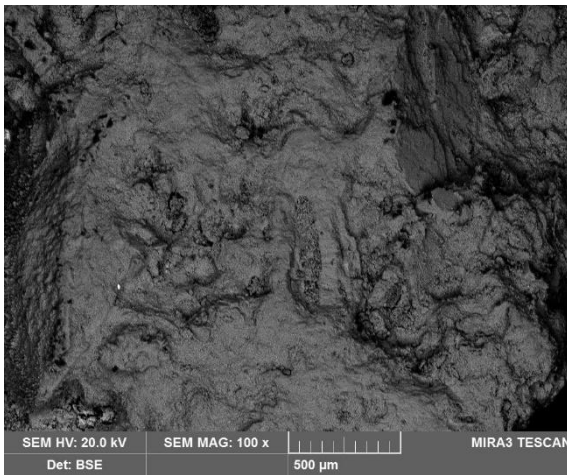
9.6 Mikrostruktura povrch

Mikrostruktura povrchu vzorků (rastrovací elektronový mikroskop, detektor zpětně odražených elektronů, urychlovací napětí 20 kV, povrch vzorků upravený pouhliččením.

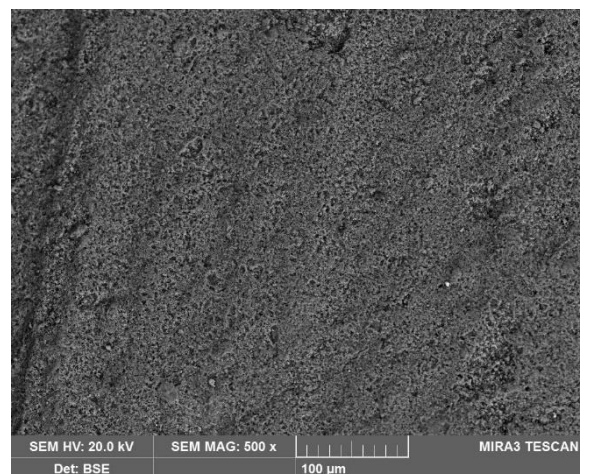
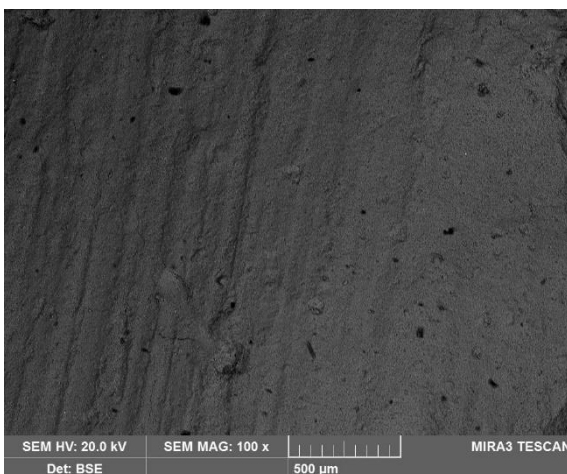
Vápenec CaCO_3 bez povrchové úpravy

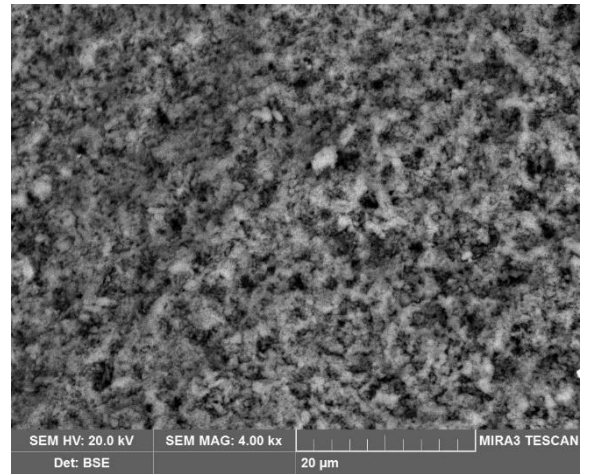
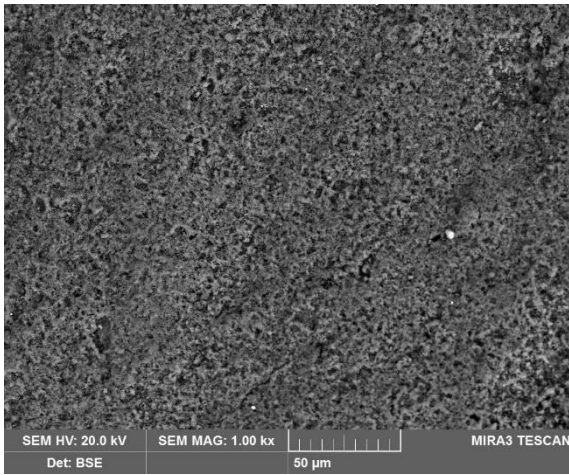


CaLoSiL E25

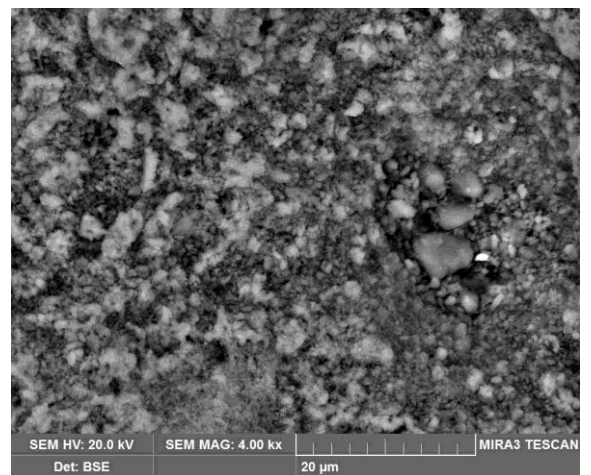
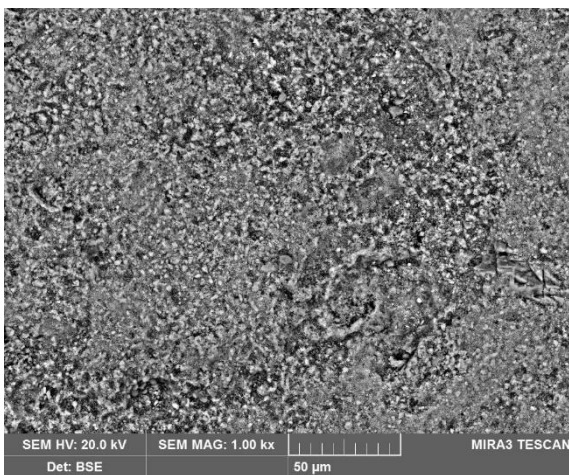
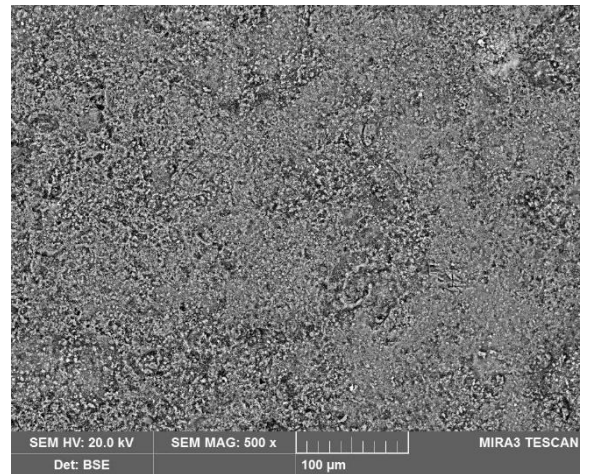
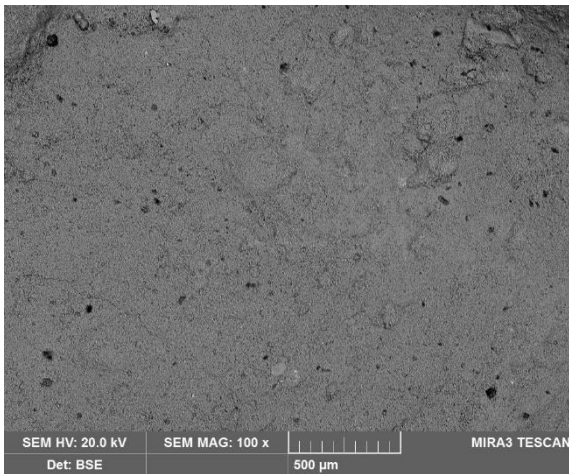


CaOH₂ (21 hm. %)

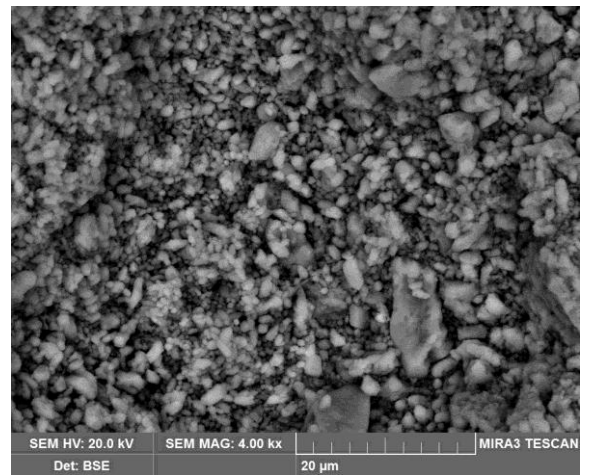
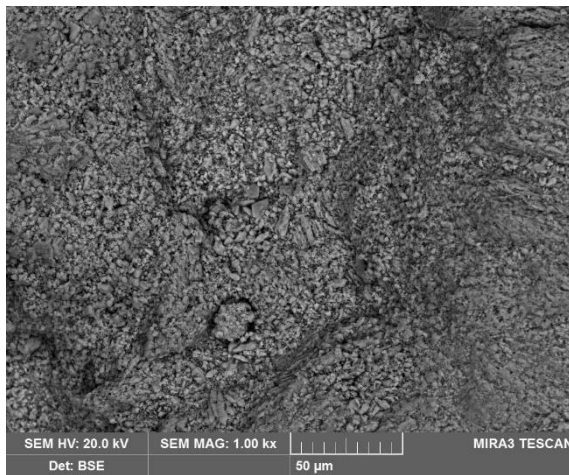
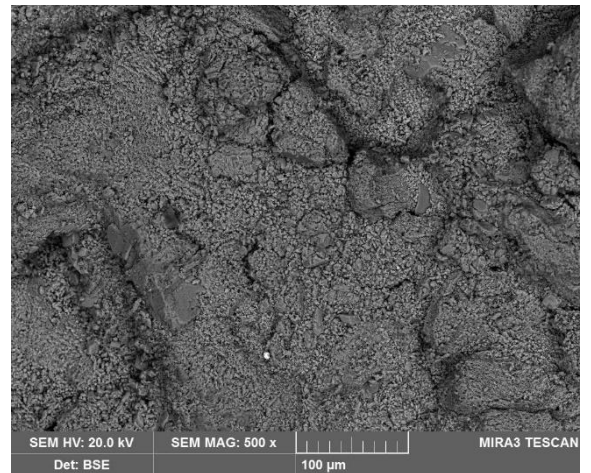
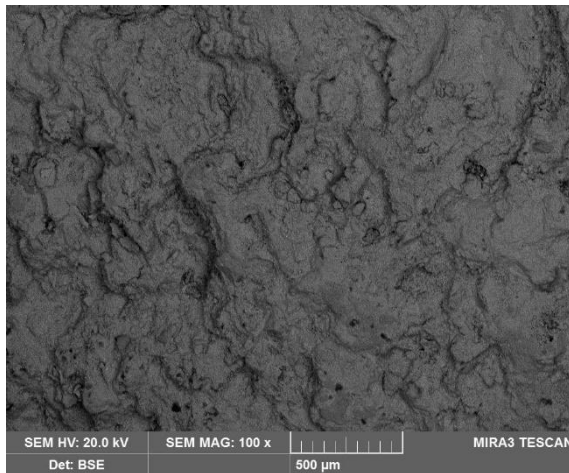




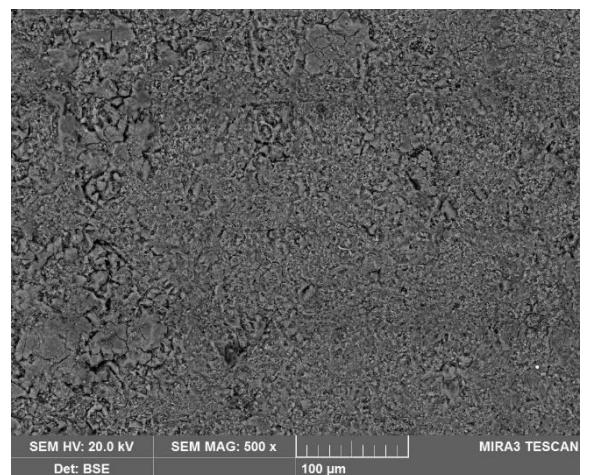
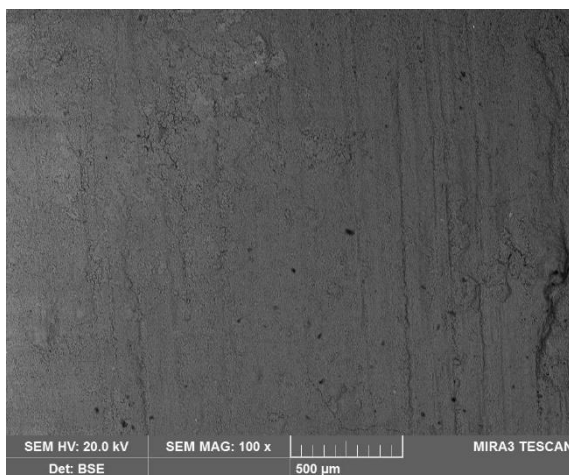
CaLoSil E25, Ca(OH)₂

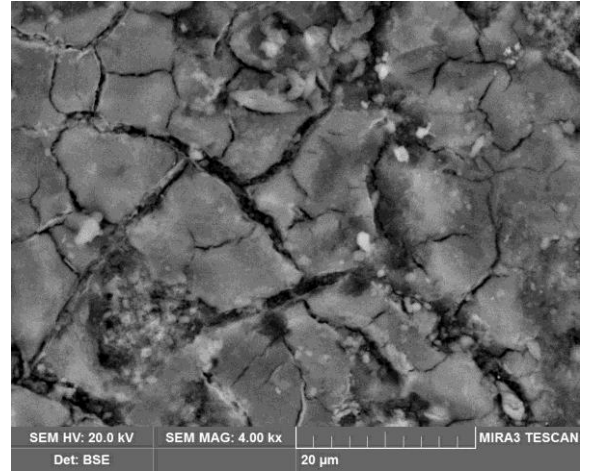
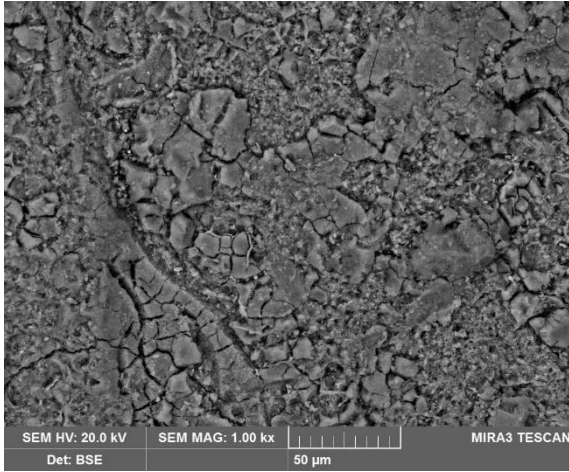


Balclean

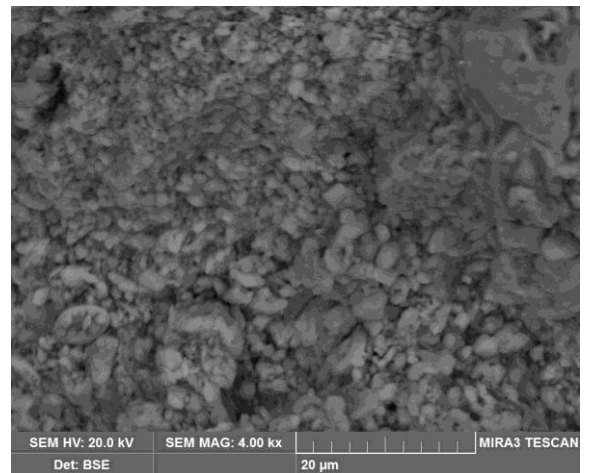
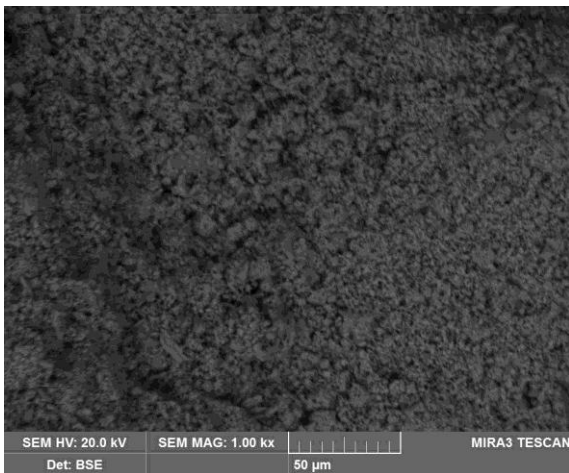
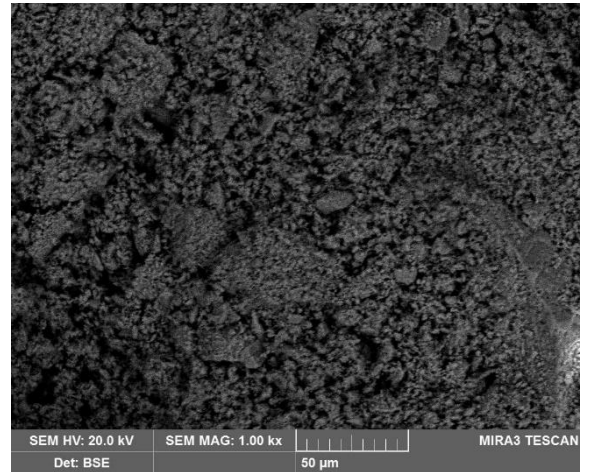
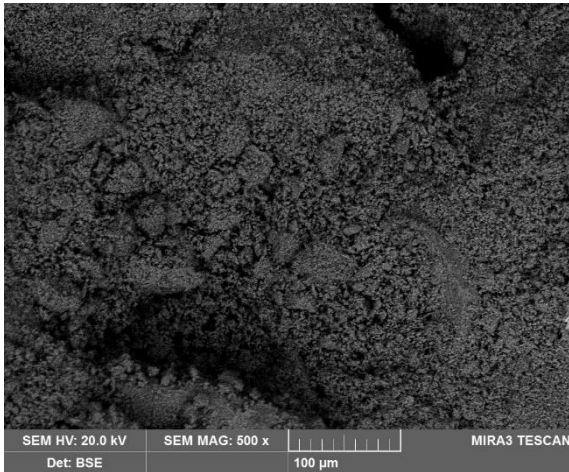


Ca(OH)₂+Balclean

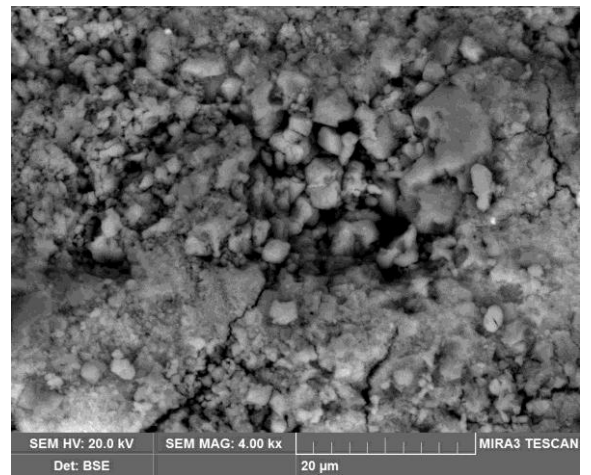
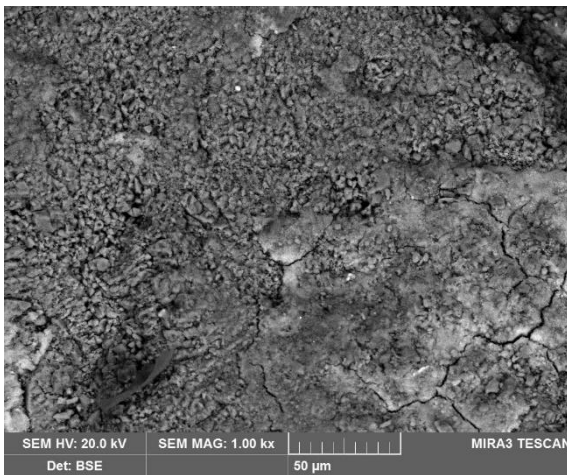
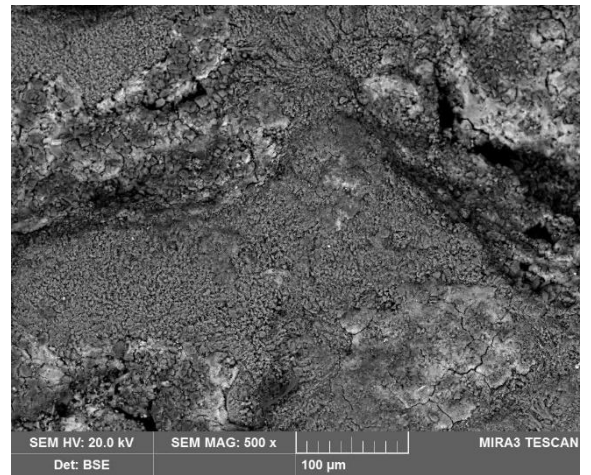
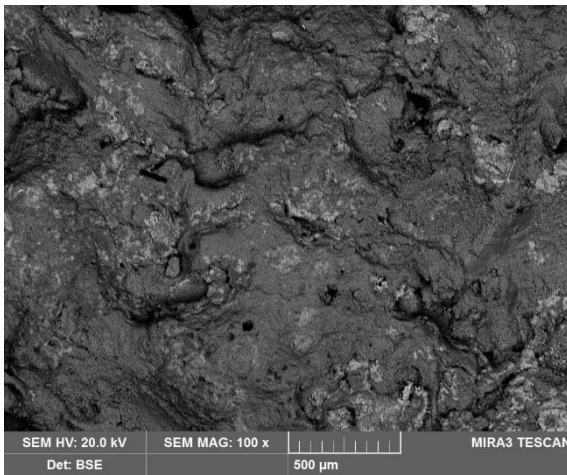




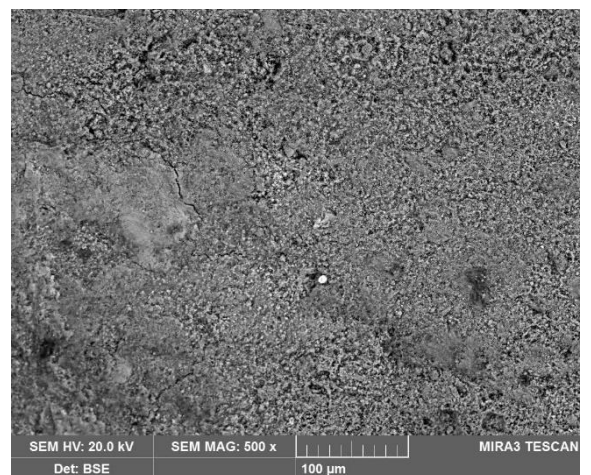
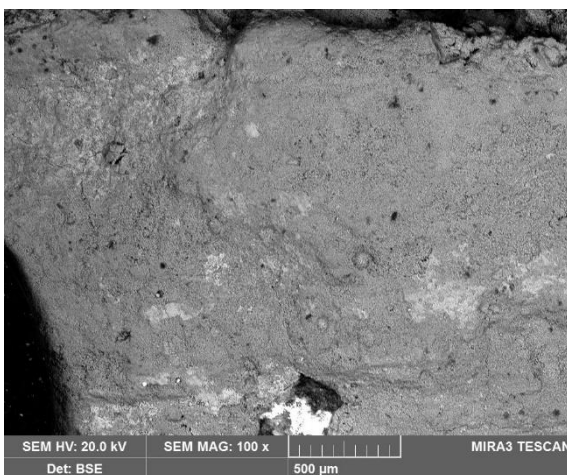
FN Transparent

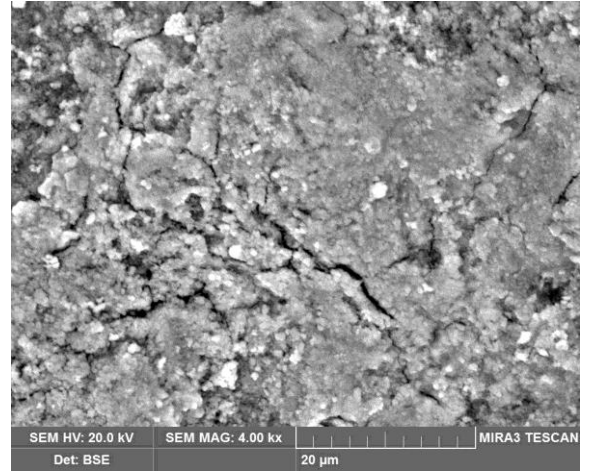
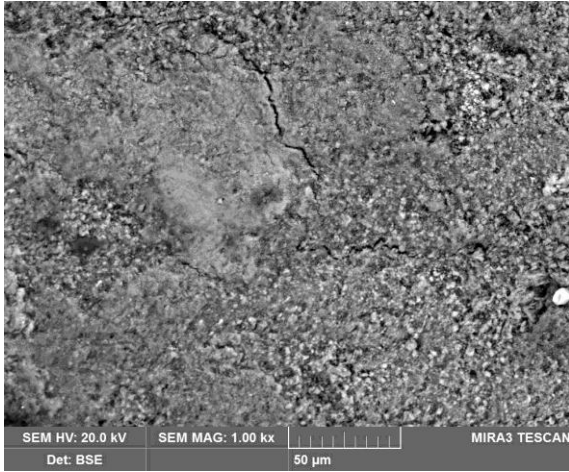


FN BioMax

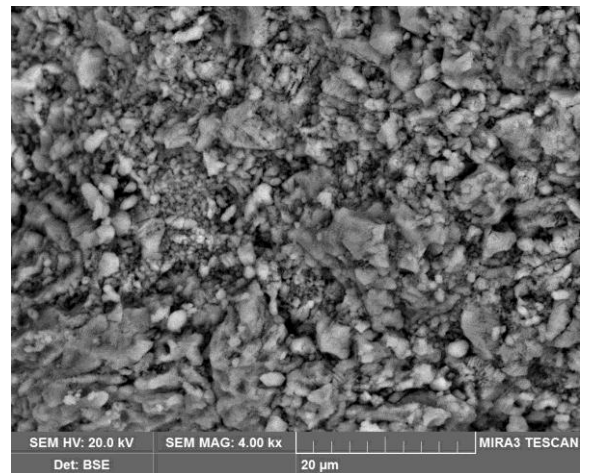
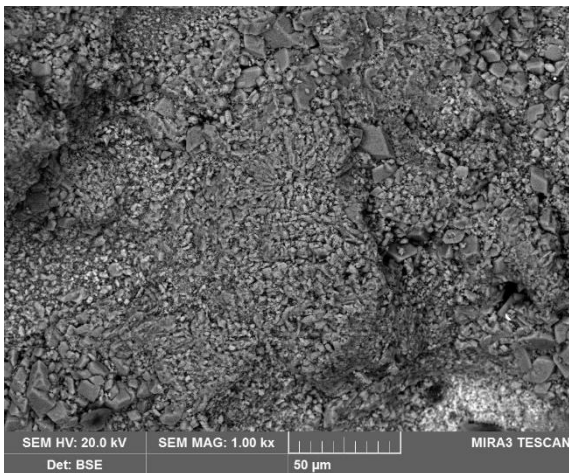
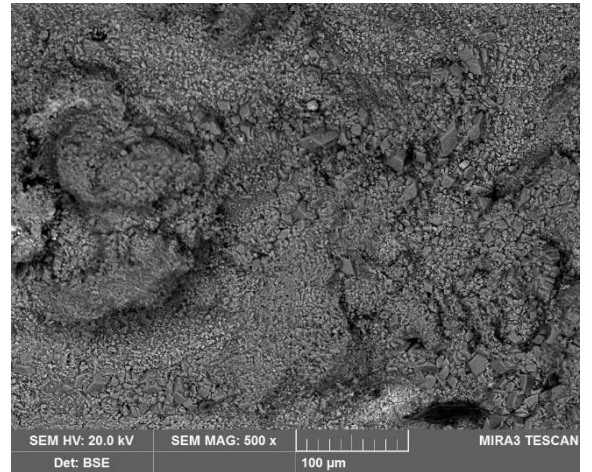
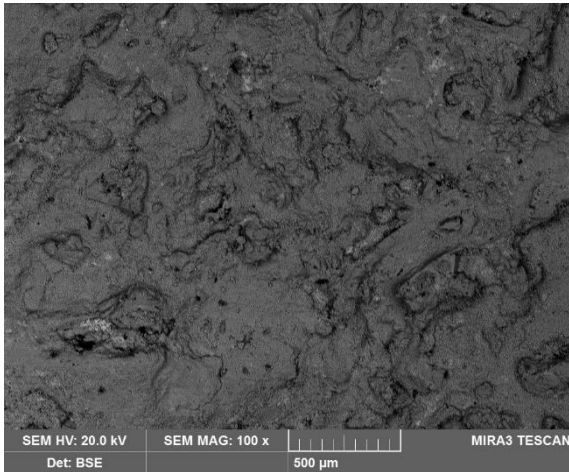


Ca(OH)₂+FN BioMax

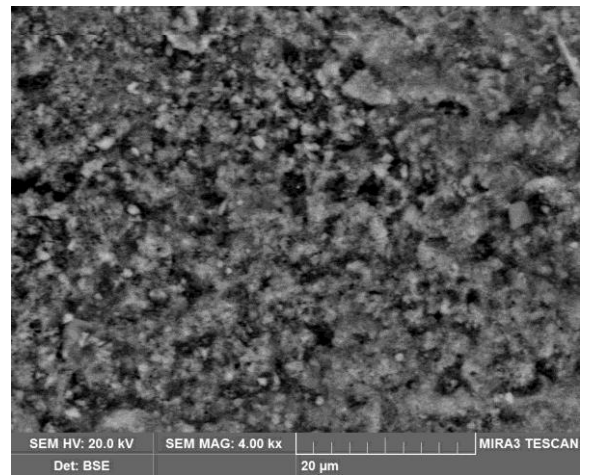
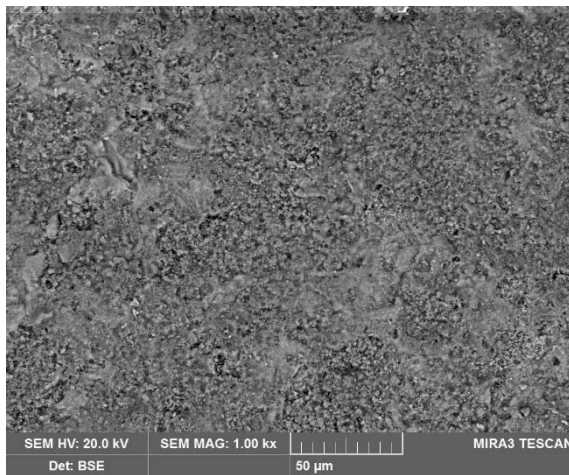
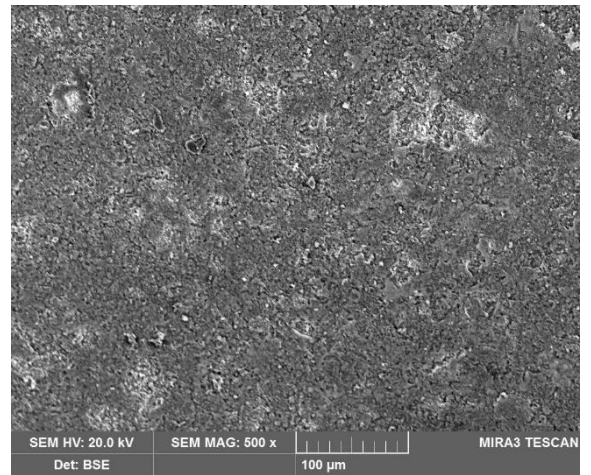
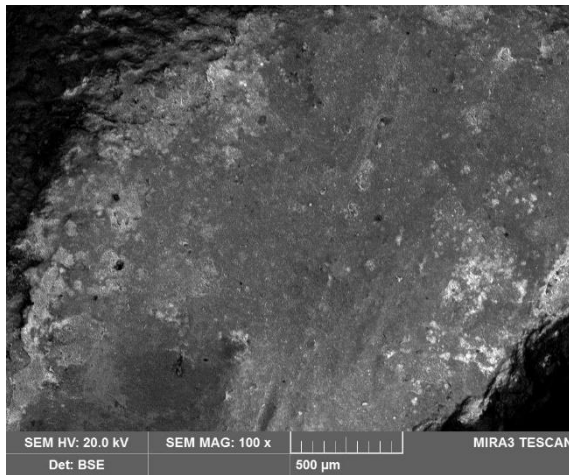




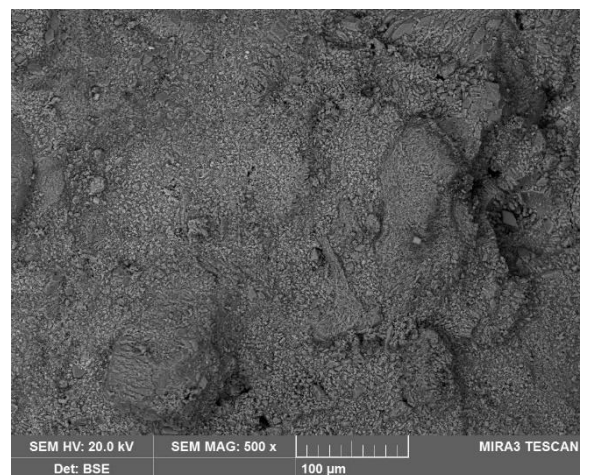
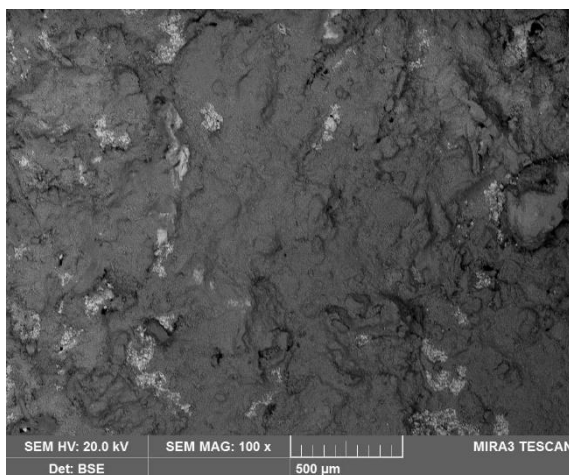
CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %)

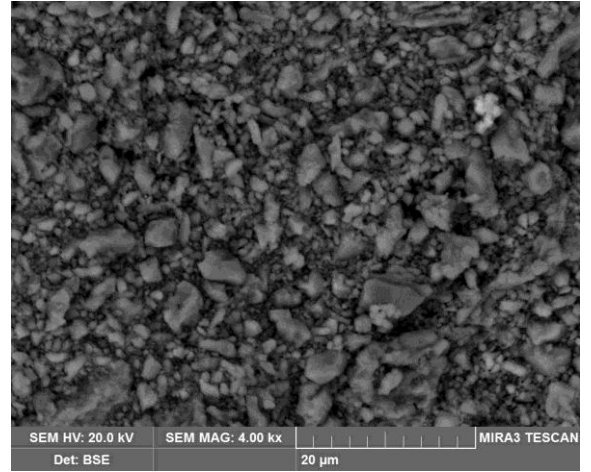
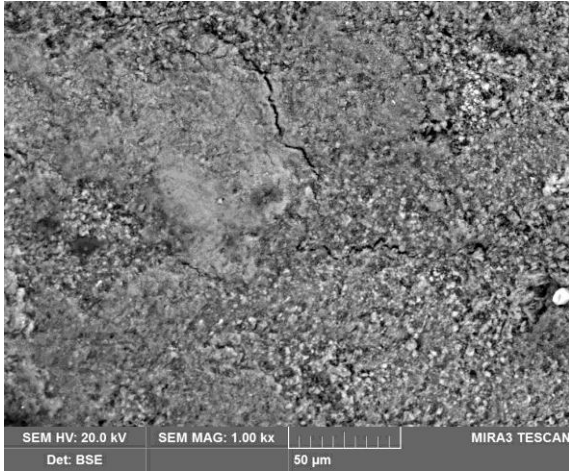


Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (8 hm %)

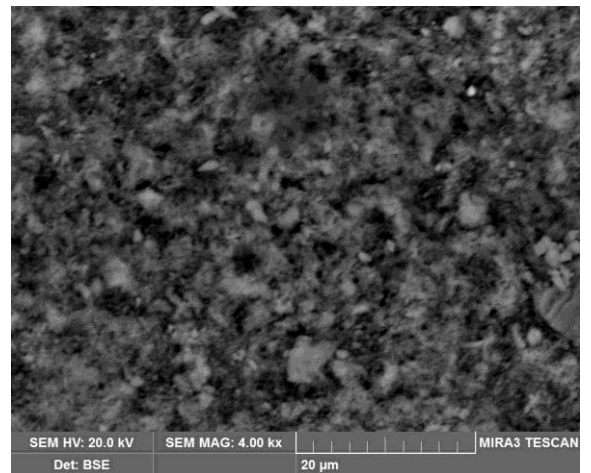
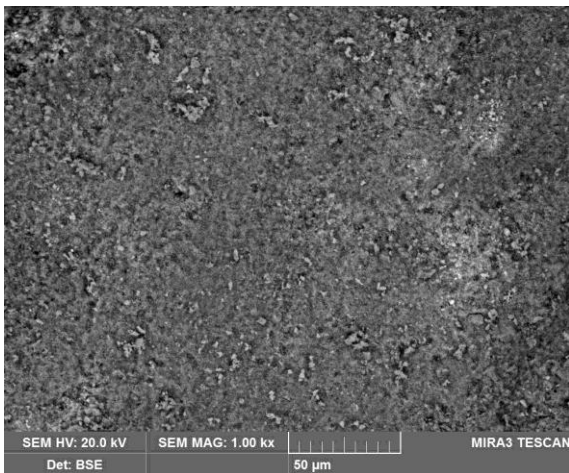
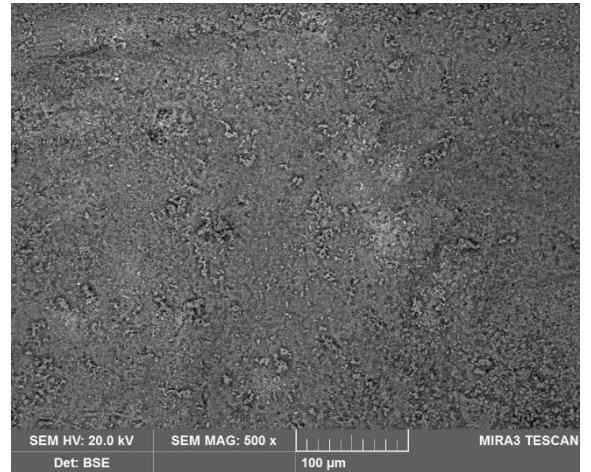
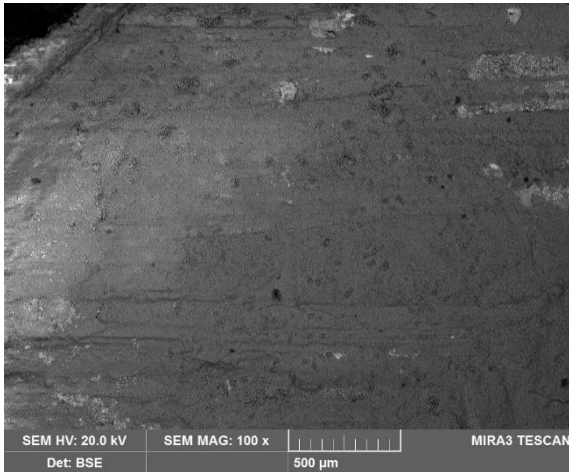


CaLoSil E25+ZnO (8 hm %)

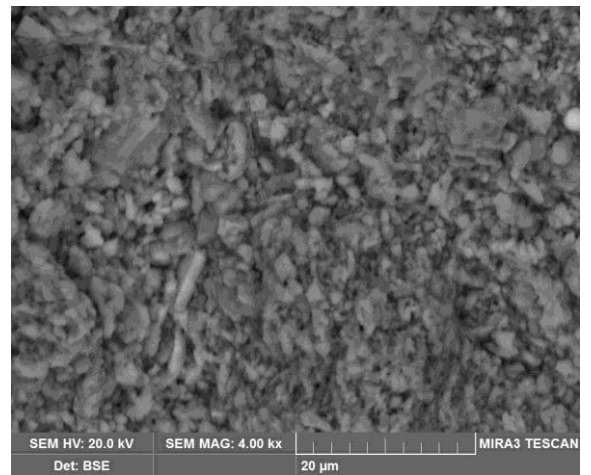
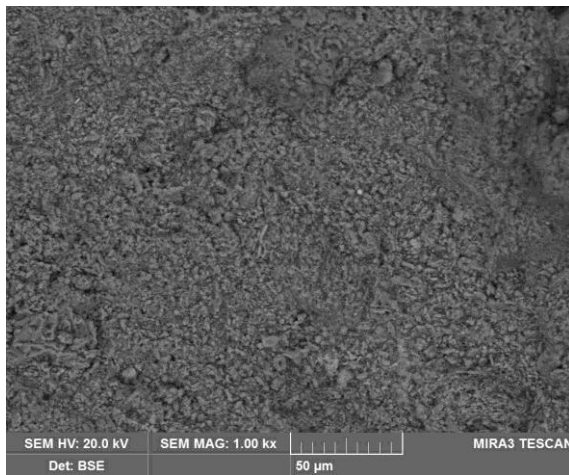
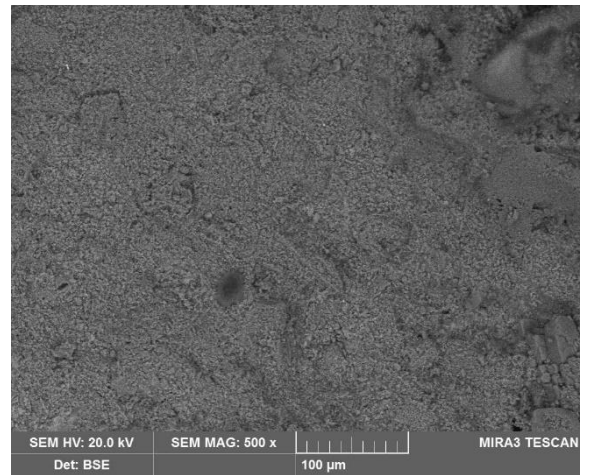
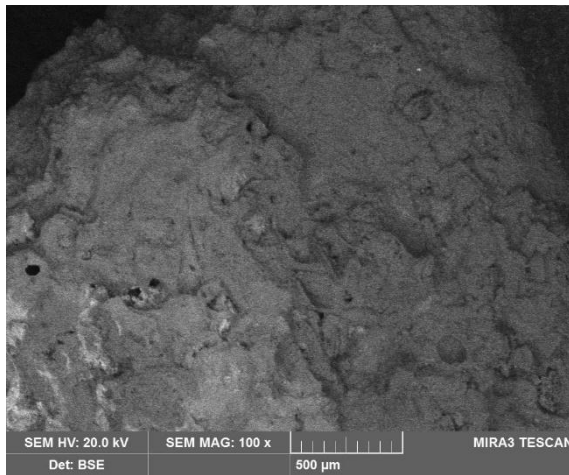




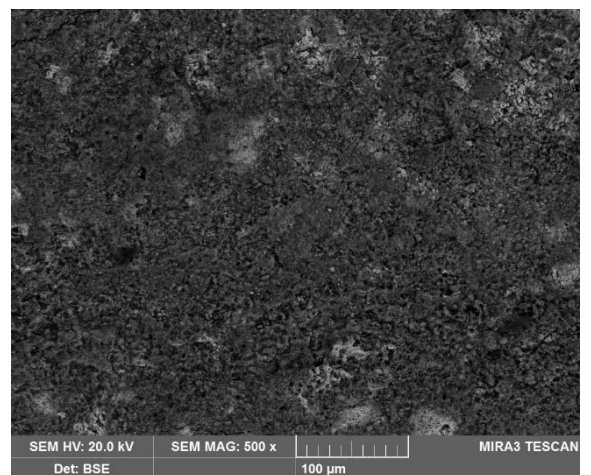
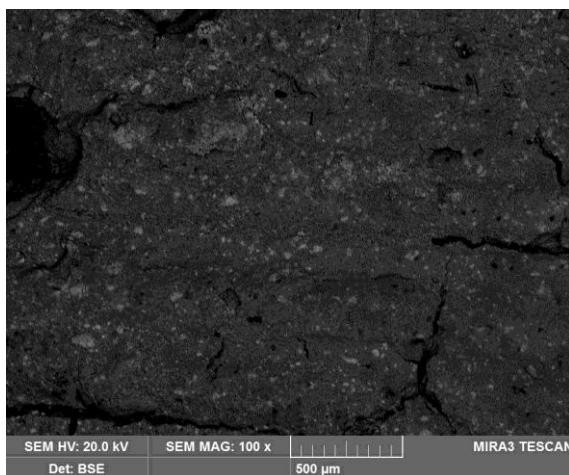
Ca(OH)₂, CaLoSil E25+ZnO (8 hm %)

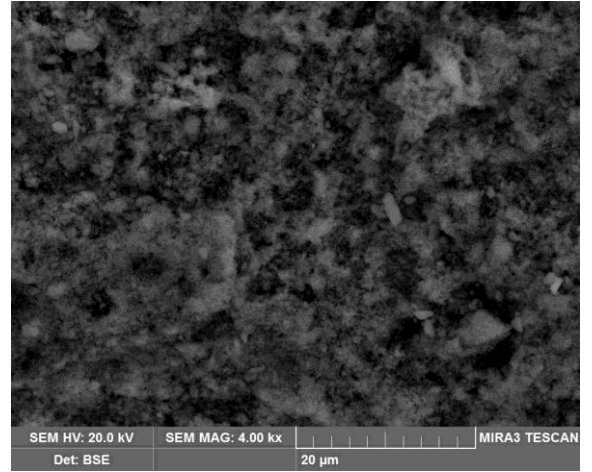
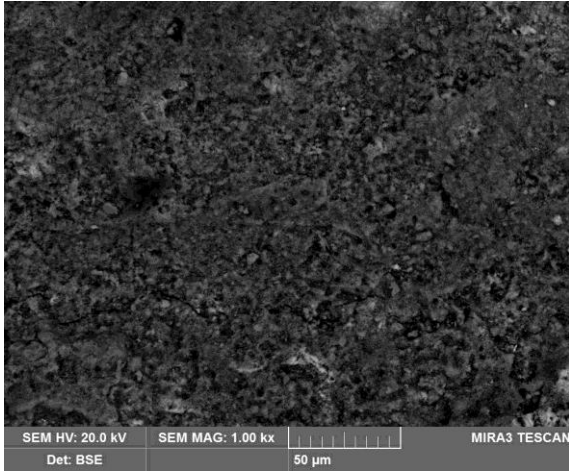


CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)

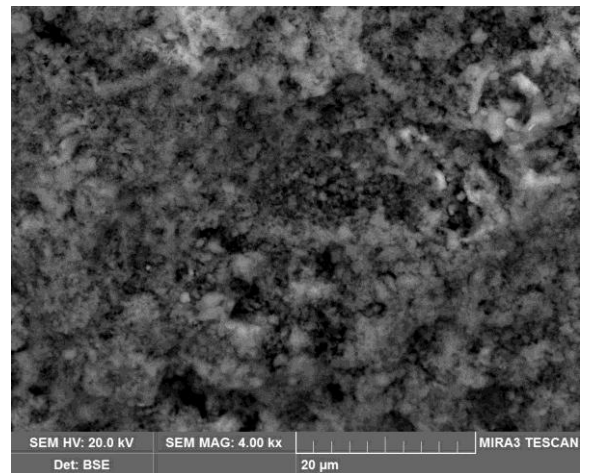
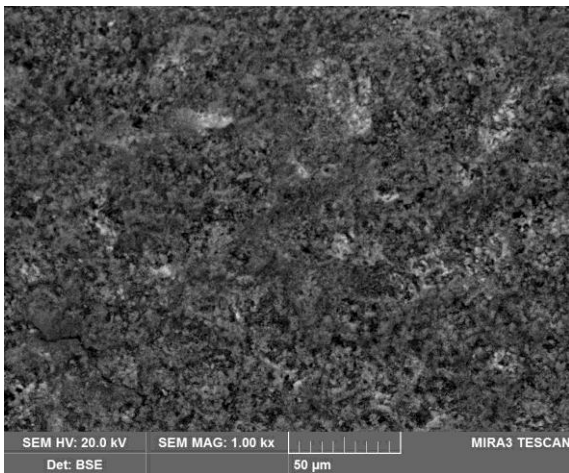
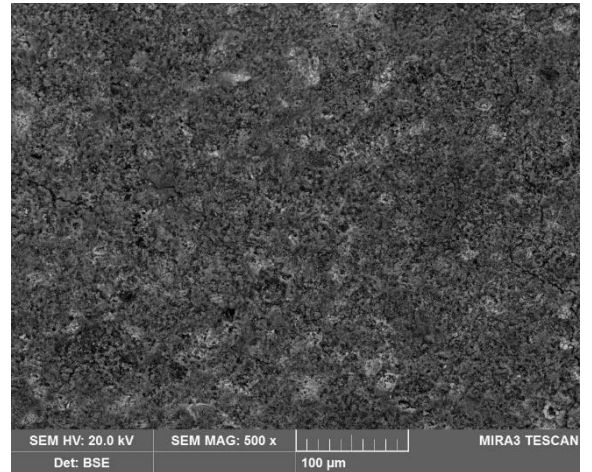
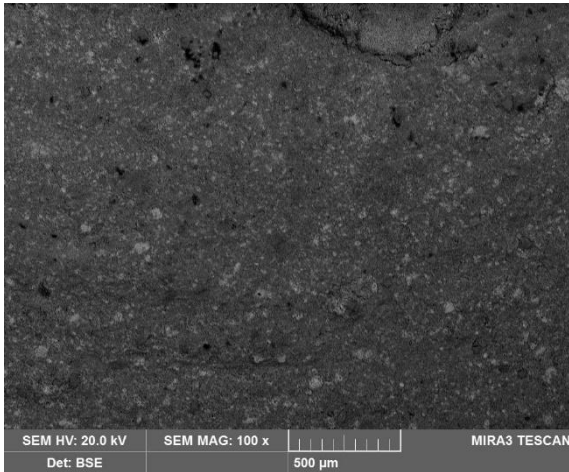


Ca(OH)₂, CaLoSil E25+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)

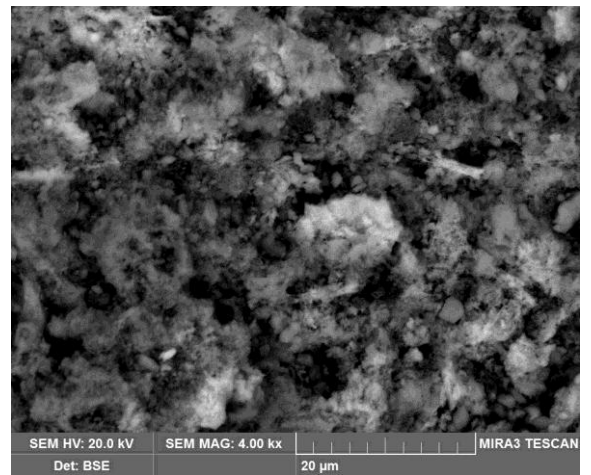
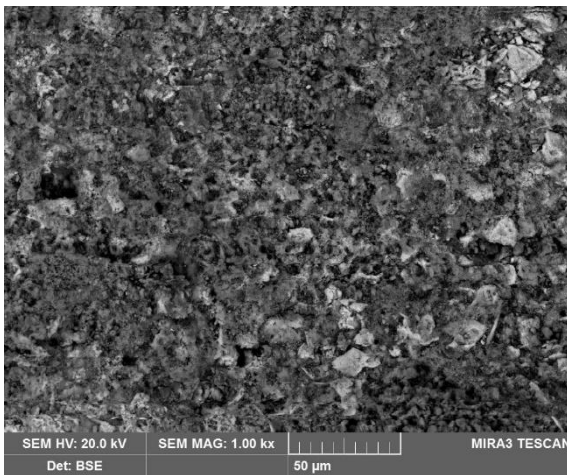
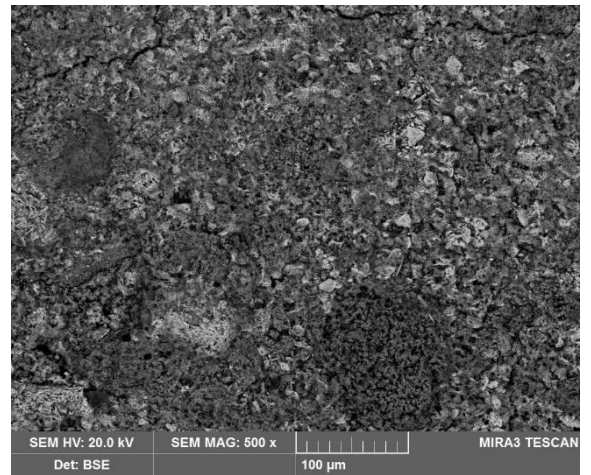
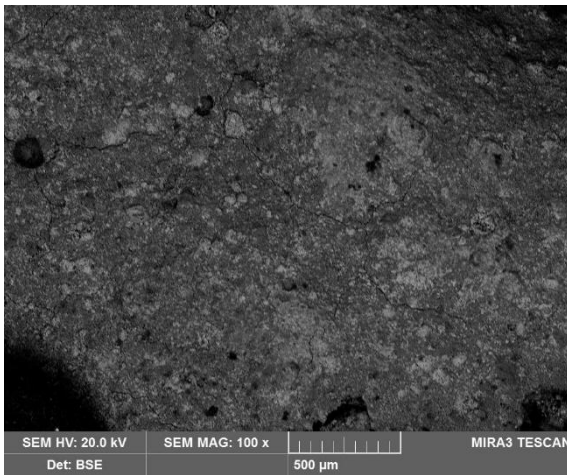




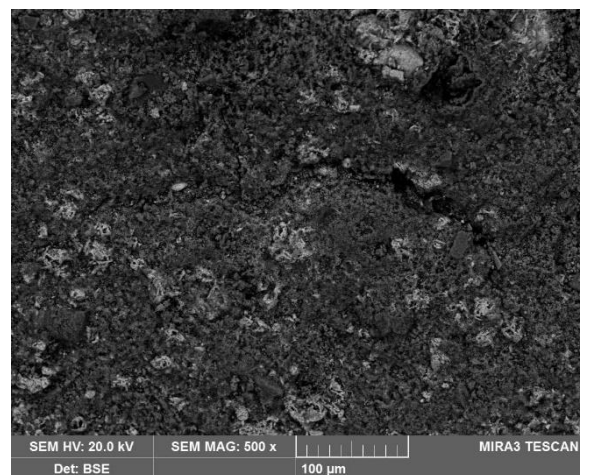
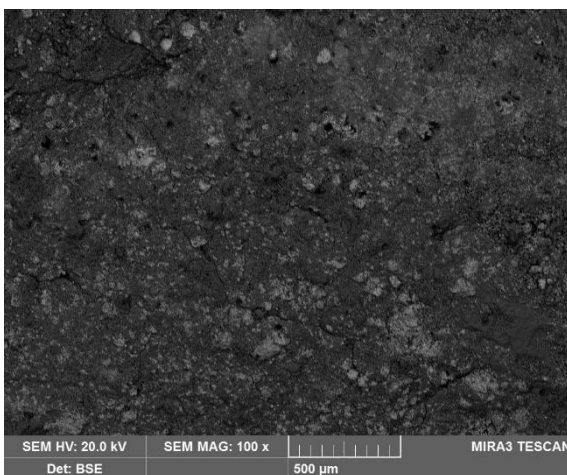
Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %)

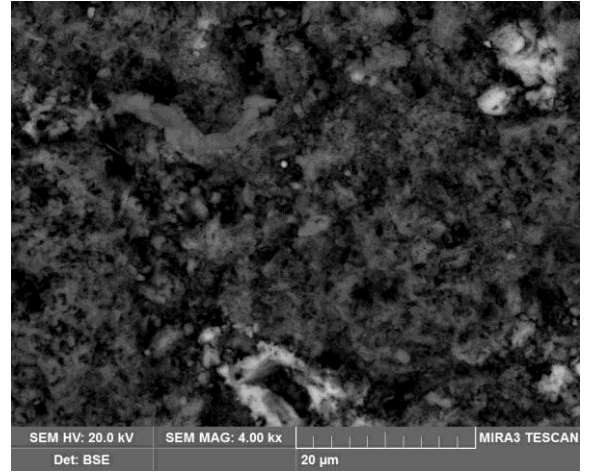
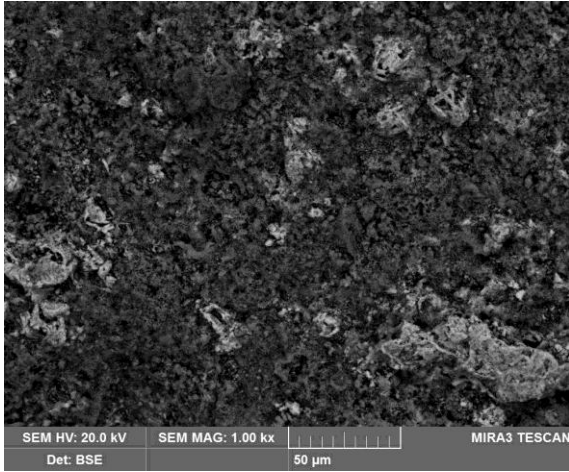


CaLoSil E25, Ca(OH)₂+TiO₂ (8 hm %)

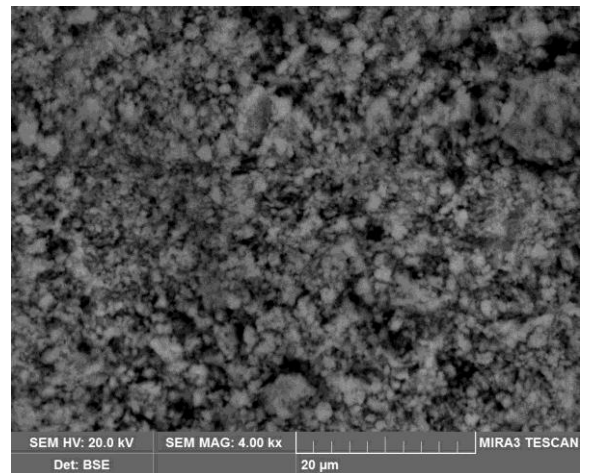
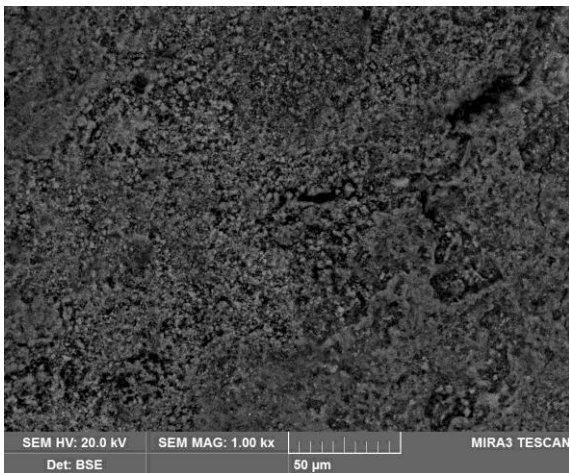
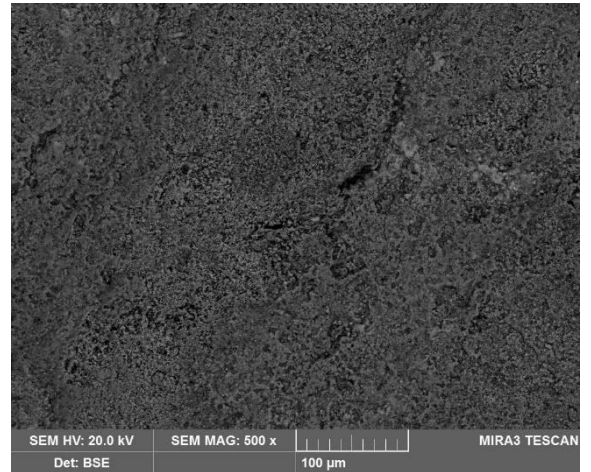
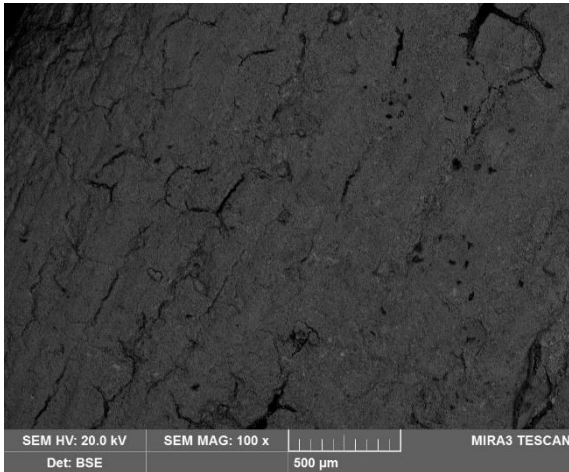


Ca(OH)₂+ZnO (8 hm %)

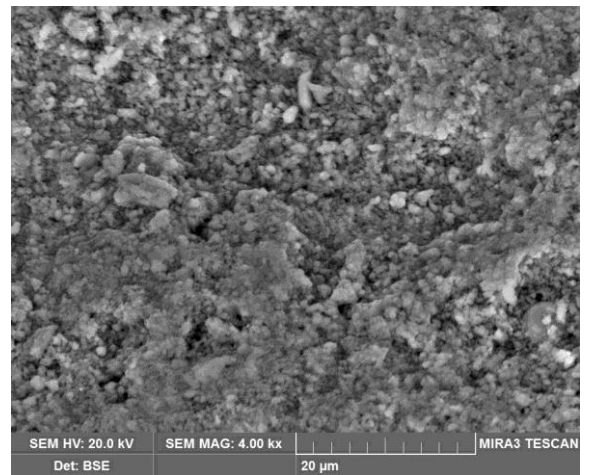
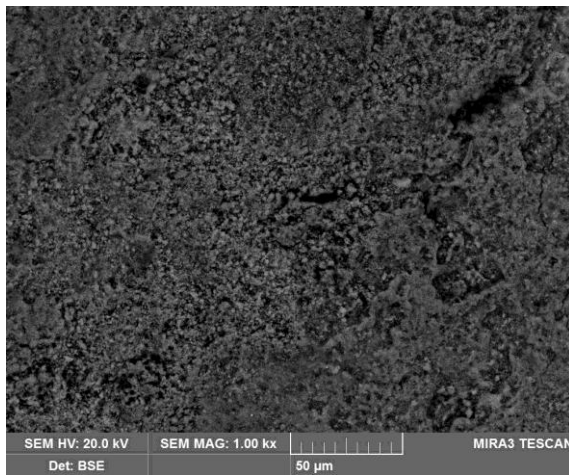
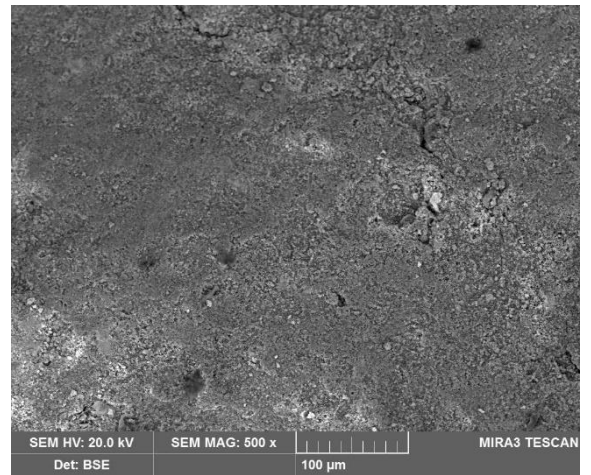
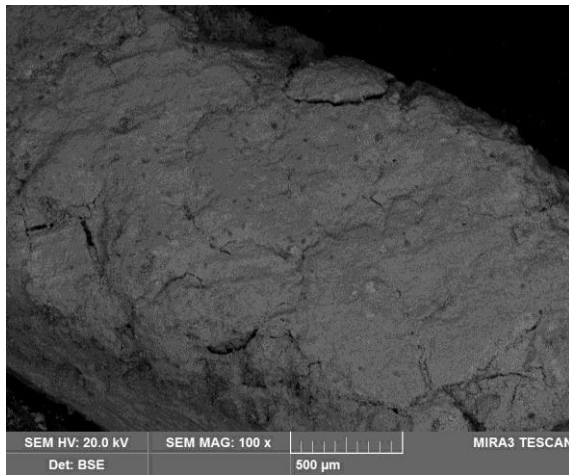




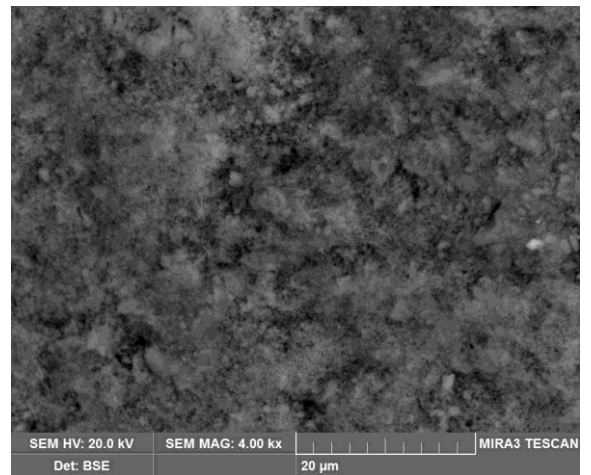
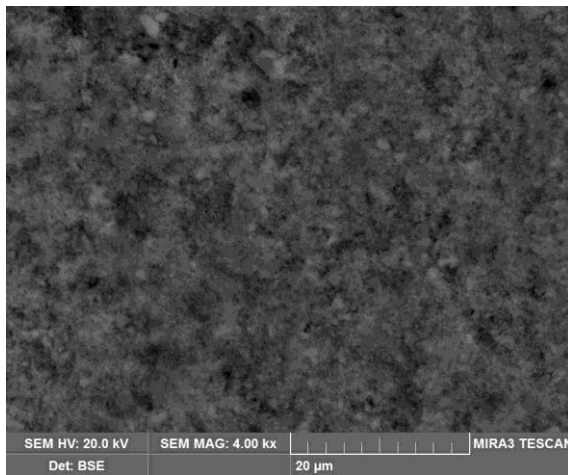
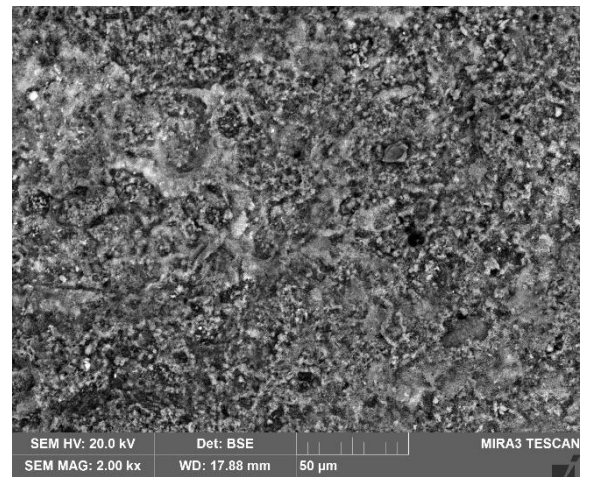
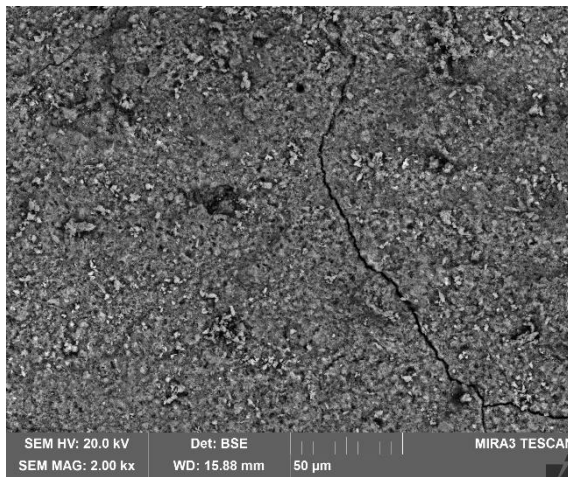
CaLoSil E25, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$ (8 hm %)



Ca(OH)₂+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)



CaLoSil E25, Ca(OH)₂+TiO₂ (4 hm %)+ZnO (4 hm %)



9.7 Průzkum stanovení fotokatalytické aktivity



Ústav anorganické technologie
VŠCHT PRAHA

Stanovení fotokatalytické aktivity vzorků nátěrů připravených dispergací fotokatalyticky aktivního TiO_2 do dodaných vápenných suspenzí – průběžná zpráva

Zadavatel: Ing. Karol Bayer
Fakulta restaurování,
Jiráskova 3
57001 Litomyšl

Vypracoval: Ing. Michal Baudys, Ph.D.
Prof. Dr. Ing. Josef Krýsa

25.1. 2021

1. Zadání

Aplikovat fotokatalyticky aktivní TiO₂ do dodaných vzorků vápenných suspenzí. Připravené vzorky suspenzí nanést na dodané substráty a stanovit fotokatalytickou aktivitu těchto substrátů.

2. Použitá metodika

Jako fotokatalytický materiál byl použit komerční produkt společnosti Evonik s obchodním názvem Aeroxide TiO₂ P25. Jedná se materiál obsahující dle XRD cca 70% anatasové a 30% rutilové fáze s velikostí krystalu anatasu 22 nm (XRD) a hodnotou specifického povrchu cca 50 m²/g.

Dispergace byla provedena vsypáním příslušné hmotnosti TiO₂ za stálého pomoci teflonového míchadla. Nanášení suspenzí bylo provedeno buď aplikačním pravítkem o tloušťce štěrbin 24 mikronů anebo pomocí sprejování.

Fotokatalytická aktivita byla stanovena pomocí redukce Resazurinového inkoustu dle ISO 21066 [1] a dále pomocí odbarvování barviva Rhodamin B dle (UNI 11259) [2]. V případě redukce Resazurinového inkoustu dochází na fotokatalyticky aktivním povrchu k redukci původně modrého Resazurinu do formy Resorufin, která je růžová. Jelikož modelový inkoust obsahuje glycerol sloužící jako lapáč radikálů s oxidačními schopnostmi, takže redukce Resazurinu probíhá s vysokým kvantovým výtěžkem, a kodbarvení dochází v rámci desítek minut.

V případě užití Rhodaminu B dochází po ozáření UV zářením na fotokatalytický materiál k jeho rozkladu. Fotokatalytická aktivita je potom kvantifikována dle vztahu 1, $a^*(0)$ je barevná souřadnice prostoru CIE L*a*b vzorku s vrstvou barviva Rhodamin B na počátku a $a^*(t)$ barevná souřadnice vzorku po určitém čase expozice UV zářením. V praxi dle normy UNI 11259 se sleduje R_{t4} a R_{t26} tj. barevná konverze po 4 a 26 hodinách expozice UV zářením. Vzorek lze označit jako fotokatalyticky aktivní pokud je barevná diference R_4 větší než 20% a barevná diference R_{26} větší 50%. Barevná souřadnice a^* byla stanovena pomocí přístroje Hunterlab MiniScan. Rhodamin B byl na povrch vzorku aplikován ve formě roztoku o koncentraci 0,05 g/dm³ pomocí sprejování. Norma uvádí, že vychází barevná diference da^* po aplikaci Rhodaminu B má být 12. Barevná diference da^* se vypočte dle vztahu 2

$$R_t = \frac{a^*(0) - a^*(t)}{a^*(0)} \quad (\text{vztah 1})$$

$$da^* = \sqrt{(a_{\text{standard}}^* - a_{\text{vzorek}}^*)^2} \quad (\text{vztah 2})$$

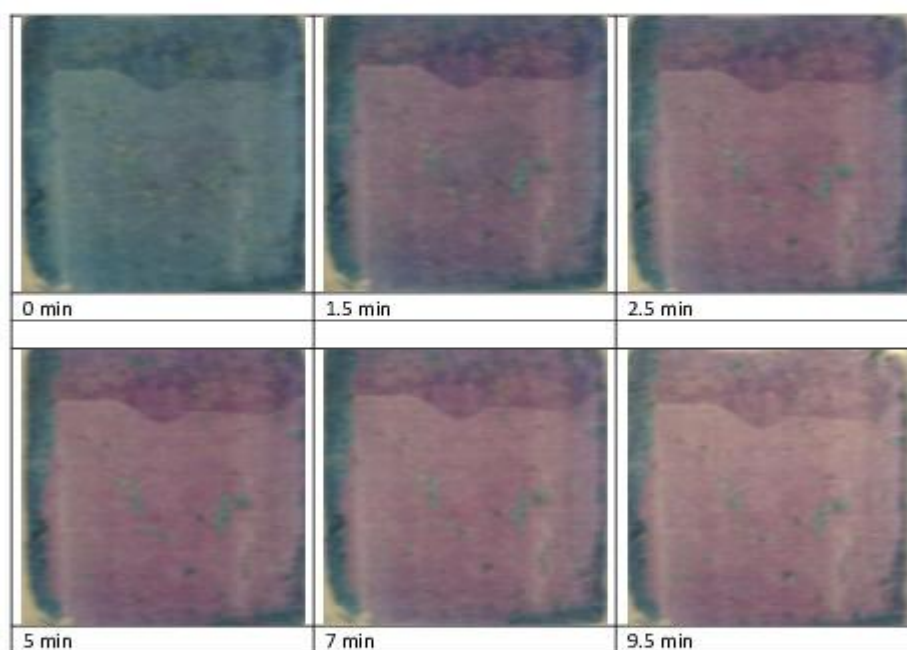
3. Výsledky a diskuze

V první fázi experimentů byly připraveny vzorky s obsahem 8 hm% TiO₂ v suspenzi, což odpovídá 31 hm% TiO₂ ve vysušeném filmu v případě konvenční vápenné suspenze (sušina suspenze 26%), v případě vápenné nanosuspenze Calosil E25 (sušina 17 hm%) je podíl TiO₂ ve vysušeném filmu 48%.

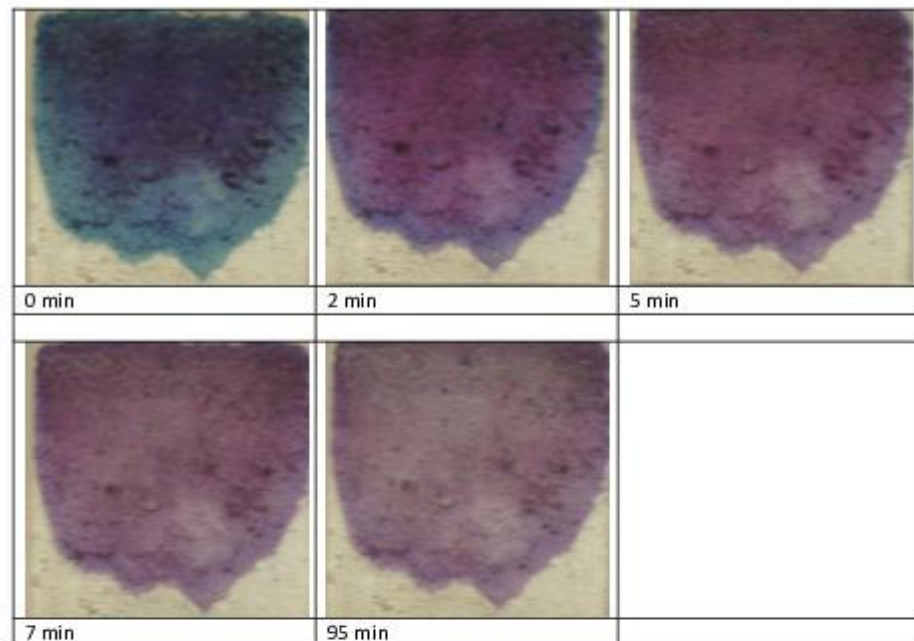
Z prvotních experimentů vyplynulo, že suspenze konvenční vápenné suspenze se lépe aplikuje aplikačním pravítkem, pro případ sprejování je příliš viskózní a dochází k ucpávání trysky fixírky). Naproti tomu v případě vápenné nanosuspenze Calosil E25 bylo nejlepší nánosů docíleno pomocí sprejování (suspenze je málo viskózní pro nanášení a plikačním pravítkem).

V případě konvenční vápenné suspenze činilo nanášené množství nátěru 4.6 mg/cm^2 , čemu odpovídá obsah TiO_2 v suchém filmu 1.4 mg/cm^2 . V případě vzorků založených na suspenzi Calosil E25 bylo díky jiné metodě nanášení nanášené množství nižší a to 1.4 mg/cm^2 což odpovídá $0.7 \text{ mg/cm}^2 \text{ TiO}_2$ v suchém filmu.

3.1 Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí redukce Resazurinového inkoustu



Obr.1: Odbarování Resazurinového inkoustu na konvenčním vápenném nátěru obsahujícího 8hm% TiO_2 v náteřové hmotě



Obr. 2: Odbarvování Resazurinového inkoustu na nátěru na bázi Calosil E25 s obsahem 8 hm% TiO_2 v nátěrové hmotě

Na Obr. 1 je znázorněn povrch vzorku konvenční vápenné suspenze s obsahem 8 hm% TiO_2 s nanesenou vrstvou Resazurinového inkoustu v závislosti na době ozařování UV záření. Ze snímků je zřejmé, že s rostoucí expozicí UV záření dochází k barevné přeměně inkoustu z modré do růžové, takže vzorek vykazuje fotokatalytickou aktivitu.

Na Obr. 2 je znázorněna podobná situace pro vzorky s nátěrem na bázi Calosil E25 s obsahem 8 hm% TiO_2 v nátěrové hmotě. Zde je třeba zdůraznit, že se povrch jeví jako reaktivní, dochází k částečné barevné přeměně inkoustu z modré do růžové během sušící fáze za tmy. Během ozařování UV záření, je poté zřetelný výraznější barevná přeměna z modré do růžové což indikuje, že povrch je fotokatalyticky aktivní.

3.2. Stanovení fotokatalytické aktivity pomocí odbourávání barviva Rhodamin B

Vzorek	a*	b*	L*
Ca losil E25	2.66	12.62	83.39
Vápenná suspenze	0.46	3.18	91.39
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz. B	0.49	1.21	88.25
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz C	1.44	3.32	88.05
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz A	-0.07	2.19	94.5
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz. B	0.06	1.35	93.66

Tab 1: Barevné souřadnice v prostoru L*a*b poživ nanesených na dodané substráty, a poživ s obsahem 8 hm% TiO₂ P25 na nesené na dodané substráty

Vzorek	a*	b*	L*	da*
Ca losil E25	19.5	8.86	68.48	16.84
Vápenná suspenze	15.64	-3.88	84.65	15.18
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz. B	18.17	-7.63	77.2	17.68
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz C	15.06	-2.66	77.36	13.62
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz A	8.9	-6.03	81.85	8.97
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz. B	8.92	-4.71	85.42	8.86

Tab 2: Barevné souřadnice v prostoru L*a*b poživ nanesených na dodané substráty, a poživ s obsahem 8 hm% TiO₂ P25 na nesené na dodané substráty s nasprejovaným filmem barviva Rhodamin B

Vzorek	a*	b*	L*	R _{10 min}
Ca losil E25	16.41	9.81	70.6	
Vápenná suspenze	15.61	-4.01	82.67	
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz. B	5.81	1.82	82.82	68
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz C	8.36	3.84	80.16	44
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz A	6.29	-4.23	84.96	29
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz. B	6.24	-3.72	86.47	30

Tab 3: Barevné souřadnice v prostoru L*a*b poživ nanesených na dodané substráty, a poživ s obsahem 8 hm% TiO₂ P25 na nesené na dodané substráty s nasprejovaným filmem barviva Rhodamin B po 10 minutové UV expozici

Vzorek	a*	b*	L*	R _{4 hod} (%)
Ca losil E25	22.24	1.06	72.61	
Vápenná suspenze	16.24	-2.66	87.31	
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz. B	2.81	2.67	85.9	84
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz C	2.78	6.17	86.16	81
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz A	5.56	0.45	87.71	60
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz. B	5.5	-1.37	86.19	62

Tab 4: Barevné souřadnice v prostoru L*a*b poživ nanesených na dodané substráty, a poživ s obsahem 8 hm% TiO₂ P25 nanesené na dodané substráty s nasprejovaným filmem barviva Rhodamin B po 4 - hodinové UV expozici

Vzorek	a*	b*	L*	R _{26 hod}
Ca losil E25	15.4	8.61	76.41	
Vápenná suspenze	8.7	1.2	90.46	
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz. B	2.83	87.03	86.96	84
Ca losil E25 - 8% P25 v NH vz C	2.14	5.82	86.77	85
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz A	2.49	2.46	91.41	72
Vápenná suspenze 8% P25 v NH vz. B	1.81	2.14	92.84	79

Tab 5: Barevné souřadnice v prostoru L*a*b poživ nanesených na dodané substráty, a poživ s obsahem 8 hm% TiO₂ P25 nanesené na dodané substráty s nasprejovaným filmem barviva Rhodamin B po 26 - hodinové UV expozici



Obr. 3 Barevná změna Rhodaminu B na referenčních vzorcích bez obsahu TiO₂ (vlevo) a na vzorcích s obsahem 8 hm% TiO₂ P25 v pojivu Ca losil E25. Zachyceno po 26 hodinové expozici UV záření



Obr. 4 Barevná změna Rhodaminu B na vzorcích s obsahem 8 hm% TiO₂ P25 ve vápenné suspenzi. Zachyceno po 26 hodinové expozici UV záření

V tabulkách 1-5 je znázorněny souřadnice barevného prostoru L* a* b* vzorků před aplikací Resazurinového barviva, po aplikaci a po 10 minutové, 4-hodinové a 26-hodinové expozici UV záření. Dle normy UNI 11259 má být minimální barevná diference Δa^* spočtena dle vztahu 2 minimálně 12. Toto je splněno u referenčních vzorků bez obsahu TiO₂ a dále u vzorků na bázi pojiva Calosil E25. V případě vápenné suspenze je barevná diference nižší 9%, ani opakovanými nástřiky roztoku Rhodaminu nedošlo k navýšení této barevné diference. Dle normy je vzorek považován za fotokatalyticky aktivní pokud je $R_{4\text{hod}}$ větší než 20% a $R_{26\text{hod}}$ větší než 50%. Toto je s dodatečnou rezervou splněno u všech aktivních vzorků s obsahem 8 hm% TiO₂. Na Obr. 3 a 4 jsou znázorněny barevné rozdíly mezi aktivním a referenčním vzorkem po 26 hodinové expozici UV zářením. S vizuálního pozorování je patrné, že na aktivním povrchu došlo k odbarvení Rhodaminu B, zatímco na vzorcích referenčních bez obsahu TiO₂ k tomu nedošlo.

4. Závěry

Byly připraveny suspenze s obsahem 8 hm% TiO₂. Bylo zjištěno, že v nano vápenné suspenzi Calosil E25 se použitý typ TiO₂ lépe disperguje, suspenzi je možno aplikovat stříkáním na povrch. Naproti tomu v případě vápenné suspenze dochází po přidávku TiO₂ k nárůstu viskozity a suspenzi je možno aplikovat pouze natahovacím pravitkem.

Fotokatalytická aktivita připravených vzorků byla stanovena pomocí dvou nezávislých metod, pomocí redukce Resazurinového inkoustu a dále pomocí odbarvení barviva Rhodamin B. V obou případech byla prokázána fotokatalytická aktivita vzorků, přičemž lze říci, že v případě suspenze na bázi Calosil E25 byla aktivita vyšší.

5. Literatura

- [1] ISO 21066:2018 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Qualitative and semiquantitative assessment of the photocatalytic activities of surfaces by the reduction of resazurin in a deposited ink film
- [2] UNI 11259:2008, Photocatalysis- Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders: Rodamine test method.

9.8 Technické listy



Product information

AEROXIDE® TiO₂ P 25

Hydrophilic fumed titanium dioxide

Characteristic physico-chemical data

Properties and test methods	Unit	Value
Specific surface area (BET)	m ² /g	35 - 65
pH value in 4% dispersion		3.5 - 4.5
Loss on drying* 2 hours at 105 °C	%	≤ 1.5
Tamped density*	g/l	100 - 180
Titanium dioxide based on ignited material	%	≥ 99.50
Al ₂ O ₃ content based on ignited material	%	≤ 0.300
SiO ₂ content based on ignited material	%	≤ 0.200
Fe ₂ O ₃ content based on ignited material	%	≤ 0.010
HCl content based on ignited material	%	≤ 0.300
Sieve residue (by Mocker, 45µm)	%	≤ 0.050
* ex plant		
The data represents typical values (no product specification)		

Registrations (substance or product components)

AEROXIDE® TiO₂ P 25

CAS-No.	13463-67-7
REACH (Europe)	registered
TSCA (USA)	registered
DSL (Canada)	
ENCS (Japan)	registered
IECSC (China)	
KECI (Korea)	
AICS (Australia)	registered

AEROXIDE® TiO₂ P 25 is a fine-particulate, pure titanium dioxide (TiO₂) with high specific surface area and marked aggregate and agglomerate structure. Because of its high purity, high specific surface area, and unique combination of anatase and rutile crystal structure, the product is suitable for many catalytic and photocatalytic applications. Its structure also makes it suitable for use as an effective UV filter.

Applications and properties

Properties

- High specific surface area and high purity
- Crystalline TiO₂ with predominantly anatase structure
- Very good thermal and chemical stability
- Outstanding catalytic and photocatalytic efficiency
- Photoactive under UV-B radiation
- Heat-stabilizing effect in silicone elastomers through the influence of titanium dioxide on redox processes
-

Applications

- Raw material for catalyst substrates with high thermal and hydrothermal stability
- Efficient catalyst substrate with good thermal and hydrothermal stability
- Efficient photocatalyst for formulation of self-cleaning construction materials, such as concrete or mineral plasters
- Suitable for the construction of efficient dye-sensitized solar cells
- Efficient and overdyable heat stabilizer for silicone vulcanizates at process temperatures to more than 200 °C
- Improvement of the flammability protection of silicone vulcanizates
- Additive and raw material for ceramic and metal materials as bonding agent, sintering additive, or structural component
- Dry coating of cathode materials in Li-ion batteries to increase performance and life-time

Packaging and storage

AEROXIDE® TiO₂ P 25 is supplied in multiple layer 10 kg bags. We recommend to store the product in closed containers under dry conditions and to protect the material from volatile substances. AEROXIDE® TiO₂ P 25 should be used within 2 years after production.

Safety and handling

A safety data sheet will be provided with your first delivery and with subsequent revisions. Additionally, the Product Safety Department of Evonik Resource Efficiency GmbH can be contacted via mail at sds-hu@evonik.com for specific questions. We recommend to read the safety data sheet carefully prior to use of the product.

This information and any recommendations, technical or otherwise, are presented in good faith and believed to be correct as of the date prepared. Recipients of this information and recommendations must make their own determination as to its suitability for their purposes. In no event shall Evonik assume liability for damages or losses of any kind or nature that result from the use of or reliance upon this information and recommendations. EVONIK EXPRESSLY DISCLAIMS ANY REPRESENTATIONS AND WARRANTIES OF ANY KIND, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, AS TO THE ACCURACY, COMPLETENESS, NON-INFRINGEMENT, MERCHANTABILITY AND/OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE (EVEN IF EVONIK IS AWARE OF SUCH PURPOSE) WITH RESPECT TO ANY INFORMATION AND RECOMMENDATIONS PROVIDED. Reference to any trade names used by other companies is neither a recommendation nor an endorsement of the corresponding product, and does not imply that similar products could not be used. Evonik reserves the right to make any changes to the information and/or recommendations at any time, without prior or subsequent notice.

Customer Service

**Europe/ Middle-East/
Africa/ Latin America**
Evonik Resource Efficiency GmbH
Business Line Silica
PB 010-A410
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang
Germany
PHONE +49 6181 59 12532
FAX +49 6181 59 712532
aerosil@evonik.com
www.aerosil.com

North America
Evonik Corporation
Business Line Silica
299 Jefferson Road
Parsippany, NJ 07054-0677
USA
PHONE +1 800-233-8052
FAX +1 973-929-8502
aerosil@evonik.com
www.aerosil.com

Asia (excluding Japan)
Evonik (SEA) Pte. Ltd.
Business Line Silica
3 International Business Park
Nordic European Centre, #07-18
Singapore 609927
PHONE +65 6809-6877
FAX +65 6809-6677
aerosil@evonik.com
www.aerosil.com

Japan
NIPPON AEROSIL CO., LTD.
Marketing & Sales Division
P.O. Box 7015
Shinjuku Monolith 13F
3-1, Nishi-Shinjuku 2-chrome
Shinjuku-ku, Tokyo
163-0913 Japan
PHONE +81 3 3342-1789
FAX +81 3 3342-1761
infonac@evonik.com
www.aerosil.jp

Technical Service

**Europe/ Middle-East/
Africa/ Latin America**
Evonik Resource Efficiency GmbH
Business Line Silica
HPC 911-221 A
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang
Germany
PHONE +49 6181 59-3936
FAX +49 6181 59 4489
technical.service.aerosil@evonik.com
www.aerosil.com

North America
Evonik Corporation
Business Line Silica
2 Turner Place
Piscataway, NJ 08855-0365
USA
PHONE +1 888 SILICAS
PHONE +1 732 981-5000
FAX +1 732 981-5275
technical.service.aerosil@evonik.com
www.aerosil.com

Asia (excluding Japan)
Evonik Specialty
Chemicals (Shanghai) Co.,Ltd
Business Line Silica
55 Chungdong Road
Xinzhuan Industry Park
Shanghai 201108
P.R. China
PHONE +86 21 6119-1151
FAX +86 21 6119-1075
technical.service.aerosil@evonik.com
www.aerosil.com

Japan
NIPPON AEROSIL CO., LTD.
Applied Technology Group
3 Mita-Cho
Yokkaichi, Mie
510-0841 Japan
PHONE +81 59 345-5270
FAX +81 59 346-4657
infonac@evonik.com
www.aerosil.jp





TECHNICKÝ LIST

FUNKČNÍ NÁTĚR FN NANO® Transparent

- ⇒ Ochranný fotokatalytický nátěr speciálně vyvinutý pro dlouhodobou ochranu betonu, vápence, pískovce, travertinu a podobných přírodních i umělých kamennů s porézní strukturou
- ⇒ Vysoká průhlednost a paropropustnost podklad v zimě neodmrzá
- ⇒ Nátěrová vrstva je vysoce transparentní
- ⇒ Vytvořený samočisticí povrch tvoří dohledný ochranný štít proti UV záření, mikrobiologickému napadení a usazování špíny rozpíjelné ve vzduchu
- ⇒ Garance funkčnosti na svislých plochách – 10 let⁽¹⁾



POPIS VÝROBKU: Jedná se o speciální, velmi účinný funkční minerální nátěr pro ochranu povrchů, který funguje na bázi fyzikálního jevu zvaného fotokatalýza. Nátěr FN NANO® Transparent je aktivován denním světlem a má vysoce účinné ochranné a samočisticí schopnosti. Účinně a dlouhodobě chrání povrchy proti usazování špíny (saze a prachové částice), mikroorganismů (plísně, řasy) a proti degradaci UV zářením. Je ho ochranné a samočisticí vlastnosti jsou na rozdíl od chemických přípravků nevyčerpatelné. Vysoká průhlednost a paropropustnost – kámen v zimě neodmrzá a nepraská.

FOTOKATALÝZA ZAJIŠŤUJE:

- Vysokou účinnost proti plísním, řasám, houbovým a dalším mikroorganismům
- Maximální ochranu před UV zářením a degradací materiálů
- Silno samočisticí funkci – dlouhodobě chrání povrch a udržuje čistý vzhled
- Čištění vzduchu od emisí a legrů a pachů

**FOTOKATALYTICKÝ EFEKT JE PERMANENTNÍ, NEVYČERPATELNÝ A NE SLÁBNE S ČASEM.
VŠECHNY OCHRANNÉ FUNKCE JSOU ZACHOVÁNY PO CELOU EXISTENCI NÁTĚROVÉ VRSTVY.**

VZHLED NÁTĚRU: FN NANO® Transparent je průsvitný a vhodný pro všechny porézní povrchy, kde chceme přetrvat specifickou strukturu podkladu a dosáhnout co nejděle krásného a čistého vzhledu, bez napadení řasami, plísněmi, houbami a dalšími mikroorganismy. Vytvořená vrstva je z 80% průhledná, v počátku s mírně bělavým nádechem (vytvoří lehký matný jako by voskový film), který časem zmizí. Tloušťka nátěrové vrstvy je optimálně 5–20 mikronů. Vrstva je aktivní okamžitě po dopadu ultrafialové složky, která je obsažena v denním světle (exteriér) nebo umělého světla s podílem UVA spektra (interiér). Maximální účinnost nátěru je při vlnové délce světla 365 nm. Nátěr je vydržitelný po 24 hodinách a plně funkční po prvním dešti nebo opláchnutí vodou.

SLOŽENÍ: Jedná se o kompozitní nátěr na čisté vodní bázi, který obsahuje povrchově neupravěný fotokatalyzátor a anorganická pojiva. Veškeré vysoké koncentrace fotokatalyzátoru (50–70 g/l) zajišťuje dlouhodobou bezchybnou ochranu a obzvláště vysokou samočisticí účinnost.

APLIKAČNÍ POSTUPY: Před každou první aplikací je nutno nátěr velmi důkladně protřepat (30–40 s) v obalu, ve kterém je dodáván. Dokoření pro třepání je potřebné pro dosažení rovnoměrného pro-míchání nerozpustných částic v nátěru. To je nezbytné pro zajištění správné funkce ochranné nátěrové vrstvy. Je důležité, aby byl nátěr stále v pohybu a nesedimentoval. V praxi to znamená, že si odlije me je n malé množství již důkladně promíchaného nátěru a teprve pak aplikuje me. Před dalšími aplikacemi opět protřepe me. Pro dosažení pék něho vzhledu vždy nanáší me co nejtenčí, avšak sovislou a rovnoměrnou vrstvu, kterou necháme před dalšími nátěry plně zaschnout.

BĚŽNÝ APLIKAČNÍ POSTUP:

EXTERIÉR: Podklady, které jsou znečištěné nebo napadené mikroorganismy, doporučujeme nejprve šetrně omýt vodou. Po důkladném proschnutí podkladu je možno aplikovat funkční nátěr FN NANO® Transparent. U nových staveb doporučujeme nanést funkční nátěr FN NANO® Transparent jako ochrannou vrstvu, která bude chránit povrch a redukovat koncentraci virů, bakterií, plísní a zabráňovat růstu lišejníků a dalších mikroorganismů erodujících povrch.

INTERIÉR: Doporučujeme nejprve odstranit biologické znečištění (např. plísně) zdravotně a ekologicky vhodnými prostředky (nejlépe na vodné bázi), nechat důkladně vyschnout a následně postupně aplikovat tři nátěrové vrstvy FN NANO® Transparent. Pro zajištění plné funkčnosti je nezbytné zajistit přístupu denního světla nebo ultrafialového záření o minimální intenzitě 0,2W/m².

Podrobný aplikační postup a náše ní pro aplikaci funkčních nátěrů FN NANO® je zveřejněno na webových stránkách v části Technologie FN NANO/Rady a návody. (www.fn-nano.com)





Stříkáním – ve třech vrstvách pro vytvoření tenké rovnoměrné vrstvy. Možná použít pneumatické stříkání, případně vysokotlaké bezvzduchové stříkání.



Nanášení válečkem – stejnoměrně ve třech nátěrových vrstvách je vhodné prakticky pro všechny plochy. Stejněměrně nanášení vyžaduje určitou zručnost.



Nanášení štětce – ve třech nátěrových vrstvách je vhodné pro špatně přístupná místa, hlubšímu proniknutí aktivní látky a k ošetření ploch, které mohou být například zasaženy plísní.

- Dobře zakryjte všechny plochy, které nebudou ošetřovány FN NANO® vrstvou
- Vrstvu je nutné nechat uschnout mezi jednotlivými nátěry
- Ne nanášet za nepříznivých povětrnostních podmínek.
- Teplota ovzduší a podkladu v rozmezí +10°C až +25°C a relativní vlhkost vzduchu maximálně 75%.
- **Ne nanáste na vodoodpudivý (hydrofobní) povrch.**

VLASTNOSTI PRODUKTU:

Nízkoviskózní kapalina, hustota produktu: 1,088g/cm³, bez obsahu těkavých organických látek (VOC).

Vysoká propustnost nátěru (třída V₁- Vysoká).

Tloušťka nátěrové vrstvy je optimálně 5-20 mikrometrů.

Nátěr je po vyzrání mrazuvzdorný, není omyvatelný.

Přilnavost k betonu 5 MPa (ČSN EN 1542:2000)

Neohřívá kapalina ve smyslu ČSN 65 0201 (v aktuálním znění).

Ředění: Neředí se!

Spotřeba: Typicky 1litr = 10 m² ochranného povrchu ve třech nátěrových vrstvách. Na hladkém povrchu v interiéru 10-12 m², na pohledovém betonu a obkladech dle podléhající struktury, savosti povrchu a způsobu nanášení typická spotřeba 6-10 m² nátěrové plochy z 1l ve 3 nátěrových vrstvách.

Čistění nářadí: Vodou – co nejdříve po použití.

BALENÍ: Plastové kontejnery 1 a 5 litrů

SKLADOVÁNÍ: Maximálně 4 měsíce od data výroby při teplotě 10-25°C, v neotevřeném originálním balení. Před použitím je nutné směs velmi důkladně promíchat protřepáním v originálním obalu. **Nesmí zmraznout!**

BEZPEČNOSTNÍ OPATŘENÍ A EKOLOGIE: Nátěr v souladu s evropskými i světovými trendy ochrany životního prostředí a zdraví neobsahuje žádné organické sloučeniny. Aplikovaná vrstva nátěru je inertní a zcela bezpečná. Neuvolňuje žádné škodlivé látky do životního prostředí. Podrobnější informace naleznete na obalu a v Bezpečnostním listě daného produktu – na vyžádání.

Další informace:

Informace poskytnuté v tomto technickém listu jsou sestaveny na základě laboratorních poznatků a na základě odborných zkušeností s cílem, aby při použití výrobku byly dosaženy co možná nejlepší výsledky na profesionální úrovni. V závislosti na homogenitě a kontaminaci podkladu může dojít k optickým defektům u finálního nátěru. Za škody způsobené nesprávným použitím výrobku nebo jeho nevhodným výběrem nebereme žádnou zodpovědnost. Proto doporučujeme odborně a uživatelsky správně naše materiály vyzkoušet, zda jsou vhodné k předpokládanému účelu použití za daných podmínek.

Tento technický list ztrácí svoji platnost vydáním jeho aktualizace. Výrobce si vyhrazuje právo možných pozdějších změn a doplňků. Poslední aktualizace: září 2021.

VLASTNÍK PATENTU A VÝROBCE: Adva rced Mate riál -JTJ, s.r.o., Kamenné Žehrovice č.p. 23, 273 01, Česká republika, www.amjtj.com

DISTRIBUTOR: FN-NANO s.r.o., Kamenné Žehrovice č.p. 23, 273 01, Česká republika, www.fn-nano.com

ČESKÝ VYNÁLEZ – CHRÁNĚNO PATENTEM A OCHRANNOU ZNÁMKOU FN NANO® - OVĚŘENO VÍCE NEŽ DESETILETOU PRAXÍ

^[1] Záruka platí při dodržení stanoveného aplikačního postupu profesionální certifikovanou firmou



nZ-BOCH 01

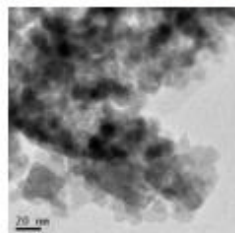
DESCRIPTION: High-purity nanocrystalline Zinc Oxide with controlled particle size and high specific surface area for various industrial uses.

CLASSIFICATION: Trade name: Zinc Oxide (nano)
CAS: 1314-13-2

APPEARANCE: Creamy/yellowish fine powder

- MAIN ADVANTAGES:**
- Nano Zinc Oxide has UV-protective, anticorrosive, vulcanizing, electrical, optical, dermatological, antimicrobial, antifouling, preservative and other properties
 - Nano Zinc Oxide is possible to use as a booster agent to UV-protective, antimicrobial and (photo-)catalytic products
 - Nano Zinc Oxide improves physical-mechanical properties, accelerates drying/hardening of final nanocomposite = faster processing respectively higher productivity, products with beneficial properties
 - **Nano Zinc Oxide is a multifunctional transparent additive**

QUALITY SPECIFICATION:



HRTEM image of nZ-BOCH 01

Parameter	Value	Method
ZnO content	≥ 96 wt. %	chelometry
Main impurity	≤ 0.1 wt. % Cl	argentometry
Residuals	CO ₂ , H ₂ O	thermal analysis
Crystalline phase	100% ZnO	XRD
Particle shape	near-spherical	HRTEM - see image
Particle size (aggregate, D50 Number)	21 - 23 nm	CP5
Specific surface area	min. 90 m ² ·g ⁻¹	BET

TYPICAL USE:

Multifunctional transparent additive for paints and lacquers (coatings), plastics, silicones, rubber, filters, membranes, textiles, ceramics, electronics etc. Ecological and vastly efficient substituent of bulk ZnO. The powder should be thoroughly dispersed in carrier system using suitable dispersion technique, e.g. bead milling. For easier formulation, we supply ready-for-use suspensions: e.g. water based (nZ-BOCH 202 or 208), solvent based (nZ-BOCH 01 - BA) or other carrier on request.

PACKAGING:

3.5 kg plastic pail with inner plastic bag

When using these products, all applicable safety regulations for the use of chemicals must be observed. For storage information, danger specifications, and safety regulations, please refer to the applicable safety data sheets. Application solutions and product remains must be discarded in compliance with official regulations. The information given reflects our previous experience. With regard to varying operational conditions, this information is noncommittal and to be used as advice only. Therefore, we assume no liability whatsoever, including claims from third parties.

Ver. 9/2018

Bochemie a.s., Ládková 326, 735 81 Bohumín, The Czech Republic
T: +420 596 091 299, +420 596 091 111, E: bochemie@bochemie.cz

www.bochemie.cz

