UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA RESTAUROVÁNÍ

Odzkoušení účinnosti různých metod odsolování na nástěnnou malbu

Teoretická bakalářská práce

AUTOR PRÁCE: Lukáš Hrinda
VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Renata Tišlová

2007

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF RESTORATION

Testing of the effeciency of different desalting methods used for restoration of wall paintings

Theoretical bachelor work

AUTHOR: Lukáš Hrinda, IV. class
SUPERVISOR: Ing. Renata Tišlová

2007

Fakulta restaurování
Katedra humanitních věd
Akademický rok: 2006 - 2007

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE - T

Pro: **Lukáš Hrinda**

Studijní program: **Výtvarná umění**

Studijní obor: **Restaurování a konzervace nástěnné malby a sgrafita (8206R049)**

Název tématu: ***Odzkoušení účinnosti různých metod odsolování na nástěnnou malbu***

Zásady pro zpracování:

Tato bakalářská práce zahrnuje:

- zpracování literární rešerše shrnující současné poznatky o odsolování nástěnných maleb, popř. příbuzných stavebních materiálů
- studium vlivu jednotlivých typů solí na nástěnnou malbu na připravených vzorcích
- porovnání účinku jednotlivých typů odsolovacích systémů

Seznam odborné literatury:

Studies in Conservation
Journal of the American Institute for Conservation
Proceedings of the International Congresses on Deterioration and Conservation of Stone
Journal of Cultural Heritage
Proceedings of the SALTeXPERT Meeting, Prague

Rozsah: 50-80 stran

Vedoucí práce: Ing. Renata Tišlová

Vedoucí katedry: Ing. Karol Bayer

Datum zadání práce: 31.10.2006

Termín odevzdání práce:

Prohlašuji:

Tuto práci 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., autorský zákon, zejména ze 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice (pobočka FR Litomyšl).

V Litomyšli dne……..

Lukáš Hrinda

Rád bych poděkoval vedoucí práce Ing. Renatě Tišlové za její obětavé vedení a pomoc při praci.

Dále děkuji: Karlovi Křenkovi, Danovi Hviezdovi, Marii Cechloví

Abstrakt

Cílem této práce bylo prozkoumat, resp. porovnat účinnost různých metod odsolování pro nástěnnou malbu a pro objekty zatížené výkyvy vlhkosti a zvýšeným obsahem vodorozpustných solí. Popsané příčiny mívají často za následek destrukci nástěnné malby.

Účinek jednotlivých metod byl studován na sedmi pásech omítek, které byly vystaveny vzlínající vlhkosti s obsahem vodorozpustných solí – chloridu sodného, dusičnanu vápenatého a síranu sodného. U jednotlivých pásů omítek byl popsán účinek jednotlivých typů solí. Účinnost zkoušených odsolovacích systémů, Arbocelu, Arbocelu s jílem, iontoměničů, komerční odsolovací směsi Unsalzungkompresse od firmy Remmers a stabilizace pomocí hydroxidu barnatého, systémů byla vyhodnocena na základě porovnání hodnot koncentrací solí před a po zasolení, i po odsolení, tj. po aplikaci odsolovacích směsí.

Jako nejúčinnější odsolovací směsi byly vyhodnoceny obklady z Arbocelu a stabilizace pomocí hydroxidu barnatého. Nižší účinnost měly systémy na bázi Arbocelu a Arbocelu ve směsi s kaolínem, popř. s jiným minerálním aditivem – Entsalzungkompresse. Iontoměniče C100 EH, A830 nejsou pro běžné typy solí účinné.

Abstract

The target of this work was to investigate and compare several methods used for desalination of mural paintings. These Works of Arts are often subjected of changing of relative humidity and rising dump which can be source of water soluble salts. This is the main reason of destruction of mural painting.

The problem of salt on the mural paintings was studied on the small scale panels which reflected real situation. The panels were exposed to the solution of salts: sodium chloride, sodium sulphate and calcium nitrate. Several systems for desalination were tested e.g. pulp, clay, ion exchangers and commercially available Unsalzungkompresse from Remmers Company. Also chemical stabilization by barium hydroxide was carried out.

The most effective mixture was compress of Arbocel and stabilization by barium hydroxide. Lower effect was reached by the systems based on Arbocel and Arbocel in the mixture with clay, or other mineral additive – Entsalzungkompresse. Ion exchangers C100 EH, A830 had not effect on the reduction of salt concentration for tested types of salts.

Seznam použitých zkratek a symbolů

P (I-VII) – panel (č.1-7)

HL (1-3) – hloubka (č.1-3)

RH – relativní vlhkost (%)

C/Cs – hodnota udávající stupeň přesycení roztoku

m – hmotnost vzorku (g)

W – nasákavost ($kg \cdot m^{-2}$)

w – koeficient nasákavosti ($kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-0,5}$)

$\mathbf{m_s}$ – hmotnost suchého vzorku (g)

$\mathbf{m_{48}}$ – hmotnost mokrého vzorku (g)

$\boldsymbol{\rho_v}$ – objemová hmotnost, $g.cm^{-3}$

$\mathbf{V_v}$ - objem vzorku, cm^3

S – plocha, kterou vzorek nasává (m^2)

R – poloměr pórů

$\mathbf{x_v}$ – obsah vlhkosti (g)

t – čas (hod)

$\mathbf{t_n}$ – čas nasávání (hod)

obj. % - objemová procenta

hm. % - hmotnostní procenta

T – teplota vzduchu (C^o)

A- plocha tělíska, která je v kontaktu s kapalnou vodou (m^2)

$\boldsymbol{\gamma}$ – povrchové napětí rtuti, $N.m^{-1}$

$\boldsymbol{\rho}$ – hustota rtuti, $g.cm^{-3}$

R – poloměr póru kruhového průřezu, m

g – tíhové zrychlení, $g.m^{-2}$

h – výška sloupce rtuti v póru, m

$\boldsymbol{\theta}$ – úhel smáčení póru rtutí

p – celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do póru, Pa

$\mathbf{P_z}$ – porozita otevřená vodě

$\mathbf{NV_{48}}$ – nasákavost vodou po 48 hod (%)

$\boldsymbol{\rho_h}$ – hustota vzorku omítky v g. cm^{-3}

Obsah

Úvod str. 12

I. Teoretická část str. 13

1. Obecně o solích str. 13

2. Voda jako transportní médium pro vodorozpustné sole str. 14

2.1 Zdroje vlhkosti v nástěnné malbě str. 14

2.2 Transport vody v porézním systému omítek str. 15

2.2.1 Kapilární vzlínání str. 17

3. Působení vodorozpustných solí str. 19

3.1 Mechanismus působení vodorozpustných solí str. 21

3. 2 Vlastnosti vodorozpustných solí str. 24

3.3 Degradační projevy str. 25

4. Možnosti omezení vlivu vodorozpustných solí str. 26

4.1 Redukce obsahu solí – Odsolování str. 26

4.1.1 Suché metody str. 27

4.1.2 Mokré metody str. 27

4.1.2.1 Odsolování pomocí obkladů a adsorpčních omítek str. 27

4.1.2.2 Sanační omítka str. 30

4.1.2.3 Obětní omítka (falešný líc) str. 33

4.1.2.4 Iontoměniče str. 37

4.1.2.5 Chemické odsolování / chemická stabilizace solí str. 37

4.1.2.6 Odstraňování málorozpustných solí, (*Florentská metoda*) str. 38

4.1.3 Nové metody odsolování str. 41

4.1.3.1 Odsolování elektrokinetickými metodami str. 41

4.1.3.2 Metody využívající sníženého tlaku str. 43

II. Praktická část str. 44
1. Použité materiály a chemikálie str. 44
2. Příprava zkušebních panelů str. 46
2.1 Příprava omítek str. 47
2.2 Příprava barevné vrstvy str. 48
2.3 Příprava roztoků solí a způsob zasolení omítek str. 48
2.4 Postup při odsolování omítek a kontrola obsahu solí str. 50
2.4.1 Receptury zábalů str. 50
2.4.2 Kontrola obsahu solí str. 55
3. Použité metody str. 56
3.1 Stanovení objemové hmotnosti omítek str. 56
3.2 Stanovení sypné váhy odsolovacích materiálů str. 56
3.3 Stanovení nasákavosti omítek ponořením za atmosférického tlaku (NV) a porozity otevřené vodě (P_z) str. 57
3.4 Nasákavost omítek Karstenovou trubicí str. 58
3.5 Kinetika vysychání obkladových suspenzí str. 59
3.6 Rtuťová porozimetre str. 59
3.7 Stanovení obsahu vodorozpustných solí – UV/VIS Spektrofotometre str. 60
3.8 Rentgenová difrakce výkvětů solí str. 62
4. Výsledky měření str. 63
4.1 Základní vlastnosti omítek str. 63
4.2 Stanovení sypné váhy odsolovacích materiálů str. 63
4.3 Nasákavost omítky Karstenovou trubicí str. 64
4.4 Kinetika vysychání obkladových suspenzí str. 65
4.5 Rtuťová porozimetre str. 66
4.6 Rentgenová difrakce výkvětů solí str. 67
5. Průběh odsolování str. 68
5.1 Vlastnosti odsolovacích systémů str. 69
5.2 Změna koncentrace anionů vodorozpustných solí str. 70
6. Závěr str. 101
7. Obrazová příloha str. 107

Počet stran textu: 67

Počet stran obrazových příloh: 21

Počet fotografií: 33

Úvod

Odsolování nástěnných maleb je často velmi problematické pokud si uvědomíme, že malba je integrální součástí většího architektonického celku. Její poruchy vzniklé působením vodorozpustných solí jsou úzce spjaty s celým systémem a s použitými materiály: se zdivem, jádrovou omítkou, *arricce* i *intonacem.*

Cílem odsolování proto nemusí být vždy úplné odstranění solí z objektu, ale pouze jeho snížení na takovou míru, která by nepředstavovala pro malbu větší riziko. Druhou možností je zabránění jejich působení takovými zásahy, které by vedly ke stabilizaci stávajícího stavu.

Ve své bakalářské práci jsem se zaměřil na srovnání účinnosti různých metod odsolování pro nástěnnou malbu, které se v restaurování nástěnné malby aktuálně používají. V laboratorních podmínkách jsem se pokusil simulovat a studovat problematiku působení různých vodorozpustných solí, se kterými se lze setkat na nástěnné malbě. Hlavním cílem práce bylo vyhodnotit metody odsolování a jejich účinky na malbu.

I. Teoretická část

1.1 Obecně o solích

Životnost nástěnné malby je ovlivněna mnoha faktory. Jedním z nejvážnějších je působení vzlínající vlhkosti a působení vodorozpustných solí.

Soli jsou po chemické stránce binární nebo vícesložkové sloučeniny složené z jednoduchých nebo složitých kationů a anionů. Nejčastěji se na nástěnných malbách vyskytují sírany, chloridy a dusičnany alkalických prvků nebo kovů alkalických zemin, především Na, K, Ca a Mg. (viz. Tab. 1) Výskyt uhličitanů není tak častý a ve vyšších koncentracích se vyskytuje jen málokdy. Jako příklad lze uvést uhličitan vápenatý, který se řadí z chemického hlediska také mezi soli, ale nezpůsobuje žádné poruchy, naopak je častým pojivem omítek i nátěrů. Z hlediska poškození nástěnných maleb, je důležitým kritériem rozpustnost solí. Vliv nerozpustných nebo téměř nerozpustných solí je velmi malý, prakticky zanedbatelný.

Tab. 1 Přehled nejčastějších vodorozpustných solí v porézních anorganických materiálech

Sírany	**Dusičnany**
$CaS0_4.2H_20$ (sádrovec)	$Mg(N0_3)_2$ 6 H_20 (nitromagnezite)
$MgS0_4.7H_20$ (epsomite)	$Ca(N0_3)_2.4\ H_20$ (nitrokalcite)
$Na_2SO_4.10H_2O$ (mirabilite)	$K(N0_3)_2$
K_2S0_4 (arkanite)	$Na(NO_3)_2$
3CaO.Al2O3.3CaS04.32H20 (ettringite)	
Chloridy	**Uhličitany**
NaCl (halite)	$Na_2C0_3.10H_20$
KCl (sylvite)	K_2C0_3
$CaCl_2.6H_20$	$K_2CO_3.\ 2H_2O$

2. Voda jako transportní médium pro vodorozpustné sole

V přítomnosti vody probíhá převážná většina korozních procesů porézních anorganických materiálů. Vlhkost a voda, která migruje do objektu různými způsoby, nemusí mít sama o sobě destrukční účinek, avšak velmi často je pouze médiem pro jiné rozpustné látky, jako jsou např. vodorozpustné soli.

2.1 Zdroje vlhkosti v nástěnné malbě

Do nástěnné malby se vlhkost může dostávat z několika zdrojů. Zdroje vlhkosti, které působí z **vnitřní** struktury a fungování objektu jsou především kondenzační vlhkost, hygroskopická vyrovnávací nebo-li rovnovážná vlhkost, nevhodné stavebné technické zásahy. Jestliže se do interiéru objektu dostane vlhký teplý vzduch dochází ke kondenzaci na chladnějších plochách stěn a vzniká kondenzační vlhkost. Nejčastější příčinami jsou nestabilní klimatické podmínky v průběhu roku v historických objektech, nedostatečná tepelná izolace vnějšího zdiva (příliš tenké vnější zdivo). Tento problém nastává převážně v jarním období, při větrání objektů. Do interiéru se vpouští teplejší vzduch, který kondenzuje na chladných stěnách. Pokud zdivo nebo omítka obsahuje určité množství hygroskopických solí, může se působením vzdušné nebo vzlínající vlhkosti zasolená omítka příp. malba jevit jako mokrá. Na změny vlhkostních podmínek mohou výrazně působit i stavebně-technické zásahy do stavby. Takovým zásahem může být i vlastní restaurování.

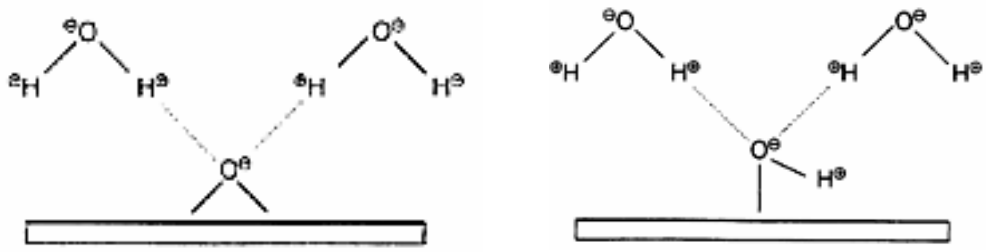
Z **vnějšího** okolí se do objektu vlhkost může dostávat vzlínáním základové vlhkosti, zatékáním nebo následkem stavebních poruch. Při chybějící nebo poškozené vodorovné izolaci nasává porézní stavební materiál do svého kapilárního systému základovou vlhkost. Při chybějící nebo poškozené svislé izolaci např. u sklepního zdiva , které je ve styku s terénem, může docházet k pronikání boční vlhkosti, která kapilárně vzlíná, příp. proniká celým zdivem. Nevhodné terénní úpravy v okolí objektu (svah, nevhodné zarovnání terénu), mohou způsobovat trvale nebo dočasně vysokou spodní vodu, popřípadě může docházet k pronikání vody do zdiva pod tlakem. Srážková voda je schopná pronikat do spár mezi domovní zdí a zemí a tím značně promáčí zdivo v podzemí. V případě orientace

na návětrnou stranu namáhané srážkami může vlhkost pronikat do zdiva i ve vyšších výškách objektu. Poškození vlivem srážkové vlhkosti může způsobit značnější poškození v případě poškození nebo poruchách v konstrukci (poškození střech, nedostatečně utěsněný komín, chybějící zakrytí nepoužívaného komínu, chybějící odvodnění střechy atd.). V blízkosti komunikací se může srážková voda dostávat do objektu, resp. zdiva odstřikem. Ta vzápětí díky kapilárnímu vzlínání postupuje směrem k omítce a nástěnné malbě. Symptomem ostřikující vody je např. růst mechů a lišejníků.

2.2 Transport vody v porézním systému omítek[1]

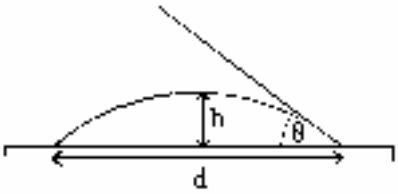
Při zavlhčení zdiva, omítek, malby se voda v porézním systému pohybuje. Při zavlhčení prochází voda materiálem ve vertikálním směru kapilárním vzlínáním nebo infiltrací (ve všech směrech). Na jejím transportu v omítce se podílejí především tzv. kapilární póry, což jsou póry o velikosti 1.10^{-4}-10^{-7} m. Hlavní silou umožňující kapilární vzlínání je působení vzájemných přitažlivých sil mezi molekulami vody a povrchem (nástěnné malby). Povrch nástěnných maleb, resp. pórů a kapilár je vysoce polární a proto i hydrofilní, takže polárními molekuly vody jej dobře smáčí (obr.1, 2).

Obr. 1 Voda na povrchu porézního anorganického materiálu (působení přitažlivých sil při smáčení polárního povrchu, polárními molekulami vody), (Torraca, G. Weber, J., Poröse baustoffe, Wien 1986)



Dalším důvodem je nízké povrchové napětí vody. Obecně pro úhel smáčení kapiláry vodou platí vztah uvedený u obrázku 2, z něhož vyplývá, že čím menší je uhel smáčení povrchu kapalinou, tím je smáčení efektivnější.

Obr. 2 Uhel smáčení (Torraca, G. Weber, J., Poröse baustoffe, Wien 1986)

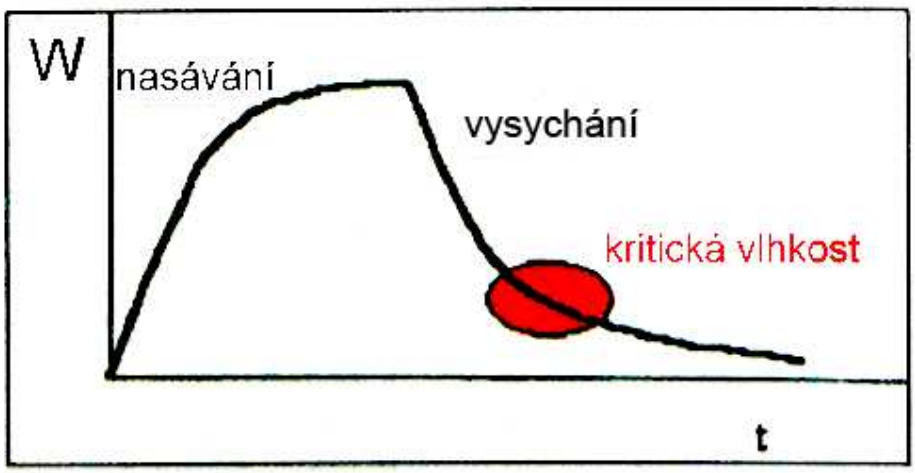


Legenda:
θ - uhel smáčení
h – výška kapky
d – průměr kapky

$\theta = 2 \operatorname{arctg} (2h/d)$

Při zavlhčení omítky jsou póry vyplněné vodou. Voda se v porézním systému pohybuje - během období, kdy je voda v pórech propojená pohyb je rychlý (rychle i vysychá) v závislosti na hladině zavlhčení a teplotě. Když však klesne obsah vlhkosti (při vysýchání) končí kontinuální propojení kapaliny a pohyb je zprostředkováván difúzí vodní páry. Tento okamžik přechodu kapaliny v páru se nazývá tzv. Kritický bod (obr. 3).

Obr. 3 Kritický bod (kritická vlhkost) přechodu pohybu kapaliny na vodní páru, (Ing. Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice).



2.2.1 Kapilární vzlínání

Při kapilárním vzlínání postupuje voda kapilárním systémem ve vertikálním směru vzhůru. Na vodu v pórech v daném okamžiku působí vztlaková a gravitační síla, které jsou v rovnováze. Vztlakové síly působí díky přitažlivosti mezi stěnou kapiláry a kapalinou, díky nim stoupá kapalina v kapiláře. Hladina kapaliny díky přitažlivým silám vytváří charakteristický konkávní meniskus. Výška hladiny, ve které se kapalina ustálí, je dána vztahem:

$$h_v = 2\sigma . \cos \theta / r.\rho.g$$

h_v výška vzlínající vody (pro vodu … $h_{max} = 15.10^{-6}/r$ (m))

σ povrchové napětí

θ kontaktní úhel mezi kapalinou a povrchem kapiláry

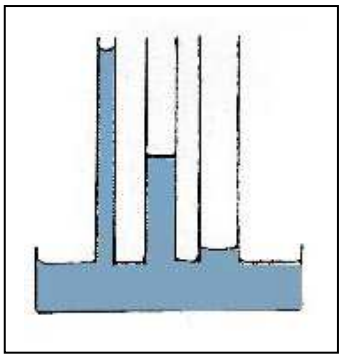
r poloměr kapiláry (m)

ρ hustota vzlínající kapaliny (kg/m^3)

g gravitační zrychlení (9,81 $m.s^{-2}$)

Ze vztahu vyplývá, že čím menší jsou póry, tím voda vyvzlíná do větší výšky. Naopak, na Obr. 4 vidíme, že hrubé póry o velikosti 1 mm se na transportu solí podílejí pouze minimálně.

Obr. 4 Vzlínání vody v pórech o různé velikosti



Průměr kapiláry	Výška vzlínání
1 mm	15 mm
0,1 mm	150 mm
0,01 mm	1,5 m
0,001 mm	15 m

Rychlost i výška vzlínání kapaliny materiálem není lineární, ale exponenciálně roste s časem (obr.3). Množství nasáklé vody vztažené na čas vyjadřuje tzv. koeficient nasákavosti w, který je dán vztahem:

$$w = \frac{m}{A.\sqrt{t_n}}$$

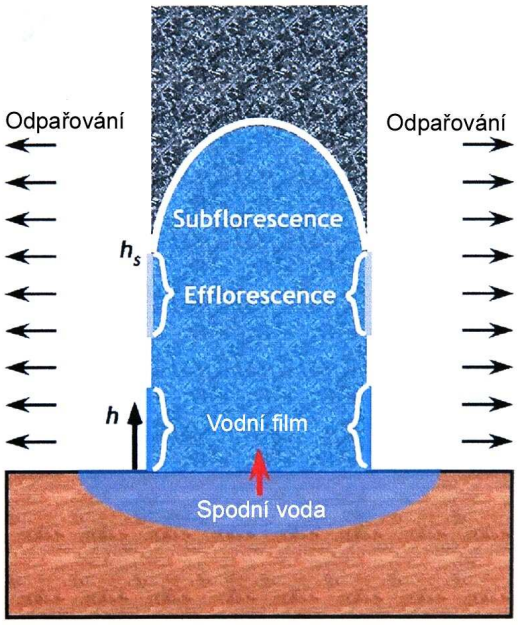
$$W = w \,.\, \sqrt{t_n}$$

A	plocha, kterou je voda nasávána do objektu (m^2)
t_n	čas nasávání (hod)
m	hmotnost kapaliny (g)
W	nasákavost vodou (kg/m^2)
w	koeficient nasákavosti vodou ($kg.m^{-2}.hod^{-1/2}$)

3. Působení vodorozpustných solí

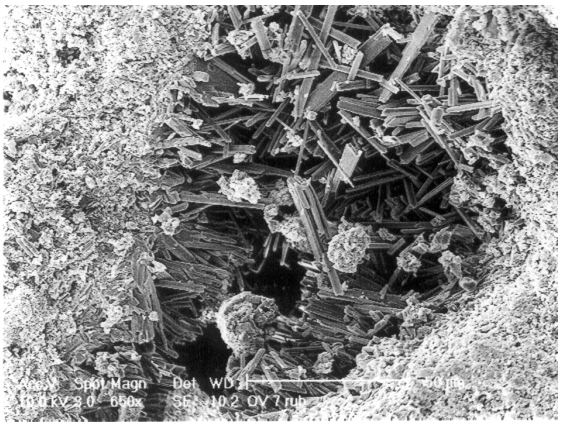
Společně s vodou jsou do objektů (nástěnné malby) transportovány vodorozpustné soli. V závislosti na výšce zavlhčení soli migrují do různé výšky, kde se koncentrují v různých částech zdiva, omítky nebo nástěnné malby (viz. Obr. 5). Výška zavlhčení je přitom dána rovnováhou mezi vzlínáním a odpařováním. Pokud jsou soli koncentrovány nad úrovní zavlhčení, v odpařovací zóně, krystalizují na povrchu a vytvářejí tzv. eflorescence. Pokud jsou soli koncentrovány v zónách, kde nedochází k odpařování vůbec nebo je velmi pozvolné dochází ke krystalizaci pod povrchem v různých hloubkách (subflorescence) nebo soli zůstávají v roztoku (Obr. 6, 7). Výška zavlhčení a krystalizace solí se může na daném objektu měnit v závislosti na změnách vlhkostních poměrů (výška zemní vlhkosti, proudění vzduchu, teplota a RH vlhkost v interiéru, atd.).

Na povrchu stavebních materiálů lze nalézt výkvěty v rozličných formách od jemně krystalických, „vatovitých“ lehce odstranitelných povlaků, přes nažloutlé nebo bělavé zákaly až po těžko odstranitelné, tvrdé a pevně lpící solné krusty.



Obr. 5 Působení vodorozpustných solí vlivem vzlínající vlhkostí

Obr. 6 Eflorescence na povrchu nástěnné malby (Palais Pálffy, Vídeň)



Obr. 7[2] Subflorescence v porézní struktuře omítky

Důležitou roli při migraci a distribuci solí na objektu hraje kromě pohybu a odpařování vody i rozpustnost solí a pohyblivost jednotlivých iontů. Dobře rozpustné soli, jako většina chloridů a dusičnanů, s poměrně malými a pohyblivými ionty migrují lépe, rychleji a do větších vzdáleností než většina síranů. Pro chování solí je důležitá nejen jejich rozpustnost, ale i hodnota relativní vlhkosti vzduchu, která udává vlhkostní podmínky, za nichž může daná sůl z nasyceného roztoku krystalizovat (Tab.2) .

Tab. 2 Relativní vlhkost vzduchu nad nasycenými roztoky vybraných solí

Sůl	RH (%)
síran vápenatý $CaSO_4.2H_2O$	100
síran draselný K_2SO_4	98
dusičnan draselný KNO_3	95
uhličitan sodný $Na_2CO_3.10H_2O$	92
síran hořečnatý $MgSO_4.7H_2O$	90
síran sodný $Na_2SO_4.10H_2O$	87
chlorid sodný NaCl	76
chlorid draselný KCl	76

dusičnan sodný $NaNO_3$	75
dusičnan amonný NH_4NO_3	62
dusičnan hořečnatý $Mg(NO_3)_2.6H_2O$	54
dusičnan vápenatý$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	53
uhličitan draselný $K_2CO_3.2H_2O$	43

3.1 Mechanismus působení vodorozpustných solí

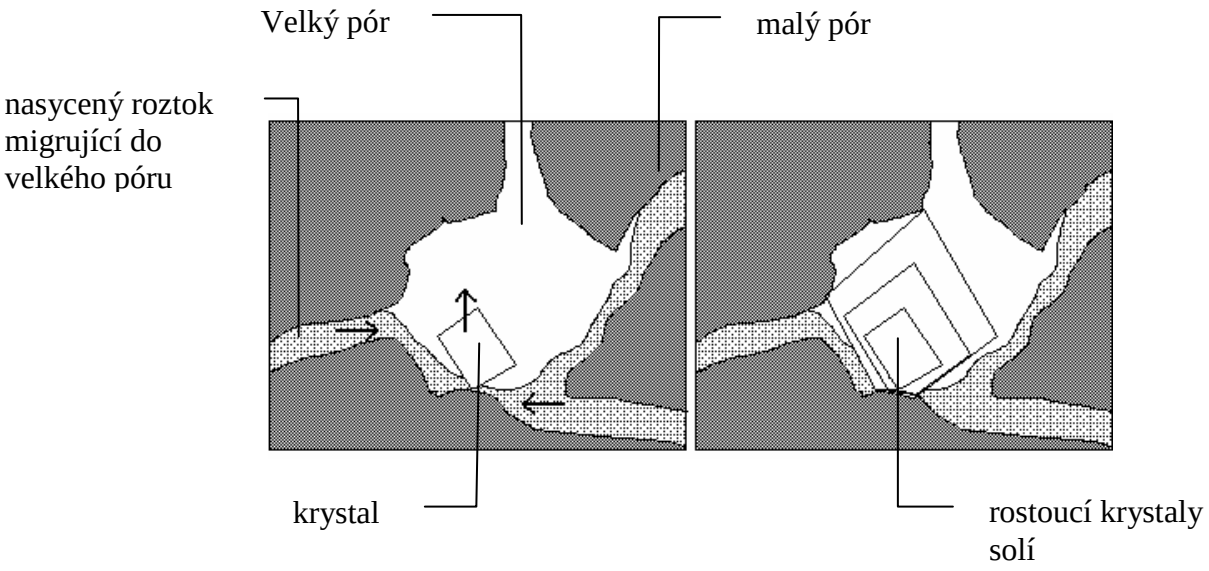
Mezi základní mechanismy, kterými soli působí na daný objekt, v tomto případě nástěnnou malbu, patří krystalizace a hydratace. K poškození nástěnných maleb v důsledku působení solí obvykle nedochází okamžitě, ale až po několika cyklech, případně po několika desítkách až stovkách cyklů.

A. Krystalizace

V případě pronikání roztoku soli do pórů, trhlin nebo dutin, dochází při odpařování vody ke zvyšování koncentrace soli v roztoku, kterým je pór vyplněn. Kritický okamžik nastává, když koncentrace soli při dané teplotě překročí hodnotu rozpustnosti soli a „přebytečná“ sůl začíná krystalizovat. Krystaly postupně vyplní prostor pórů nebo prasklin a dochází ke vzniku krystalizačních tlaků na okolní stěny (viz. obr. 8). Velikost těchto tlaků závisí od stupně přesycení roztoků a teploty (tab. 2), přičemž krystalizační tlaky rostou se stupněm přesycení roztoku a s rostoucí teplotou. Krystalizační tlaky mohou dosahovat značných hodnot, které často vedou až k rozrušení porézního materiálu. Příkladem soli, která při krystalizaci z roztoku vyvíjí vysoký krystalizační tlak je např. chlorid sodný, síran vápenatý (hemihydrát i dihydrát) a síran sodný.

Z hlediska vlastností materiálu jsou náchylnější na poškození porézní materiály z vyšším obsahem menších pórů. Materiály s vyšším obsahem velkých pórů jsou obvykle proti krystalizačním tlakům odolnější.

Obr. 8 Schématické znázornění nárůstu krystalů soli v porézním systému, (Heidingsfeld, V. a koektiv, *Nátěry fasád*, Grada, Praha 2002)



Tab. 3 Krystalizační tlaky nejčastějších škodlivých vodorozpustných solí

Vzorec soli	Krystalizační tlak (N/mm^2)			
	C/Cs=2		C/Cs=10	
	0°C	50°C	0°C	50°C
$CaSO_4.2H_2O$	33,5	39,8	112,0	132,5
$CaSO_4.1/2H_2O$	28,2	33,4	93,8	111,0
$MgSO_4.7H_2O$	10,5	12,5	35,0	41,5
$MgSO_4.6H_2O$	11,8	14,1	39,5	49,5
$MgSO_4.1H_2O$	27,2	32,4	91,0	107,9
$Na_2SO_4.10H_2O$	7,2	8,3	23,4	27,7
Na_2SO_4	29,2	34,5	97,0	115,0
NaCl	55,4	65,4	184,5	219,0
$Na_2CO_3.10H_2O$	7,8	9,2	25,9	30,8
$Na_2CO_3.7H_2O$	10,0	11,9	33,4	36,5
$Na_2CO_3.1H_2O$	28,0	33,3	93,5	110,9

C/Cs – hodnota udávající stupeň přesycení roztoku, C – koncentrace soli v roztoku v póru, Cs – koncentrace nasyceného roztoku

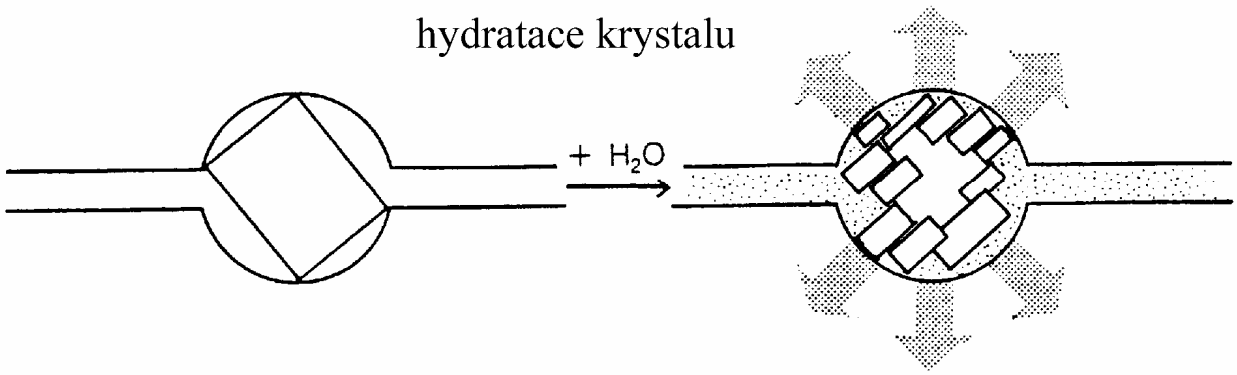
B. Hydratace

Druhý destruktivní proces vyvolaný vodorozpustnými solemi se vztahuje na soli, které jsou schopny vázat v krystalové mřížce určitý definovaný počet molekul vody, vytvářejí

tzv. hydráty. Hydratované molekuly jsou poměrně objemné a přechody solí v porézním systému stavebních materiálů z jedné hydratované formy do druhé jsou spojeny se vznikem hydratačních tlaků (viz. Obr. 9, tab. 4). Přechod z jedné formy do druhé je dán stabilitou hydratované formy soli v určitých klimatických podmínkách a mění se v závislosti na teplotě a relativní vlhkosti v prostředí (tab. 5). Z hlediska poškozování nástěnné malby a stavebních materiálů obecně, jsou nejvíce nebezpečné ty soli, u kterých dochází k uvedeným přechodům a s nimi spojenými objemovými změnami při běžných teplotách. Příkladem může být síran sodný, uhličitan sodný nebo dusičnan vápenatý.

Obr. 9 Průběh hydratace síranu sodného při normálních podmínkách

např. $Na_2SO_4 \leftrightarrow Na_2SO_4.10\,H_2O$ T= 32°C



Tab.4 Hydratační tlaky některých vodorozpustných solí

Hydratační reakce	**Hydratační tlak (N/mm^2) T=20°C, RH=70%**
$CaSO_4.1/2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O$	114,5
$MgSO_4.6H_2O \rightarrow MgSO_4.7H_2O$	6,8
$Na_2CO_3.1H_2O \rightarrow Na_2CO_3.7H_2O$	28,4

Tab.5 Hydratační reakce některých vodorozpustných solí

$MgSO_4.7H_2O$	$\overset{150°C}{\leftrightarrow}$	$MgSO_4.6H_2O$	$\overset{200°C}{\leftrightarrow}$	$MgSO_4.6H_2O$
$CaSO_4.2H_2O$	$\leftrightarrow$	$CaSO_4.1/2H_2O$		
$Na_2SO_4.10H_2O$	$\overset{32,4°C}{\leftrightarrow}$	Na_2SO_4		
$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	$\leftrightarrow$	$Mg(NO_3)_2.2H_2O$		
$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	$\overset{30°C}{\leftrightarrow}$	$Ca(NO_3)_2.3H_2O$	$\overset{100°C}{\leftrightarrow}$	$Ca(NO_3)_2$
$CaCl_2.6H2O$	$\leftrightarrow$	$CaCl_2.2H2O$	$\overset{200°C}{\leftrightarrow}$	$CaCl_2.2H2O$
$Na_2CO_3.10H_2O$	$\overset{32°C}{\leftrightarrow}$	$Na_2CO_3.7H_2O$	$\overset{35,4°C}{\leftrightarrow}$	$Na_2CO_3.1H_2O$

3. 2 Vlastnosti vodorozpustných solí

Některé soli jsou hydroskopické látky, které jsou schopny přijímat vodu ze vzdušné vlhkosti a zadržovat ji v kapalné formě. Tato schopnost, za určitých klimatických podmínek pohlcovat a vázat vodu jako kapalinu, je označována jako hydroskopická nasákavost. Rozdíly v množství vody, kterou je sůl schopna vázat závisí na hodnotě tzv. rovnovážné relativní vlhkosti RH. Rovnovážná relativní vlhkost RH je vlhkost, při které je nasycený roztok soli s okolím při určité teplotě v rovnováze a vodu nepohlcuje ani neuvolňuje. Při vyšší relativní vlhkosti okolí, než je hodnota rovnovážní vlhkosti soli dochází k pohlcování vlhkosti až k dosažení rovnováhy roztoku soli s okolím v důsledku „samozředění“. Naopak, při nižší vlhkosti, než je rovnovážná vlhkost, roztok vodu uvolňuje do okolí. Rovnovážná vlhkost zasoleného materiálů a jeho schopnost přijímat vodu ze vzdušní vlhkosti je pak výrazně ovlivněná typem a množstvím solí, které obsahuje (tab. 2).

3.3 Degradační projevy

Podle účinku vodorozpustných solí můžeme korozní pochody rozdělit do tří hlavních skupin.

- fyzikální – dochází ke změně fyzikálních vlastností materiálu (pevnost, porozita, paropropustnost, nasákavost, změny optických vlastností, barevnosti). V praxi lze následky pozorovat jako snížení pevnosti a soudržnosti omítkových vrstev, resp. malby, která může vést až k rozsáhlejší destrukci celého zdiva. Změna optických vlastností může být doprovázena změnou barevnosti, tmavnutí, vybělení malby a vznik vlhkých map.
- chemická – způsobuje změny chemického složení materiálu, nebo změny jednotlivých složek reakcí se solemi (přeměna pojiva omítek a nástěnné malby, přeměna některých pigmentů).
- biologická – Pod pojmem biologická koroze zahrnujeme korozní jevy vyvolané, či podmíněné živými organismy. Soli samotné jsou vůči působení mikroorganismů inertní, avšak na nástěnné malbě mohou vytvářet podmínky pro jejich působení (především v důsledku hydroskopické nasákavosti). Jejich působení se však ve své podstatě projevuje jako koroze fyzikální (např. vrůstání kořenů nebo houbových vláken do substrátu), nebo chemická (chemická přeměna substrátu, apod.).

V reálné praxi samozřejmě nepůsobí jednotlivé korozní procesy izolovaně, ale probíhají současně a navzájem se podporují. Proto též ochrana proti nim musí být komplexní.

4. Možnosti omezení vlivu vodorozpustných solí

Negativní vliv vodorozpustných solí lze omezit několika způsoby. Každému opatření by v tomto směru měl předcházet na objektu provedený průzkum, který by podal informace o míře zavlhčení a koncentrace vodorozpustných solí v nástěnné malbě. Pro zjištění příčiny a rozsahu zasolení se provádí hloubkový profil v celé ploše malby.

V současnosti se v restaurátorské praxi při odsolování využívají metody, které jsou založeny na těchto principech:

- Redukce obsahu solí – hlavním cílem odsolování je snížení koncentrace vodorozpustných solí v materiálu na takou míru, aby se jejich negativní účinky minimalizovali. Úplné odstranění solí prakticky není možné, reálné je jenom více nebo méně úspěšné snížení jejich obsahu. Tato opatření zahrnuje především používání tzv. kompresních metod využívající obkladových materiálů, např.: obkladů z buničiny, nebo jiných absorpčních materiálů, nebo sanačních a obětních omítek.
- Stabilizace vodorozpustných solí – chemickou stabilizací solí rozumíme převedení rozpustných solí na soli nerozpustné chemickou reakcí. Teoreticky je toto možné u síranů a chloridů, nikoliv u dusičnanů, protože všechny dusičnany jsou dobře rozpustné.
- Preventivní opatření – cílem je zavést v objektu relativně stálé klimatické podmínky, které by zabránily působení vodorozpustných solí. Tuto variantu je samozřejmě možné uplatnit jenom v uzavřených objektech nebo v objektech s regulovatelným klimatickým režimem.

4.1 Redukce obsahu solí – Odsolování

Obsah solí můžeme redukovat několika způsoby. Metody odsolování lze rozdělit do dvou základních skupin:

4.1.1 Suché metody

Nejjednodušší způsob odstranění solí je jejich mechanické odstranění pomocí kartáčků, skalpelů, skelních vláken nebo koňských žíní. Možnost mechanického odstranění lze uplatnit při odstranění výkvětů, ale i zasolených omítek, spárové malty nebo i částí zdiva, které nemají historickou hodnotu.

4.1.2 Mokré metody

Při mokrém odsolování se uplatňuje několik fyzikálně-chemických jevů spojených s migrací vodorozpustných solí: *kapilární transport, difuse a osmóza.*

Při kapilárním transportu dochází k migraci vody v kapilárním systému porézního materiálu a současně i v materiálu používaném k odsolování. Hnací sílou migrace jsou kapilární síly, které jsou výsledkem vzájemných přitažlivých sil mezi molekulami vody a povrchem pórů.

Účinkem difuse a osmózy dochází k pohybu solí v roztoku s různou koncentrací ve směru z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací až do vyrovnání koncentrací v celém systému. Rozpuštěné ionty účinkem osmotického tlaku migrují ze zasoleného objektu do odsolovacího materiálu

Při vakuovém odsolování se využívá k transportu kapaliny (roztoku solí) rozdílu tlaků, přičemž kapalina se pohybuje směrem k místům s nižším tlakem než je tlak atmosférický.

Odsolovací materiál by měl splňovat několik důležitých vlastností:

- musí být inertní vůči odsolovanému podkladu
- nesmí být zdrojem solí
- musí mít schopnost dostatečně dlouho udržet vlhkost (retence)
- musí mít dostatečnou kapacitu pro „ukládání solí“
- musí mít schopnost dobrého přilnutí na povrchu objektu (nástěnné malby), aby zajistil co nejdokonalejší kontakt s odsolovaným materiálem

4.1.2.1 Odsolování pomocí obkladů a adsorpčních omítek[3]

Tento způsob je založen na principu kapilárního transportu a difúze. Pro odsolování se používají inertní nasákavé materiály – sorbenty jako buničina, jílové minerály (kaolin, bentonit, atd.), křemelina nebo i chudé vápenné omítky. V první fázi je nutné rozpuštění

solí v povrchových vrstvách odsolovaného materiálu a to buď přímým zvlhčením vodou nebo zvlhčení nanesením vlhkého inertního materiálu – obkladu. Přitom dochází nejen k rozpuštění solí, ale i k jejich pronikání spolu s vodou do hlubších vrstev odsolované konstrukce. Ve druhé fázi dochází k migraci solí do obkladu dvěma výše zmiňovanými mechanizmy:

- část solí přechází do obkladu difusí, tj. migrací solných iontů při vyrovnávání koncentrace solí v obkladu a v odsolované vrstvě
- dále jsou soli do obkladu transportovány kapilárními silami při postupném vysychání obkladu.

Po odpaření transportního média – vody, zůstávají soli v obkladu. Z principu metody je zřejmé a experimentálně i potvrzené, že proces odsolování probíhá jenom v přítomnosti vlhkosti. Rovněž nezbytně nutný je dobrý kapilární kontakt obkladu s povrchem odsolovaného materiálu. Při přerušení kontaktu, například při vyschnutí obkladu, se migrace solí zastavuje.

Sorbentů na báze buničiny nebo jílových materiálů a jejich vzájemných kombinací (někdy i kombinací s pískem) se používá k odsolování historických omítek, nástěnných maleb, kamenných prvků nebo jiné výzdoby fasád a historických budov.

Jílové materiály jsou výhodné z hlediska udržení vlhkosti, kapacity a přilnutí, ale mají větší tendenci ke smrštování během vysýchání a jsou i obtížněji odstranitelné z povrchu odsolované památky.

Některé provedené studie v laboratorních podmínkách i na konkrétních objektech ukazují, že lze výhodně kombinovat jílové materiály (např. bentonit) s buničinou (v poměru cca.1:1 až 1:3) přičemž účinnost takovýchto obkladů je lepší než účinnost čisté buničiny. Doba působení těchto obkladů se pohybuje od několika dnů až po několik týdnů, ojediněle i měsíců. Účinnost často velmi odlišná a závisí nejen od vlastností obkladu, ale stejnou měrou i od typu, koncentrace vodorozpustných solí, jejich hloubkovém rozložení a vlastností odsolovaného materiálu (porosita, nasákavost, kapilarita…). Množství solí extrahovaných do obkladu se pohybuje od několik desítek g/m^2 až po několik stovek g/m^2, ojediněle je uváděno až 1000 g/m^2. Pro dobře rozpustné soli soustředěné hlavně v povrchových vrstvách materiálu lze v optimálním případě dosáhnout po několika cyklech 80-90%-ní pokles obsahu solí.

Pro odsolování stavebních zdiva se používají odsolovací, nebo-li adsorpční omítky. Obvykle se jedná o chudé vápenné omítky tzv. obětní omítky, nebo omítky s hydraulickým

pojivem se speciálními aditivy pro úpravu porosity a distribuce velikosti pórů. Výhodnější jsou upravované omítky, jelikož vzhledem k jejich velké porositě mají větší kapacitu pro „ukládání“ solí. Princip jejich působení je podobný jako u obkladů a doba působení je od několika měsíců až po několik let u speciálních vysoce pórézních omítek. Po nasycení omítek solemi se z povrchu zdiva otlučou a nahradí jinou omítkou.

4.1.2.2 Sanační omítka

Sanační omítkou se rozumí omítka s vysokou porositou a paropropustností při současně omezené kapilární nasákavosti. Sanační systémy slouží k omítání vlhkého nebo zasoleného zdiva. Díky vysoké porositě a geometrii pórů jsou schopny shromažďovat značné množství solí, odolávat jejich působení a nedovolit jejich migraci na povrch. Zároveň také v důsledku vysoké porosity a s ní související vysoké paropropustnosti vytvářejí příznivé podmínky pro vysychání vlhkého zdiva. Pro dosažení dlouhodobé účinnosti a životnosti omítek je nutné poměrně přesné dodržení parametrů specifických pro sanační omítky, což vyžaduje optimální složení – typ pojiva, zrnitost a typ plniva, poměr míchaní, typ a množství aditiv. Dosažení požadovaných vlastností omítky předpokládá i dodržení způsobu zpracování předepsaného výrobcem. Vytvrzování musí být poměrně rychlé, aby byla co nejrychleji vytvořena stabilní porézní struktura a proto mají převážně hydraulické pojivo. Používání karbonátových pojiv nebo latentních hydraulických pojiv jako například trasu je vzhledem k pomalému vytvrzování problematické.

Sanační systém definovaný podle WTA (*Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege*) zahrnuje nástřik, základní omítku WTA a sanační omítku WTA. Někteří výrobci sanačních omítek doporučují jen sanační omítku bez základní omítky a nástřiku.

Nástřik slouží jako spojovací vrstva mezi zdivem a omítkou a nahazuje se zpravidla „síťovitě“, ne celoplošně.

Základní omítka má funkci vyrovnávat velké nerovnosti podkladu a zároveň představuje místo, kde mají být soli „úloženy“ při vysokém stupni zasolení zdiva.

Parametry, které musí základní resp. sanační omítka splňovat jsou uvedeny v následujících tabulkách 6, 7.

Tab. 6. Parametry - Základní omítka (dle WTA)

Koeficient difúzního odporu	μ	< 18
Pevnost v tlaku	β_d (N/mm^2)	≥ sanační omítka
Kapilární nasákavost	W_{24} (kg/m2)	> 1,0
Hloubka průniku vody	h (mm)	> 5
Porosita	(obj. %)	> 45

Tab. 7. Parametry - Sanační omítka (dle WTA)

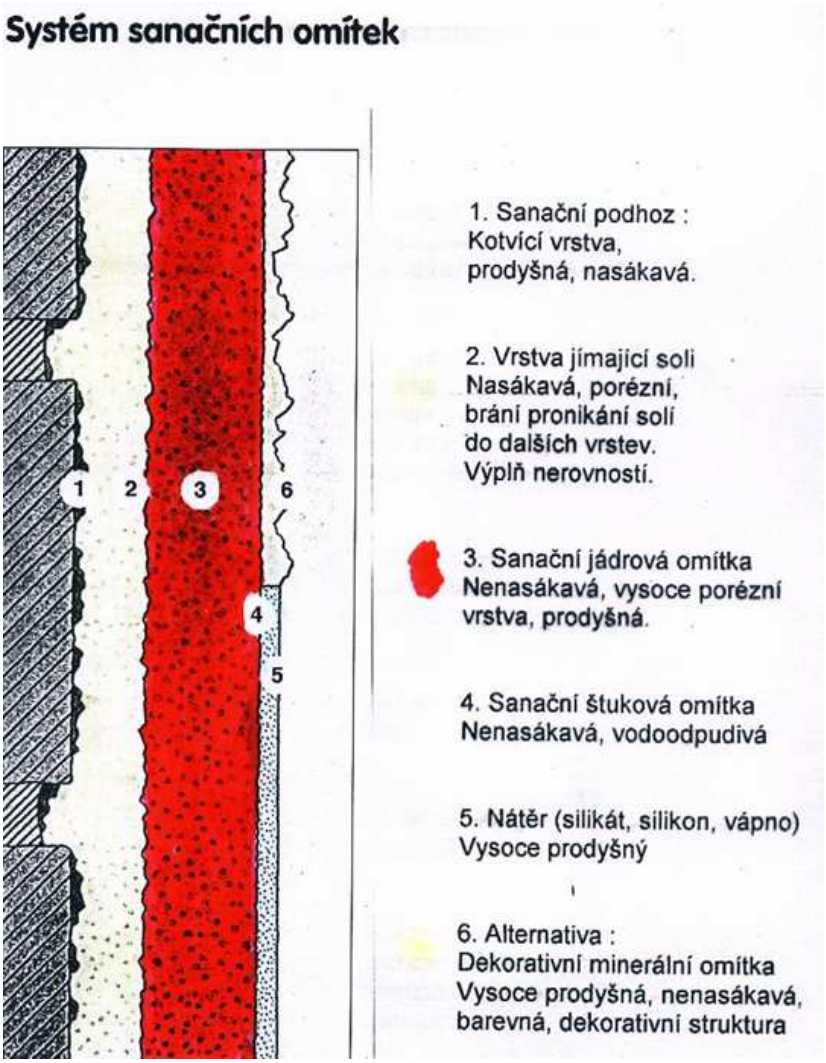
Objemová hmotnost	ρ (kg/dm^3)	< 1,4
Koeficient difúzního odporu	μ	< 12
Pevnost v tahu za ohybu	β_{bz} (N/mm^2)	-
Pevnost v tlaku	β_d (N/mm^2)	1,5 – 5
Poměr pevností	β_d/ β_{bz}	< 3
Kapilární nasákavost	W_{24} (kg/m^2)	> 0,3
Hloubka průniku vody	h (mm)	< 5
Porosita	(obj. %)	> 40

Velmi důležitá pro správnou funkci omítek je i tloušťka omítky. Směrnice doporučuje pro rozličnou míru salinity zdiva následující tloušťky omítek (tab. 8)

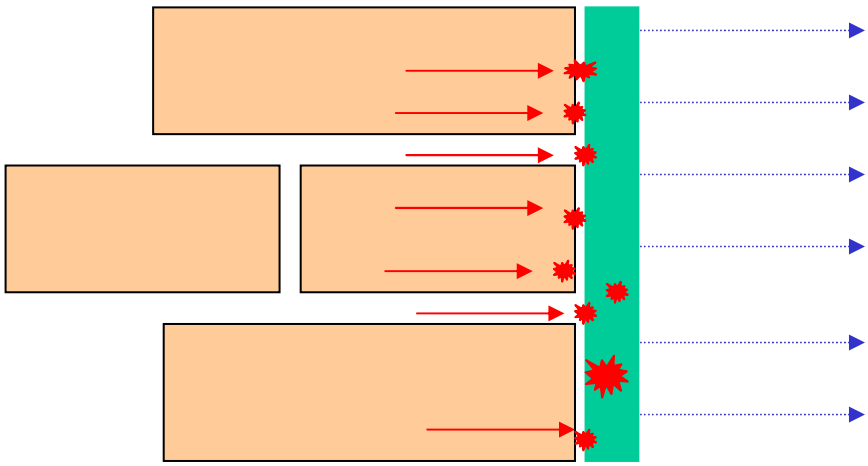
Tab. 8. Doporučená tloušťka omítkových vrstev sanační omítky (dle WTA)

Stupeň zasolení	Opatření	Tloušťka vrstev (cm)
Mírný	1.Nástřik 2.Sanační omítka-WTA	≤ 0,5 ≥ 2
Střední až vysoký	1.Nástřik 2.Sanační omítka-WTA 3.Sanační omítka-WTA	≤ 0,5 1 – 2 1 – 2
	1.Nástřik 2.Porézní základní omítka 3.Sanační omítka-WTA	≤ 0,5 ≥ 1 ≥ 1,5

I sanační omítky nelze přes řadu nesporných výhod považovat za „zázračný prostředek“ a v určitých případech jako vysoké zavlhnutí nebo vysoký stupeň zasolení zdiva je nutné jejich použití zvážit.



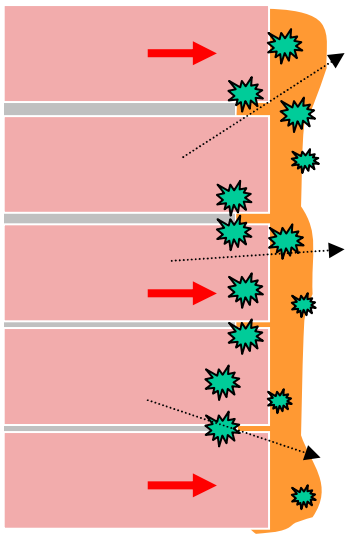
Obr. 10 A[4] – Průřez sanační omítkou (tato metoda neřeší odvlhčení zdiva, příčinu, jen zakrývá následky)



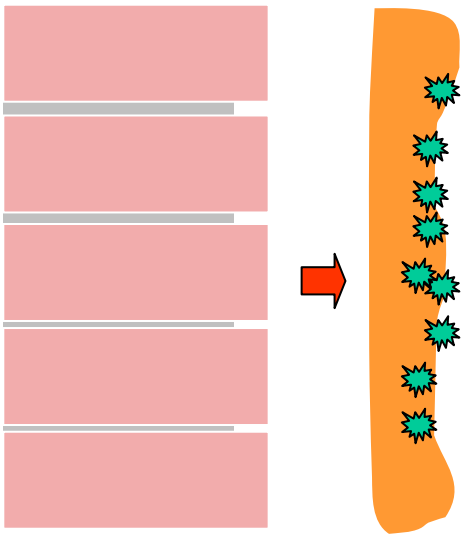
Obr. 10 B[5] – Sanační omítkový systém

4.1.2.3 **Obětní omítka** (falešný líc)[6]

Migrace solí z povrchové zóny zdiva do vlhkého absorbentu („falešného líce”) vyvolává pokles jejich koncentrace pod povrchem zdiva. Dále pokračuje difúze solí z větší hloubky směrem k povrchu až do vyrovnání koncentrací. Metoda se používá zejména u režného zdiva, kamenných prvků nebo památkově chráněných omítek. Mezi vhodné absorbenty patří např. různé porézní omítky, jílové suspenze, křemelina apod. Postup je obvykle nutné 2-3x opakovat. Bylo prokázáno, že účinnost nezávisí na tloušťce absorbentu, ale na míře zavlhčení materiálu, době působení a zachování kapilárního kontaktu mezi materiálem a absorbentem. Velmi dobrých výsledků lze dosáhnout zejména u dobře rozpustných solí – dusičnanů a chloridů. U méně rozpustných síranových solí je účinnost nižší (Obr. 11 A, B).



Obr. 11 A – První fáze
(nanesení obětní omítky,
migrace solí do omítky)



Obr. 11 B – Druhá fáze
(odstranění obětní omítky)

Současná nabídka sanačních systémů firmy Remmers[7]

- Klasifikace a porovnání konkrétních omítkových systémů

A. Omítky pojené uhličitany

„Klasická“ obětovaná omítka

Přednosti: Pevnost přizpůsobena zdivu s nízkou pevností, „historické“ pojivo, vysoký podíl vodivých kapilár -» vysoký výkon při transportu vlhkosti a solí

Nedostatky: Nízká pevnosti při zavlhčení omítky. Malá odolnost vůči krystalizovaným solím -» solné mapy a poškození povrchu. Poréznost střední velikosti -> nebezpečí předčasného uzavření pórů a snížení účinného průchodu vlhkosti -» zablokování vysychání a s tím spojené následné poškození zvýšením hladiny vlhkosti ve zdivu

Závěr: Použití má smysl jen ve speciálních případech ve spojení s doprovodnou analýzou a častější výměnou. Vhodné při odsolování historických omítek

B. Omítky pojené hydraulicky

Sanační omítka podle WTA (jedno- nebo dvouvrstvá)

Přednosti: Pevnost přizpůsobena zdivu s nízkou pevností. Vysoká odolnost proti krystalizujícím solím -» dlouhá životnost. Kapilárně hydrofobní úpravy -> suchý povrch bez výkvětů po velmi dlouhou dobu. Velká celková poréznost (> 40% dle WTA, u Remmers > 60%) -» trvale nízká hodnota pro difúzní odpor vodních par ($\mu < 12$)

Nedostatky: Podle dodavatele jsou sanační omítky svojí pevností přizpůsobeny historickým vápenným omítkám. Vzhledem k použití hydraulického pojiva lze o tomto faktu pochybovat. Vysoká kapilární hydrofobita a nízká míra „efektivního transportu vlhkosti“ (vysoký podíl vlhkosti

v plynné fázi) -> hranice odpařování (hranice krystalizace solí) je udržována blízko odsolovaného povrchu zdiva -» nebezpečí rychlého uzavření pórů a zvýšení koncentrace solí na rozhraní zdivo/omítka a hladiny vlhkosti ve zdivu -> možné poškození (dutiny pod omítkou, praskliny apod.) a vytlačení vlhkosti nad sanační omítku.

Zpochybněno je přesunutí hranice krystalizace z původní substance do opotřebovávané sanační omítky -> možná poškození v původní substanci při vysokém zatížení podkladu solemi. Množství solí pronikajících do sanační omítky je jednoznačně hodnoceno jako malé -> odsolující efekt je nízký

Závěr: Použití tohoto systému je podmíněno místem použití (nejedná se o univertální řešení).

Při středním až vysokém zatížení podkladu solemi lze doporučit použití systému sanačních omítek sestávajícího z ***porézní jádrové omítky upravené speciálně pro ukládání solí*** (Funcosil Salzspeicherputz-WTA od firmy REMMERS) a již zmíněné sanační omítky WTA.

Odsolující porézní jádrová omítka + sanační omítka (firma Remmers)

Systém podle WTA pro střední a vysoký stupeň zatížení podkladního zdiva solemi.

Jak už bylo řečeno je tato jádrová omítka speciálně upravená firmou Remmers pro velkokapacitní a rychlé ukládání solí. Toto technicky vyspělé sanační řešení je dnes potvrzeno už velikým počtem úspěšně sanovaných objektů, jako např. kostel sv. Markéty v Düsseldorfu, antický chrám v postupimském Sanssouci a jiné.

Přednosti: Pevnost přizpůsobena zdivu s nízkou pevností, možnost použít jako postřik a vyrovnávací omítku.

Velká celková poréznost (> 65%) a zároveň ***velký podíl kapilárně vodivých pórů*** a ***nulová hydrofobita*** -> mají za následek rychlý a efektivní transport vlhkosti a solí a vysokou zachycovací kapacitu pro soli ze zdiva.

Množství solí pronikajících do celého sanačního systému je 3-4krát větší než u systému pouze ze sanačních omítek -» odsolující efekt je velmi

dobrý. Odpařování a krystalizace probíhá rovnoměrně jak v celé jádrové vrstvě tak i na začátku další vrstvy ze sanační omítky

Nedostatky: Dvouvrstvý sanační systém, ohraničení minimální tloušťky sanačního omítkového systému na 2,5 cm.

Závěr: Velmi výhodná jako odsolující omítka pro střední až vysoké zatížení podkladu solemi

Kompresní/obětovaná omítka (firma Remmers)

Koncepce těchto typů omítek spočívá v poznatcích, které byly získány v rámci společného výzkumného projektu laboratoře pro stavební materiály FH a firmy Remmers Chemie AG.

Přednosti: Pevnost přizpůsobena zdivu s nízkou pevností.
Vysoká odolnost proti krystalizujícím solím -» dlouhá životnost.
Velká celková poréznost (> 60%), trvale nízká hodnota difúzního odporu (μ < 10) a zároveň velký podíl kapilárně vodivých pórů -» mají za následek rychlý a efektivní transport vlhkosti a solí a vysokou zachycovací kapacitu pro soli ze zdiva.
Množství solí prostupujících do kompresní omítky je jednoznačně hodnoceno jako vysoké -> odsolující účinnost je dobrá.

Nedostatky: V závislosti na množství vlhkosti a solí ve zdivu je třeba počítat s vlhkými skvrnami a výkvěty solí na povrchu omítky.

Závěr: Kompresní omítka představuje účinnou alternativu sanačních omítek dle WTA pro odsolování zdiva. Absolutní stabilitu ale lze při vysokém zatížení působícím z podkladu zdiva hodnotit ve srovnání s předchozím systémem omítek jako kratší. Výborné řešení pro odsolování historických omítek.

4.1.2.4 Iontoměniče[8, 9]

Jako iontoměnič definujeme všechny přírodní i syntetické látky, které jsou schopny na navázané ionty vázat odpovídající množství nabitých iontů. U katexů obsahující kladně nabité ionty, jsou schopny vyměňovat opět pouze kationy; naopak u anionů se výměna děje pouze pomocí tzv. anexů.

Systémy iontoměničů se skládají ze základní struktury, tzv. matrix a aktivních skupin. Aktivní skupina se ještě s pevně vázaného iontu a protiionu. Pevně vázaný ion je na základní matrix vázán kovalentními vazbami, zatímco proton vazbami iontovými. Protiion má oproti pevně vázanému iontu opačný náboj a je při iontové výměně výměnnou jednotkou. Aby však byla zajištěna iontová výměna, potřebné je vytvoření roztoku elektrolytu (normálně se užívá destilované vody).

Iontoměniče většinou nacházejí uplatnění v oblasti odstraňování tvrdosti vody a při odsolování, např. mořské vody. V oblasti nástěnných maleb se jejich kariéra začala až v roce 1987 v souvislosti s restaurováním Capella Brancacci v St. Maria del Carmine ve Florencii.

V současné době se užívají průmyslově vyráběné iontoměniče. Jedná se o syntetické polymery nejčastěji ve tvaru kuliček o velikosti 1mm v průměru. Takové produkty se užívají hlavně pro čištění a odkrývaní nástěnných maleb, kde dávají rovnoměrné čistící výsledky. Jsou velice stabilní, nerozpustné ve vodě, ale rozpustné ve většině organických rozpouštědlech. Účinnost iontoměničů je pouze povrchová, tedy ve styku granulátu s čištěným povrchem. Tuto vlastnost můžeme považovat z hlediska použití v restaurování za velkou výhodu, ale i nevýhodu. Výhoda spočívá v tom, že nehrozí nebezpečí zanášení cizích materiálů či látek do hloubky nástěnné malby, nebo omítky. Z předešlých slov tedy vyplývá, že mezi nevýhody použití iontoměniče patří to, že je nelze použít na hloubkové čištění nebo odsolování.

Druhou nevýhodou iontoměničů je jejich schopnost působit pouze na povrchu a nemožnost odstraňování solí z hloubky. Přesto lze však iontoměniče pro hloubkové odsolování použít v kombinaci s kompresní metodou. Při této kombinaci jsou soli pomocí obkladu transportovány k povrchu a tam jsou navázány iontoměničem. Pokud jsou již ionty na povrchu iontoměniče navázány, nedochází k jejich zpětné migraci.

Aktuálně užívané typy iontoměničů[10]:

- Katexy: Purolite C 100EH, Purolite C 104, SK 50
- Anexy: Purolite PPA 400, Purolite A860, Purolite A830

4.1.2.5 Chemické odsolování / chemická stabilizace solí

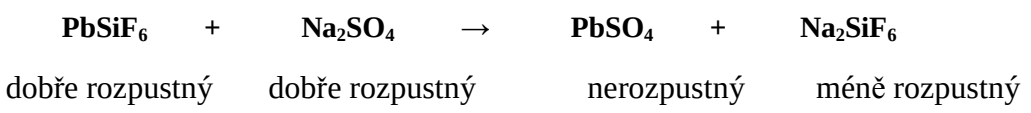
Mezi prostředky, resp. chemické látky, které se dají použít na stabilizaci vodorozpustných solí patří fluáty nebo hydroxid barnatý.

V praktické obnově památek se ale uvedené metody skoro vůbec nepoužívají, hlavně vzhledem k jejich vysoké jedovatosti. Problém spočívá i ve vhodném dávkování a zvolení vhodné koncentrace přímo na objektu, protože obsah solí ve zdivu, omítce se může místo od místa velmi lišit.

- Fluáty

Ještě před několika bylo obvyklé provádět tzv. „chemické ošetření zdiva". Lehce rozpustné soli se s reakcí s fluáty převáděli na obtížně rozpustné až nerozpustné. Používal se postřik nebo nátěr fluátem (hexafluorokřemičitanem) zinečnatým $ZnSiF_6$ nebo hořečnatým $MgSiF_6$. Reakcí fluátů se sloučeninami vápníku přítomnými ve zdivu či omítce vzniká velmi málo rozpustný fluorid vápenatý a gel oxidu křemičitého. Obě látky se vylučují ve velmi jemné formě a utěsňují porézní systém. Omezují pohyb vody a roztoků solí na povrch a tím zabraňují výkvětům. Přítomné sírany, dusičnany nebo chloridy přecházejí na soli zinečnaté nebo hořečnaté, které jsou však ještě relativně dobře rozpustné.

Méně rozpustné jsou soli olovnaté, proto se vyráběl i fluát olovnatý $PbSiF_6$ vytvářející nerozpustné sloučeniny i s chloridy. Bylo jej možné nanášet v nižší koncentraci, proto povrch zcela neuzavíral. Fluáty jsou však látky kyselé, leptají sliznice a patří mezi jedy. Z těchto i z ekologických důvodů by se neměly používat.



$$\underset{\text{dobře rozpustný}}{PbSiF_6} + \underset{\text{dobře rozpustný}}{KCl} \rightarrow \underset{\text{nerozpustný}}{PbCl_2} + \underset{\text{měně rozpustný}}{K_2SiF_6}$$

▲ Průběh chemických reakcí stabilizace síranů a chloridů které je možné stabilizovat hexafluorokřemičitanem olovnatým – $PbSiF_6$.

- <u>Hydroxid barnatý</u>[11]

Pro chemické ošetřování zdiva lze využít i reakce hydroxidu barnatého $Ba(OH)_2$, který vytváří těžko rozpustné soli reakcí se sírany. Reakcí s chloridy vzniká nerozpustný chlorid barnatý $BaCl_2$, pouze dusičnany nelze tímto způsobem převést na méně rozpustnou sůl. Jako nežádoucí vedlejší produkty vznikají nejprve hydroxidy kationů původních solí (sodný, hořečnatý apod.) a dále reakcí s vápenným pojivem (uhličitanem vápenatým) nebo vzdušným oxidem uhličitým uhličitany, které se snadno se snadno mohou přeměňovat na sírany a způsobovat výkvěty. Sírany vytvářejí nerozpustnou sůl reakcí s hydroxidem barnatým $Ba(OH)_2$ podle schématu.

$$\underset{\text{rozpustný}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{dobře rozpustný}}{Na_2SO_4} + H_2O + CO_2 \rightarrow \underset{\text{nerozpustný}}{BaSO_4} + \underset{\text{dobře rozpustný}}{Na_2CO_3} + 2H_2O$$

▲ Průběh chemické reakce stabilizace hydroxidem barnatým, kde v přítomnosti vody a oxidu uhličitého vzniká nerozpustný síran barnatý a příslušný uhličitan.

Hydroxid barnatý se využívá v restaurování v kombinaci s uhličitanem amonným při odstraňování nečistot obsahujících sádrovec a sádrovcových krust.

4.1.2.6 Odstraňování málorozpustných solí, (*Florentská metoda*)[12]

Tato tzv. florentská metoda byla vyvinuta v *Opificio delle Pietre Dure*, Florencie, a již 30 let je úspěšně používána nejen na omítky a nástěnné malby, ale i krusty na kameni.

Metoda pozůstává s aplikace obkladu uhličitanu amonného (nebo hydrogenuhličitanu amonného) na daný objekt, který obdahuje síran vápenatý (sádrovec), který je ve vode velmi málo rozpustný a jeho odstranění klasickými mokrými metodami je problematické. Uhličitan amonný reaguje se sádrovcem za vzniku uhličitanu vápenatého a rozpustného síranu amonného. Většinu síranu amonného absorbuje obklad:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 + 2\ H_2O$$

Přebytečný uhličitan anonný se přes stádium hydrogenuhličitanu rozkladá na těkavé produkty – amoniak, oxid uhličitý a vodu:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_4HCO_3 + NH_3$$
$$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Část síranu amonného, která pronikla do objektu, se působením hydroxidu bárnatého převede na nerozpustný, tedy omítce a malbě neškodný síran barnatý:

$$(NH_4)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Přebytek hydroxidu barnatého tvoří reakci se vzdušným oxidem uhličitým nerozpustný uhličitan barnatý, čímž dojde ke konsolidaci omítky. Může však také docházet ke vzniku bílého povlaku na povrchu nástěnné malby.

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Aby byla metoda úspěšná, je nutné dodržet přesný postup práce, zvláště časových odstupů mezi jednotlivými kroky. Metoda není použitelná, jestliže jsou v malbě užity pigmenty citlivé na alkalické prostředí. (riziko barevných změn). S výhradami je použitelná na malby, kterých součástí podložních omítek obsahují organické materiály (rostlinná vlákna, zvířecí chlupy, dřevo). Existuje totiž možnost tvorbz barevných skvrn v důsledku jejich narušení alkalitou obkladu.

4.1.3 Nové metody odsolování

Kromě suchých a mokrých metod se v restaurování v současnosti uplatňují i tzv. nové metody odsolování. Jako příklad lze uvést odsolování elektrokinetickými metodami nebo injekční odsolování.

Princip elektrokinetických jevů spočívá v migraci elektricky nabitých částic – iontů v elektrickém poli. Když je roztok soli umístěn do prostředí se stejnoměrným elektrickým proudem, kladně nabité ionty (kationy) putují k záporně nabité elektrodě (katodě) a záporně nabité ionty (aniony) putují ke kladně nabité elektrodě (anodě).

V stádiu výzkumu a experimentů jsou v současnosti i metody využívající schopnost některých kmenů bakterií redukovat dusičnany na oxidy dusíku, amoniak, případně až dusík a bakterií schopných měnit síran vápenatý zpět na uhličitan vápenatý.

4.1.3.1 Odsolování elektrokinetickými metodami

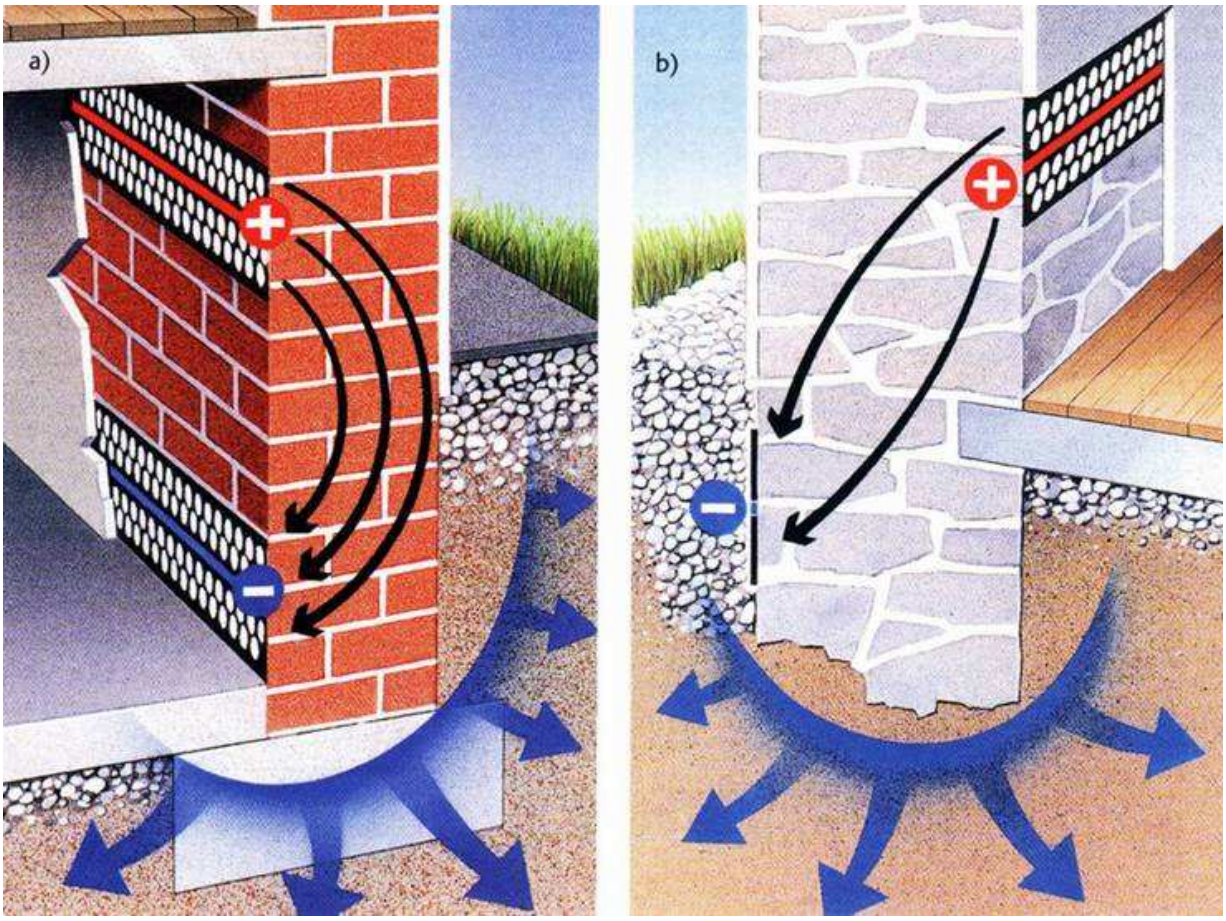
V současnosti jsou v praxi známé hlavně dvě elektrofyzikální metody odsolování, založené na stejném principu. Jednou je metoda označovaná jako AET („Aktive Entsalzung und Trockenlegung“ – aktivní odsolení a odvlhčení), která byla vyvinuta v bývalé NDR. Kromě odsolení dochází při této metodě i k odvlhčení na principu elektroosmózy. Po připojení stejnoměrného proudu s napětím kolem 50 až 60V na vlhké a zasolené zdivo putují ionty solí k opačně nabitým elektrodám (elektroforéza).

Po poklesu koncentrace vodorozpustných solí začíná působit i jev známý jako elektroosmóza (Obr. 12), jehož důsledkem je migrace molekul vody a odvlhčení zdiva. Soli se shromažďují na anodách a odkapávají do sběrné nádoby. Odsolování touto metodou je možné jenom ve vlhkém zdivu. Určitou nevýhodou je i to, že zabudování anod do zdiva vyžaduje poměrně masivní zásah do stavební konstrukce.

Pak je nutné pamatovat na možnost vyvolání koroze kovových prvků zabudovaných do zdiva působením stejnosměrného proudu. I když jsou autory metody uváděny mnohé úspěšně sanované referenční objekty, metoda je v odborných kruzích pořád velmi diskutovaná a prozkoumávaná.

Druhá metoda – systém odsolování zdiva KERASAN, pracuje na stejném principu elektroforézy, tedy pohybu iontů v elektrickém poli. Hlavní rozdíl ve srovnání s metodou

AET spočívá v technickém provedení. Metoda KERASAN používá válcové, plastové, vodivé anody pokryté semipermeabilní membránou. Tato membrána braní zpětné migraci solí do zdiva, které se koncentrují uvnitř elektrody. Dle výrobce může jedna elektroda pojmout až 0,5kg soli. Kationy putující ke katodě umístěné obvykle pod úrovní podlahy jsou chemicky vázány (výrobce neudává jak) a uzavírají kapilární systém materiálu zdiva. Systém umožňuje výraznou redukci koncentrace solí až na neškodnou úroveň, přičemž doba potřebná k dosažení tohoto stavu je nejmíň 6 až 12 měsíců. Metoda je účinná opět jenom ve vlhkém zdivu a při vysušení zdiva je nutné jeho vlhčení, aby bylo dosaženo uspokojivého odsolení.

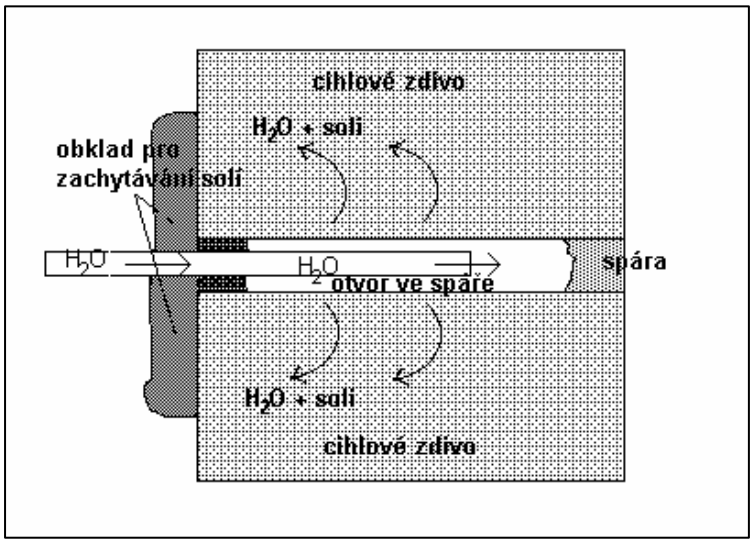


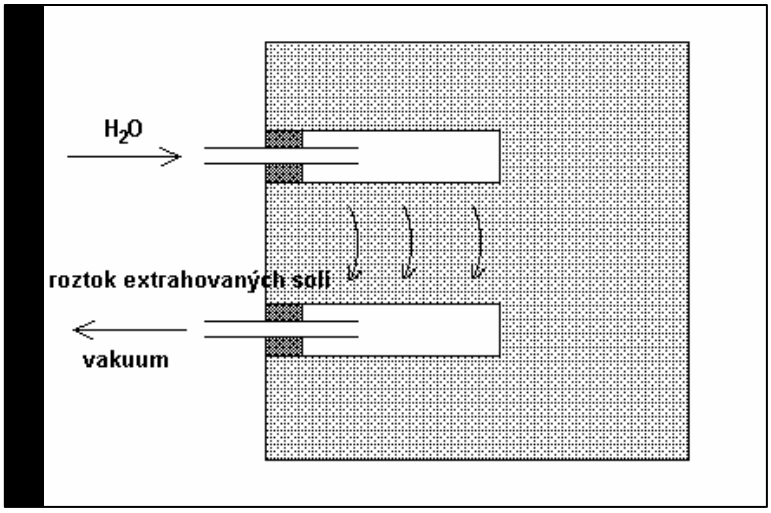
Obr.12 Princip elektroosmózi[13]

4.1.3.2 Metody využívající sníženého tlaku

Na modelových objektech se v současnosti testují a vyvíjejí metody využívající „promývání“ a extrakci solí z porézních materiálů pomocí vakua, tlakové vody nebo kombinací tlakové vody a vakua. Nevýhodou je obvykle nutnost vrtání otvorů do zdiva a náročnější technické provedení. Někdy se také využívají otvory vyvrtané pro pozdější hydroizolační injektáže. Dle dosavadních výsledku je účinnost těchto metod poměrně vysoká. Na následujících schématech jsou znázorněny některé z těchto metod (viz. Obr. 13).

Obr. 13 Metoda injekčního odsolování, Ing. Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice





II. Praktická část

1. Použité materiály a chemikálie

Pro přípravu testovacích omítek byly použity:

- písek – říční plavený (písek s vysokým obsahem oxidu železa)
- vápenná kaše (10-letá)
- kasein (plnotučný tvaroh) - kasein neboli mléčná bílkovina, je obsažena v kravském mléce. Po uschnutí dává zcela lesklý a transparentní, avšak i velmi křehký film, ve vodě nerozpustný. V minulosti byl velmi častým pojivem nástěnných maleb (*fresco-secco*).
- pigment (červený okr)

Jako odsolovací materiály byly použity:

- Arbocel PWC 500, J.Rettenmaier & Söhne
- kaolín malířský PN KKP 72 1314, Sedlecký kaolín as., Závod Unánov u Znojma
- iontoměniče – A830 (anex), fir. Purolite
  – C100 EH (katex), fir. Purolite

- Hydroxid barnatý $Ba(OH)_2$, bílá krystalická látka, r = 38,9 g / l, Penta – Ing. Petr Švec

Nasycený roztok byl připraven rozpuštěním hydroxidu v destilované vodě.

- Funcosil Entsalzungskompresse (komerční odsolovaní směs) – šedo-béžový prášek, směs minerálních látek a celulózy. Sypná hmotnost: 1,4 kg/dm^3, Remmers CZ
- Tylosa – MHEC, Deffner & Johann
- japonský papír

Použité soli:

- NaCl – bílá krystalická látka, Penta – Ing. Petr Švec
- $Ca(NO_3)_2$ – bílá krystalická látka, Penta – Ing. Petr Švec
- Na_2SO_4 – bílá krystalická látka, Penta – Ing. Petr Švec

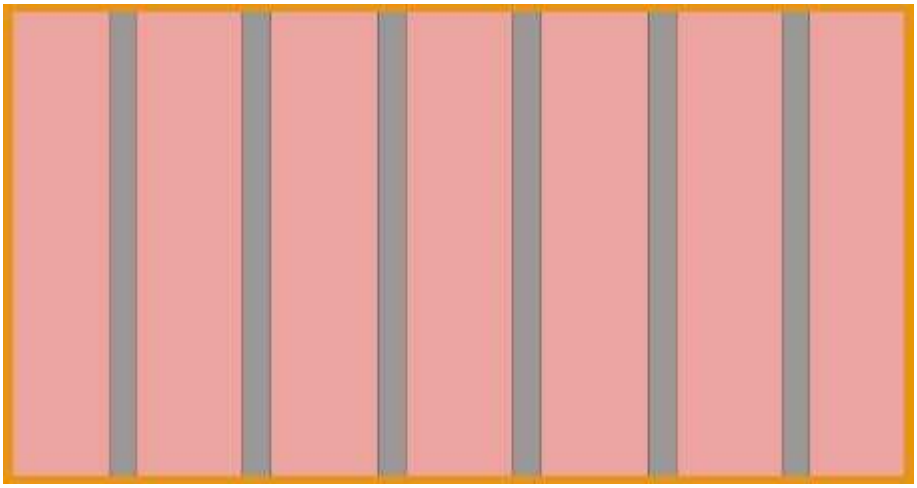
Tab. 9 Základní vlastnosti použitých solí

	M (g/mol)	r (g/l, 20°C)	p/p0 (%)
NaCl	58,4	360	76
$Ca(NO_3)_2$	236,2	430,5	54
Na_2SO_4	142,0	488	87

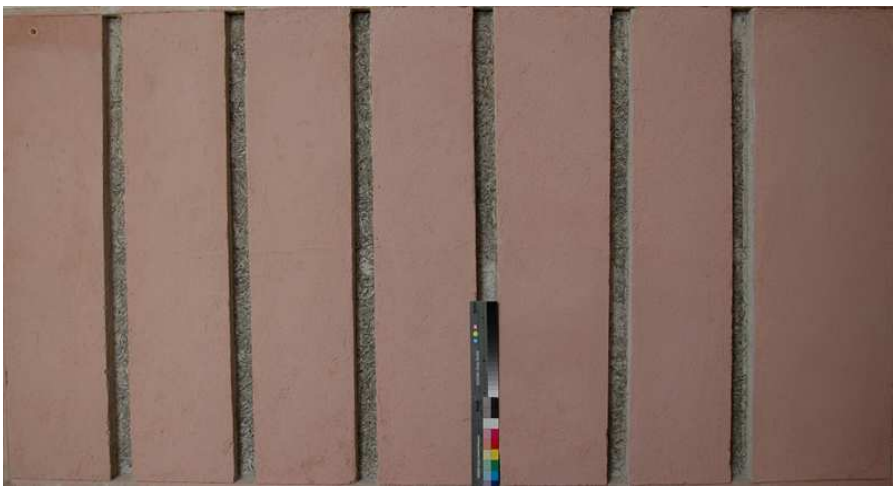
2. Příprava zkušebních panelů

Pro imitaci podmínek k odsolování bylo nutné zkonstruovat panely, na které se připravila omítka s barevnou vrstvou imitující nástěnnou malbu. Panel, o rozměrech 2x1 m^2 se skládal z heraklitových desek a polystyrenu (kvůli odlehčení), které byly vsazeny do dřevěného rámu a zpevněny šrouby. Na takto připravené panely byla aplikována 3-vrstvá vápenná omítka s malbou v sedmi pásech o šířce 30 cm, které byly od sebe navzájem odděleny, aby nedocházelo ke kontaktu mezi jednotlivými pásy omítky. Každý pás byl připraven na aplikaci různého odsolovacího materiálu (obr.14).

Obr.14 Zkušební panel, P – zkušební pásy omítek 1 – 7



P1 P2 P3 P4 P5 P6 P7

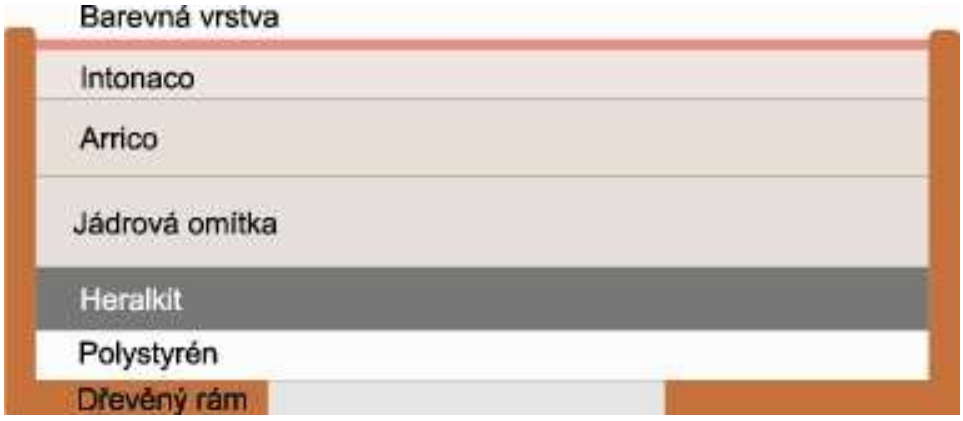


2.1 Příprava omítek

Vrstvy omítky byly nanášeny na podklad v pořadí jádrová omítka, *arriccio*, *intonaco* (obr.15). Jednotlivé vrstvy se nanášely v intervalu čtrnácti dnů při normální pokojové teplotě a relativní vlhkosti 40% po částečném vyzrání předešlé vrstvy. Po nanesení každé z jednotlivých vrstev se jejich povrch zdrsnil, kvůli dobré adhezi další vrstvy. Celkem, po nanesení všech tří vrstev omítek, dosahovala tloušťka omítkové vrstvy 5 cm. Na povrch intonaka byla po zavadnutí (14 dní) nanesena barevná vrstva (viz. Kapitola 2.2).

K přípravě vápenné omítky byla použita vápenná kaše a říční kopaný písek. Jádrová omítka se skládala ze třech obj. dílů hrubého písku a jednoho dílu vápenné kaše (d>2mm). Na *arriccio* se použil stejný poměr písku a vápna jako u jádrové omítky, ale s jemnějším pískem (d<2 mm). Pro *intonaco* byl zvolen poměr obj. dílů písku a vápna 2:1. Povrch se ve finále upravil filcem. V prvním třech dnech byly omítky skrápěny vodou a překryty fólií, aby docházelo k pozvolnějšímu vysýchání. Omítky zrály při pokojové teplotě a RH 40% v laboratorních podmínkách. Po úplném vytvrdnutí omítky (cca.$1^1/_2$ měsíce) se nanesla barevná vrstva.

Obr.15. Skladba vrstev na připraveném panelu



2.2 Příprava barevné vrstvy

Barevná vrstva byla připravena technikou *secco*, pojivem byl vápenný kasein. Kaseinový roztok byl připraven z čerstvého tvarohu, který byl nejprve jemně rozetřen a teprve pak smíchán se dvěma díly hašeného vápna. Tento hustý roztok (utřený lep) byl dále naředěn vodou a ponechán ustát, aby se čistý rozpuštěný kasein oddělil od přebytečného vápna, které se usadí na dně. Kvůli zvýšení odolnosti proti biologickému napadení byla přidána desinfekce (Ajatin). Vápenný kasein zasychá neobyčejně rychle a tvrdě; ze vzduchu přijímá kysličník uhličitý, jimž se hydroxid vápenatý mění na nerozpustný uhličitan. Kaseinové pojivo reaguje s vápennými ionty v omítce za vzniku kaseinátu vápenatého, který vykazuje mimořádnou soudržnost a nerozpustnost barevné vrstvy. Jako pigment byl použit červený okr, který byl utřen s pojivem.

2.3 Příprava roztoků solí a způsob zasolení omítek

Pro experiment byly vybrány tři druhy vodorozpustných solí – NaCl, $Ca(NO_3)_2$, Na_2SO_4. Z nich byly připraveny 10% roztoky rozpuštěním soli v destilované vodě. Tyto roztoky byly před nalitím do žlabu smíchány v obj. poměru 1:1:1.

Zkušební panel byl částečně ponořen do směsi solí, hladina roztoku dosahovala cca 5-7 cm nad spodní hranu panelu, kde byl vystaven vzlínání po dobu 3 dnů (viz. obr. 16 A-D). Při vzlínání panelem se roztok pravidelně doléval, aby výška roztoku byla stále konstantní. Po třech dnech byl zbytek roztoku solí odčerpán a následovalo schnutí, které trvalo cca 1 měsíc od doby zasolení. Schnutí probíhalo při normální pokojové teplotě a relativní vlhkosti 40%. Stav po vysušení ilustruje obr. 16 E.

Obr. 16 A (po 5 hod.)

Obr. 16 B (po 24 hod.)

Obr. 16 C (po 48 hod.)

Obr. 16 D (po 72 hod.)

Obr. 16 E (po uschnutí)

2.4 Postup při odsolování omítek a kontrola obsahu solí

Jako odsolovací materiály byly použity buničina (Arbocel), kaolin, iontoměniče – A830 (anex), C100 EH (katex), hydroxid barnatý a komerční odsolovací směs Funcosil Entsalzungskompresse od firmy Remmers. Obklady byly ponechány na povrchu panelů 7 dní, s výjimkou obkladu naneseného na panelu P4 – Směs Arbocelu s vodou byla ponechána na povrchu do vyschnutí obkladu, tj. 1 měsíc. Obklad z hydroxidu barnatého, ionexů (P5, P6, P7) působily kratší dobu, pouze 3 dny. Při delší aplikační době hrozilo poškození barevné vrstvy, popř. optické změny na povrchu malby.

V první fázi, před nanesením obkladů na pásy, předcházelo předvlhčení celé plochy panelu destilovanou vodou. Cílem bylo dosažení lepší adheze obkladu a nasycení povrchové vrstvy omítky, aby se zabránilo rychlému vysychání obkladů. V druhém kroku následovalo nanesení odsolovacích směsí absorbentů s destilovanou vodou přes japonský papír, aby se zabránilo poškození barevné vrstvy. Po nanesení zábalů byl celý panel překryt PP fólií, aby se zabránilo rychlému vysychání obkladů. Hydroxid barnatý byl aplikován v Arbocelovém nosiči stejným způsobem. Iontoměniče byly aplikovány v nosiči, gelu Tylosy v destilované vodě. Podrobnější popis směsí a postup při jejich přípravě a aplikaci je uveden v následující kapitole 2.4.1.

2.4.1 Receptury zábalů

Odsolování bylo prováděno aplikací jednotlivých odsolovacích obkladů na panely P1-P7.

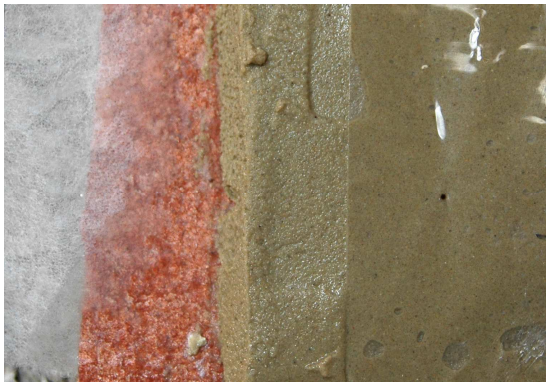
P1 – Na omítce panelu P1 byl aplikován obklad ze směsi Arbocelu a destilované vody v tloušťce přibližně 1,5 cm. Před aplikací byla omítka důkladně provlhčena, také destilovanou vodou. Jako separační vrstva byl použit japonský papír. Obklad se nechal působit sedm dní při běžné pokojové teplotě a relativní vlhkosti 40%. (viz obr.17)

Obr.17 Postup při aplikaci obkladu buničiny (Arbocel) na omítku

P2 – Obklad na panelu P2 se skládal ze směsi Arbocelu a kaolinu v poměru (1:1, obj.). Destilovaná voda byla přidávána dokud směs neměla správnou konzistenci pro aplikaci. Separační vrstva, doba působení obkladu a klimatické podmínky byly stejné jako u panelu P1. (viz obr.18)

Obr.18 Postup při aplikaci obkladu buničiny / kaolínu

P3 – Komerční odsolovaní směs Funcosil Entsalzungskomprese, firmy Remmers byla použita na omítce panelu P3. Směs byla smíchána s destilovanou vodou v poměru 2:1. Separační vrstva, doba působení obkladu a klimatické podmínky byly stejné jako u panelu P1. (viz obr.19)



Obr.19 Postup při aplikaci obkladu Funcosil Entsalzungskomprese

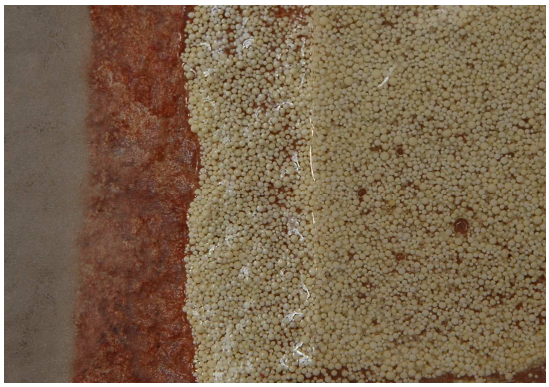
P4 – Na panelu P4 byla použita stejná směs jako na panelu P1, směs z Arbocelu a destilované vody. Rozdíl byl v době aplikaci obkladu – obklad byl ponechán na omítce po dobu jednoho měsíce, do jeho úplného vyschnutí. Separační vrstva, doba působení obkladu a klimatické podmínky byly stejné jako u panelu P1. (viz obr.20)

Obr.20 Postup při aplikaci obkladu buničiny (Arbocel+$Ba(OH)_2$)

P5 – Na panelu P5 byl aplikován obklad z hydroxidu barnatého v nosiči Arbocelu. Hydroxid barnatý byl použit ve formě nasyceného roztoku, který byl rozmíchán s Arbocelem do husté kaše. Doba působení stabilizačního obkladu byla 3 dny. Separační vrstva, doba působení obkladu a klimatické podmínky byly stejné jako u panelu P1. (viz obr.20)

Obr.21 Postup při aplikaci obkladu buničiny (Arbocel)

P6 – Na panelu P6 byl použit iontoměnič A830 (anex) firmy PUROLITE a jako nosič byla použita 5% Tylosa. Hustý gel byl smíchán s anexem v poměru 1:1obj.. Samotné aplikaci předcházelo důkladné provlhčení omítky destilovanou vodou. Obklad byl na omítce ponechán 3 dny a po jeho sejmutí byl povrch panelu důkladně dočištěn od zbytků Tylosy. Separační vrstva a klimatické podmínky byly stejné jako u panelu P1. (viz obr.22)



Obr.22 Postup při aplikaci iontoměniče A 830

P7 – Stejná metoda aplikace byla použita i u panelu P7. Rozdíl byl v použití typu iontoměniče, katexu C 100 EH stejné firmy. Klimatické podmínky byly totožné s podmínkami panelu P1. (viz obr.23)

Obr.23 Postup při aplikaci iontoměniče C 100 EH

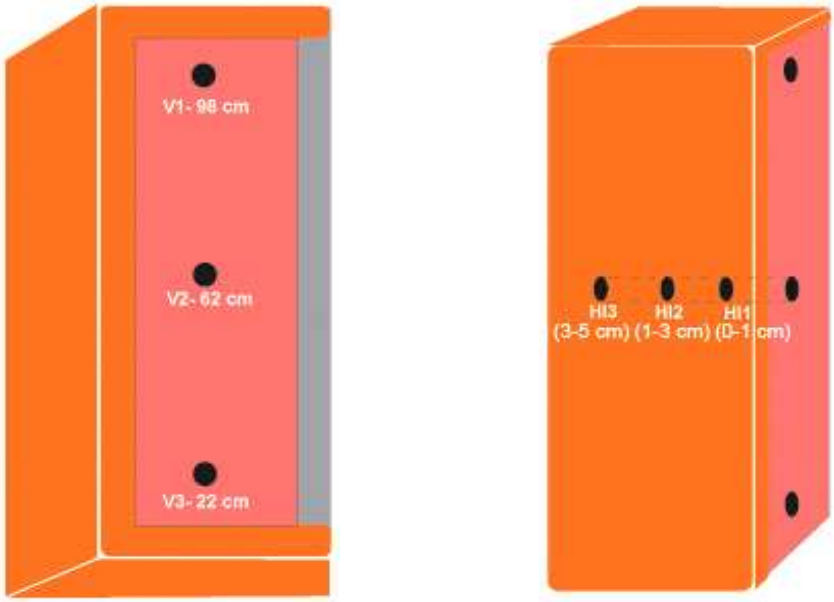
Po aplikaci všech obkladů a po jejich následném sejmutí následovalo schnutí které trvalo cca. 1 měsíc.

2.4.2 Kontrola obsahu solí

Obsah solí v omítkách byl kontrolován ve třech fázích, tj. ve stavu před zasolením (obsah solí v připravené omítce), po zasolení roztoky solí a po odsolení použitými systémy. Obr. 24 ilustruje místa (výška a hloubka), ze kterých byly vzorky odebírány. Vzorky omítek byly odebrány ze třech výšek – V1 (98 cm), V2 – (62 cm) a V3 (22 cm) a z hloubky HL1 (0-1 cm), Hl2 (1-3cm) a HL3 (3-5 cm). Jednotlivé hloubky můžeme přibližně přiřadit jednotlivým vrstvám omítky (jádrové omítce, *arricciu a intonac).*

První vzorek odebraný z omítky po její přípravě (označený jako standard – ST) byl odebrán na každém panelu z výšky V1 ze všech hloubek.

Výsledky odběrů ze všech fází jsou zaznamenány v experimentální části.



Obr. 24 Místa odběrů vzorků omítek pro stanovení salinity

3. Použité metody[14, 15, 16]

U omítkové vrstvy, které tvoří podklad pod nástěnnou malbu a tvoří transportní prostředí pro vodorozpustné sole, byly změřeny základní charakteristiky (kapitola 3.1, 3.3–3.5); objemová hmotnost (3.1), nasákavost vodou (3.3, 3.4), porozita (3.3, 3.5, 3.6). Vlastnosti omítek byly změřeny po 1 měsíci od jejich přípravy.

U odsolovacích materiálů, které byly použity v této práci, byla stanovena sypná hmotnost (3.2) a kinetika vysýchání ze suspenzí, které byly připraveny smícháním s destilovanou vodou (2.4.1) a podávají informaci o sorpční schopnosti obkladů.

Účinek vodorozpustných solí na substrát byl studován pomocí UV/VIS spektrofotometrie (3.7) a Rentgenové difrakce (3.8).

3.1 Stanovení objemové hmotnosti omítek

Objemová hmotnost (hustota) omítek byla stanovena na vzorcích nepravidelného tvaru. Vysušené vzorky (100°C, 24 hodin) byly zváženy (m_v) a ponořeny do odměrného válce s vodou. Z objemu, který kapalina vytlačila (V_v) a hmotnosti byla vypočítána objemová hmotnost ρ_v podle vztahu:

$$\rho_v = \frac{m_v}{V_v}$$

ρ_v objemová hmotnost, $g.cm^{-3}$

V_v objem vzorku, cm^3

m_v hmotnost suchého vzorku, g

3.2 Stanovení sypné váhy odsolovacích materiálů (volně sypaný objem)

Sypná váha, hustota, sypkých materiálů, které byly použity do odsolovacích zábalů, byla provedena vážením (m_s) daného objemu suchého materiálu (V_s). Sypná váha (ρ_s) byla vypočítána ze vztahu:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s}$$

ρ_s objemová hmotnost, $g.cm^{-3}$

V_s objem vzorku, cm^3

m_s hmotnost suchého vzorku, g

Objemová hmotnost byla určena u dvou vzorků omítek.

3.3 Stanovení nasákavosti omítek ponořením za atmosférického tlaku (NV) a porozity otevřené vodě (P_z)

Měření nasákavosti vodou byla provedena na úlomcích omítky nepravidelného tvaru. Před ponořením vzorků do vody byly vzorky vysušeny v sušárně při teplotě 100°C po dobu 24 hodin a po vychladnutí zváženy (m_s). Vzorky byly následně ponořeny do vody; na počátku zkoušky do výšky 1/3 výšky vzorku, aby voda postupně vyvzlínala vzorkem. Následně byla voda postupně dolévána, až na závěr dosahovala hladina vody cca 5 cm nad vrchol vzorku. Vzorky omítek byly po 48 (m_{48}) hodinách ponoření ve vodě zváženy a z naměřených hodnot byla vypočítána hodnota nasákavosti NV v hm.%. :

$$NV_{48} = \frac{m_{48} - m_s}{m_s} . 100 \quad \%$$

NV_{48} nasákavost vodou po 48 hod (%)

m_s hmotnost suchého vzorku po vysušení v sušárně (g)

m_{48} hmotnost vzorku po 48 hodinách ponoření ve vodě (g)

Pórovitost materiálu označuje podíl objemu pórů k danému objemu materiálu. Udává se jako jejich objemový zlomek (obj. %) a vypočítá se z hustoty a objemové hmotnosti materiálu podle vztahu:

$$P_z = NV_{48} . \rho_v$$

P_z	porozita otevřená vodě (obj.%)
NV_{48}	nasákavost vodou po 48 hod (%)
ρ_v	hustota vzorku omítky, (g. cm^{-3})

Měření bylo provedeno u dvou vzorků omítek.

3.4 Nasákavost omítek Karstenovou trubicí

Nasákavost *W* ($kg \cdot m^{-2}$) udává množství vody, které daný materiál absorbuje během určitého časového intervalu. Časovou závislost nasákavosti *W* lze popsat následujícím vztahem:

$$W = w \cdot \sqrt{t}$$

W	nasákavost, $kg \cdot m^{-2}$
w	koeficient nasákavosti ($kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-0,5}$)
t	je doba, po kterou je materiál v kontaktu s kapalnou vodou (h)

Koeficient nasákavosti w je definován pomocí vztahu:

$$w = \frac{m \cdot \sqrt{t}}{A}$$

m	hmotnost vody vsáknuté materiálem (kg)
A	plocha tělíska, která je v kontaktu s kapalnou vodou (m^2)

Měření se provádí nedestruktivně na povrchu omítky nebo malby pomocí tzv. karotenové trubice s průměrem ústí 2,5 cm. Při měření se postupuje tak, že se trubice naplní daným objemem vody a odečítá se čas, za kterou se odsaje daný objem kapaliny materiálem. Měření bylo provedeno na několika místech celkem čtyřikrát.

3.5 Kinetika vysychání obkladových suspenzí

Na obkladových směsích byla zkoumána kinetika vysychání jednotlivých vzorků obkladů. Rychlost byla sledována na základě úbytku hmotnosti obkladu s časem. Připravené suspenze (cca 100-200 g), byly vloženy do Petriho misek a byly v pravidelních časových intervalech váženy (po 1- 2 hod.). V průběhu měření byly uloženy v laboratorních podmínkách při teplotě 20°C a RH 40%.

3.6 Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je metoda, která slouží ke zjištění celkové porozity materiálů a porézní struktury (velikosti a distribuci pórů), která může v důsledku působení vodorozpustných solí zaznamenat značné změny.
Metoda spočívá ve vtlačování rtuti do nitra pórovitého materiálu a měření závislosti vtlačeného množství rtuti na pracovním tlaku v přístroji. Mezi velikostí tlaku a nejmenším poloměrem pórů *R*, které jsou při tomto tlaku ještě zaplněny, platí Laplaceova-Youngova rovnice ve tvaru:

$$h. \cdot \rho \cdot g = p = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\Theta}{R}$$

γ povrchové napětí rtuti, $N.m^{-1}$
ρ hustota rtuti, $g.cm^{-3}$
R poloměr póru kruhového průřezu, m
g tíhové zrychlení, $g.m^{-2}$
h výška sloupce rtuti v póru, m
θ úhel smáčení póru rtutí
p celkový tlak, pod nímž rtuť vniká do póru, Pa

Přístroj pracuje v rozmezí tlaků 0,5-60 000 psi (cca 3,4 kPa-420 MPa), z čehož vyplývá, že tato metoda slouží pro měření distribuce velikosti pórů o velikosti $3{,}6.10^{2}$-5.10^{-3} μm; menší póry nelze v materiálu pomocí této metody identifikovat.

Měření bylo provedeno na porozimetru *PoreMaster 6000* (*fa Quantachrome*) na úlomcích vzorků omítek o hmotnosti cca 0,5 g. Vzorky byly odebrány ze všech tří vrstev, které tvořily omítkovou vrstvu. U vzorků byla zjištěna distribuce velikosti pórů a celková porozita.

Vzorek omítky odebraný z intonaka byla velmi křehký a měření porozity se u něj nezdařilo.

3.7 Stanovení obsahu vodorozpustných solí – UV/VIS spektrofotometrie

Na stanovení obsahu vodorozpustných solí v omítkách byla použita metoda UV/VIS spektrofotometrie, která slouží pro stanovení koncentrace anionů vodorozpustných solí. Metoda stanovuje koncentraci anionů nepřímo; při měření se stanovuje Absorbance A, která je, jak vyplývá z Lambert-Beerova zákona, přímo úměrná koncentraci podle vztahu:

$$A = a_{\lambda}.l.c$$

A	absorbance
a_{λ}	absorbční koeficient daný charakteristickou vlnovou délkou, $dm^3.mol^{-1}.cm^{-1}$
l	tloušťka absorbujícího prostředí (kyveta l=1 cm), cm
c	molární koncentrace atomů nebo molekul ($mol.dm^{-3}$)

Měření bylo prováděno z extraktů vzorků odvrtaných vzorků omítek z různých hloubek na panelu. Extrakty byly připraveny ponořením vzorků omítek o dané hmotnosti do daného objemu destilované vody (při stanovení bylo vždy použito cca 10x více vody než byla hmotnost vzorku). Pro lepší rozpuštění solí byly suspenze zahřáty na teplotu 70-80°C a ponechány chladnout při laboratorních podmínkách. Měření bylo provedeno při podmínkách uvedených v tabulce 10.

Tab. 10 Podmínky stanovení UV/VIS spektrofotometrie

stanovený anion	**λ (nm)**	**indikační roztok**	**Kalibrační roztok**
sírany (SO_4^{2-})	345	0,5% $BaCl_2$	destilovaná voda
dusičnany (NO_3^-)	525	Illoswayovo činidlo (roztok kys. sulfanilové + α-naftylaminu	destilovaná voda

		v kys. octové)	
chloridy (Cl^-)	456	$Hg(SCN)_2$ + $Fe(NO_3)_2.9H_2O$ v HNO_3	destilovaná voda

Molární koncentrace byla přepočítána na hm.% a na mmol/kg.

Koncentrace solí ve vzorcích byla hodnocena na základě stavebních norem, které byly specifikovány pro stavební materiály a konstrukce (rakouská norma Önorm B 3355-1), popř. byly na základě experimentu prakticky stanoveny (Tab. 11, 12).
U tabulek jsou také uvedena doporučení a popis vlivu solí při dané koncentraci na stavební konstrukce.

Tab. 11 Koncentrace vodorozpustných solí, klasifikace podle rakouské normy Önorm B 3355-1

Hodnocení stupně zasolení	**Sírany (%hm.)**	**Chloridy (%hm.)**	**Dusičnany (%hm.)**
Nejsou nutná žádná opatření	< 0,10	< 0,03	< 0,05
Je nutné zvážit dílčí opatření	0,10 – 0,25	0,03 – 0,10	0,05 – 0,15
Opatření jsou nezbytná	> 0,25	> 0,10	> 0,15

Hodnocení je zde uváděno jen pro chloridy[17].

Tab. 12 Koncentrace chloridů a hodnocení účinků

Obsah chloridů	Vliv na zdivo
< 3 mmol/kg	Prakticky žádné zasolení; žádný vliv na zdivo
3-8 mmol/kg	Mírně zvýšený obsah solí ve zdivu; vlhké skvrny v důsledku hygroskopicity se ještě neobjevují
8-80 mmol/kg	Silné zasolení zdiva; obsah solí má negativní vliv na účinnost některých odvlhčovacích metod (elektrokinetické); i po zabudování horizontálních clon můžou na povrchu vznikat vlhké skvrny způsobené hygroskopicitou chloridů, hlavně při vyšších relativních vzdušných vlhkostech; ve zdivu zůstává zbytková vlhkost 2-5% (i když vzlínající vlhkost už není přítomná)
Nad 80 mmol/kg	Extrémně vysoké zasolení, hygroskopická zbytková vlhkost je často kolem 5%, i při horizontálních clonách proti vzlínající vlhkosti dochází k rychlému poškozování omítek i nově nanesených

3.8 Rentgenová difrakce výkvětů solí

Pro identifikaci výkvětů, které se vyloučily na povrchu panelů po aplikaci směsi roztoků solí (obr.16 E), byla použita Rentgenová difrakce. Tato metoda se obecně používá pro zjištění fázového složení vzorků krystalických látek. Kromě identifikace pigmentů, omítek, hornin se používá i při identifikaci solí nebo korozních produktů.

Analýza byla provedena na difraktometru Siemens D5005 se zářením CuK_a. Měření bylo provedeno v rozmezí 2Θ 8-55° rychlostí 0,04°/1 krok; každý krok byl zaznamenáván každé 3s.

4. Výsledky měření

V následujících kapitolách 4.1-4.6 jsou shrnuty naměřené výsledky, které se vztahují k substrátu (omítce na panelech) a vlastním odsolovacím materiálům. V navazující kapitole 5 jsou uvedeny výsledky odsolování různými systémy.

4.1 Základní vlastnosti omítek

Připravená omítka, která byla nanesena na zkušební panel, se vyznačovala vysokou objemovou hmotností, porozitou a nasákavostí vodou. Porozita omítky dosahovala 30 %, což bylo potvrzeno i rtuťovou porozimetrií (Tab.13).

Tab. 13 Objemová hmotnost, nasákavost vodou za atm. tlaku a porozita omítek

vzorek omítky	ρ_v (g/cm^3)	NV (hm.%)	P_z (obj.%)
1.	1,922	16,5	31,7
2.	2,0111	14,9	30

4.2 Stanovení sypné váhy odsolovacích materiálů

Sypná váha suchých matriálů nepřímo informuje o velikosti částic a jejich distribuci. Platí, že čím nižší je její hodnota, tím jsou částice menší, příp. mají širší distribuci velikosti. Tyto systému budou mít i vyšší absorpční schopnost vůči kapalným médiím. Z toho vyplývá, že největší schopnost sorbovat vodu budou mít Arbocel, naopak nejnižší použitý komerční systém Funcosil Entsalzungskompresse (Tab.14).

Tab 14. Sypná váha odsolovacích materiálů

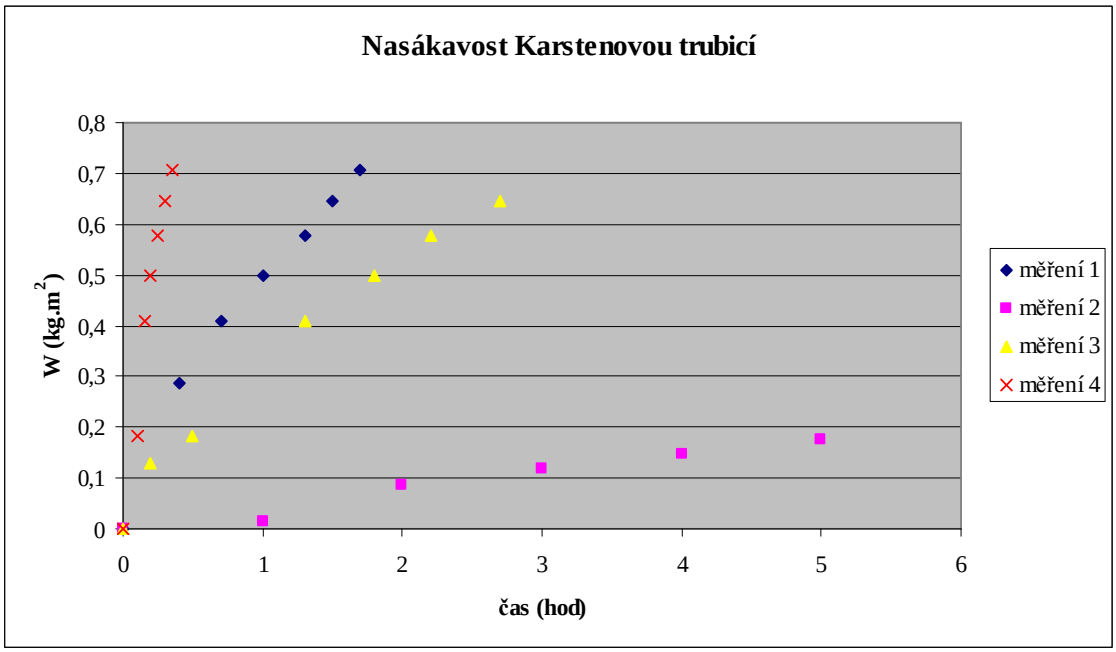
Odsolovaní materiál	ρ_s(g/cm^3)
Arbocel	0,059
kaolín	0,701
Funcosil Entsalzungskompresse	1,590

A830 (anex)	0,578
C100 EH (katex)	0,699

4.3 Nasákavost omítky Karstenovou trubicí

Z měření nasákavosti vyplývá,že omítka je ve hmotě značně nehomogenní graf 1, Tab.15). V rámci dvou testovaných panelů byla zjištěna místa s minimální nasákavostí (měření 2), naopak v místě 4 dosahovala nasákavost 50x vyšších hodnot. Tento fakt mněl zřejmě značný vliv na distribuci solí v jednotlivých panelech a ovlivnil i výsledky po odsolování (kapitola 5.2).

Graf 1. Nasákavost omítky Karstenovou trubicí



Tab. 15 Koeficient nasákavosti omítky

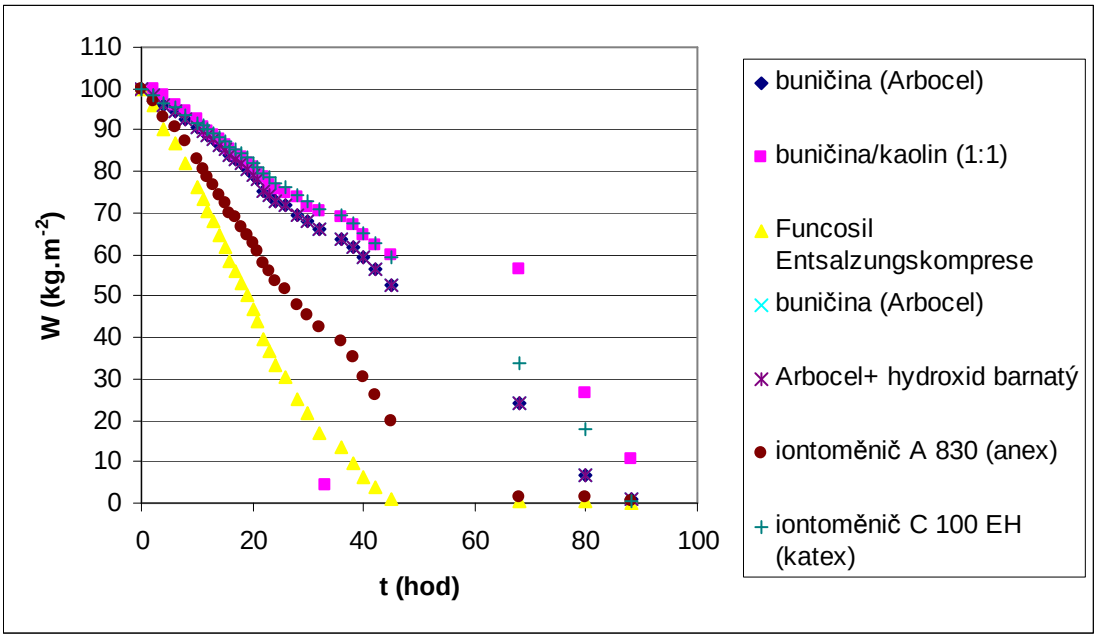
měřený povrch	w ($kg.m^{-2}.hod^{-1/2}$)
1- horní polovina panelu (přes barevnou vrstvu, po zasolení, P1)	0,3872
2 – dolní polovina	0,0371

(přes barevnou vrstvu, po zasolení, P1)	
3 - horní polovina panelu (přes barevnou vrstvu, po zasolení, P2)	0,2333
4 - dolní polovina (přes barevnou vrstvu, po zasolení, P1)	2,093

4.4 Kinetika vysychání obkladových suspenzí

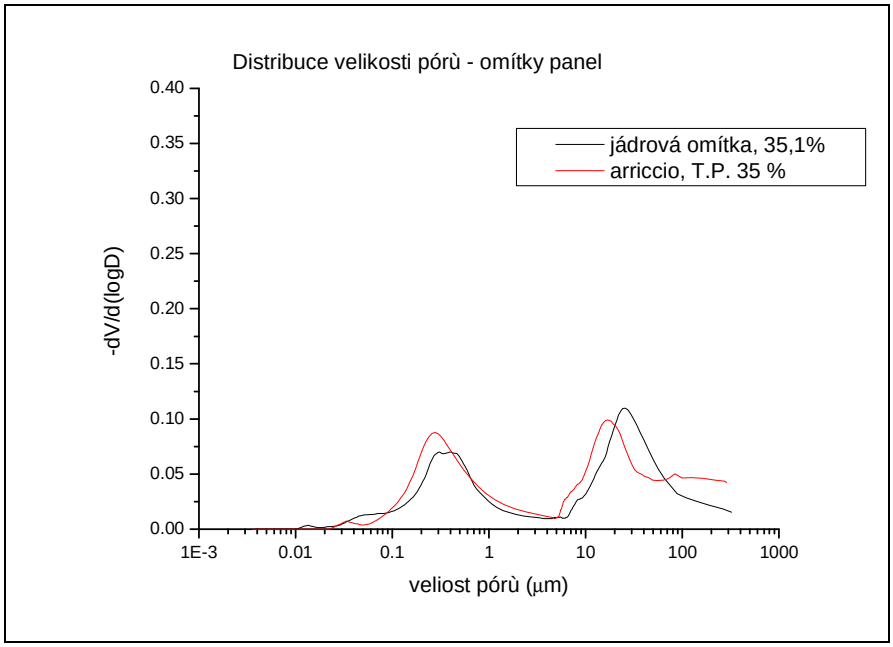
Graf 2 ilustruje změnu hmotnosti daného obkladu v čase. Nejrychlejší schopnost vysychání měla směs Funcosil Entsalzungscompresse, která ale v porovnání s ostatními obsahovala nejméně vody a vyznačovala se největší sypnou vahou (4.2). Největší retenci měly směsi obsahující Arbocel (Arbocel, Arbocel/kaolin).

Graf 2. Kinetika vysychání obkladových suspenzí



4.5 Rtuťová porozimetre

Graf 3. Distribuce velikosti pórů různých vrstev omítky



Tab. 16 Celková porozita stanovená rtuťovou porozimetrií

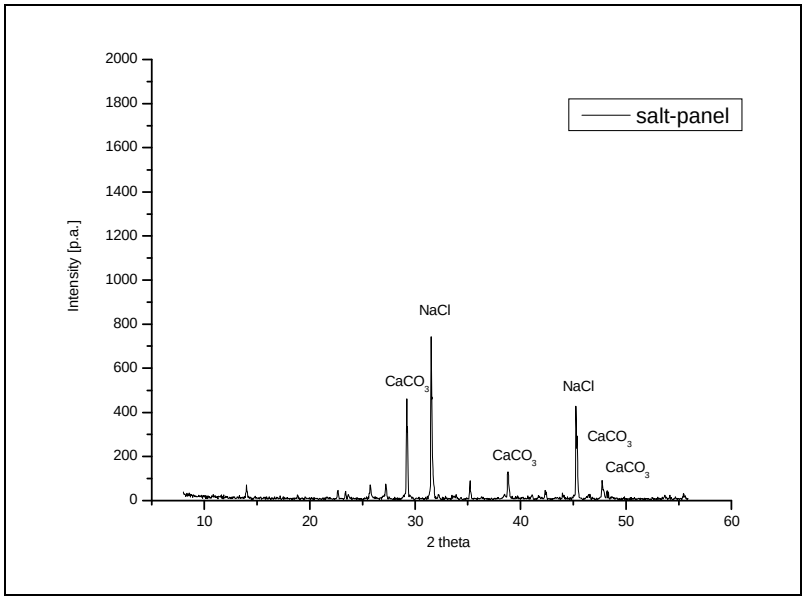
vzorek omítky	celková porozita (obj.%)
jádrová omítka	35,1
arriccio	35, 0

Jádrová omítka i *arriccio* jsou charakterizovány prakticky shodnou distribucí velikosti pórů a celkovou porozitou cca 35obj.% (Graf 3, tab.16). Omítky jsou charakterizovány bimodální strukturou (křivka vykazuje 2 maxima), prakticky rovnocenně jsou zasoupeny makropóry o velikosti 10-100 µm a póry o velikosti 0,1 – 1 µm, které lze klasifikovat jako tzv. kapilární póry, které se podílejí na transportu vody a vodných roztocích solí v omítkách. Z výsledků je patrné, že mezi jednotlivými vrstvami omítky, nebude výrazný rozdíl v distribuci solí. Předpokládáme, že obě vrstvy se při migraci a transportu solí, budou chovat prakticky identicky.

4.6 Rentgenová difrakce výkvětů solí

Majoritní fází identifikovanou na povrchu barevné vrstvy byl chlorid sodný. Ve vzorku byl zjištěn uhličitan vápenatý, který pochází z omítky. Jiné krystalické fáze např. křemen jsou zastoupeny minoritně. Tyto výsledky dokladují, že chloridy mohou mít největší podíl na poškozování barevné vrstvy nástěnných maleb.

Graf 4. Fázové složení výkvětu – povrch barevné vrstvy



5. Průběh odsolování

V následujících kapitolách jsou pro každý odsolovací systém (**PANEL1-7**) vyhodnoceny vlastnosti (kapitola 5.1) a odsolovací účinek hodnocený na základě změny koncentrace obsahu anionů vodorozpustných solí (5.2) v omítkách před a po odsolování. Pro každý systém aplikovaný na daný panel byly v kapitole 5.2 vytvořeny tři dvojice grafů, odpovídající různým hloubkám odběru **HL1** (0-1 cm), **HL2** (1-3 cm) a **HL3** (3-5cm), přičemž v každé sadě jsou uvedeny výsledky ze tří výšek V1 - **98 cm**, V2 - **62 cm**, V3 - **22 cm**. První graf z dané dvojice představuje vždy stav před odsolováním, druhý představuje koncentraci solí po odsolování daným systémem. Číselné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách**.** Pro porovnání se stavem před zasolením byla pro porovnání vynesena též hodnota koncentrace anionů v připravených omítkách (standard - vzorky **ST1-7**).

Na panely bylo aplikováno celkem 7 různých odsolovacích systémů (1-7) a to v pořadí:

- buničina (Arbocel)
- buničina + kaolín
- Funcosil Entsalzungskomprese
- buničina (Arbocel)
- buničina + $Ba(OH)_2$
- iontoměnič A830
- iontoměnič C100 EH

Přesný postup při přípravě byl uveden v kapitole 2.4

5.1 Vlastnosti odsolovacích systémů

Vlastnosti odsolovacích systémů byly popsány z hlediska zpracovatelských a uživatelských vlastností. Po skončení byl diskutován také vliv na nástěnnou malbu – změna barevnosti, narušení barevné vrstvy, popř. vznik zákalů, apod.

Všeobecně však můžeme říci, že všechny směsi se vyznačovaly vysokou retencí a dobrou adhezí k podkladu.

Tab. 17. Vlastnosti odsolovacích systémů

panel	složení směsi	vlastnosti
1	buničina (Arbocel)	kašovitá hmota, snadná aplikace na vertikální plochy, barva - bílá, odstranitelnost dobrá, nezanechává zbytky na povrchu. Při vysychání se zhoršuje přilnavost k povrchu.
2	buničina (Arbocel) + kaolín (1:1)	mazlavá hmota, bílá barva, nízká viskozita, bílý povlak po aplikaci, vysoká retence, odstranitelnost dobrá, bělavý zákal na povrchu - nutnost mechanického dočištění
3	Funcosil Entsalzungskomprese	hrubozrnnější směs vlivem minerální složky, barva- šedobéžová, odstranitelnost dobrá, nezanechává zbytky na povrchu.
4	buničina (Arbocel)	kašovitá hmota, snadná aplikace na vertikální plochy, barva - bílá, odstranitelnost dobrá, po vyschnutí nutnost mechanického dočištění, Při vysychání se zhoršuje přilnavost k povrchu.
5	buničina + $Ba(OH)_2$	kašovitá hmota, snadná aplikace na vertikální plochy, barva - bílá, odstranitelnost dobrá, nezanechává zbytky na povrchu. Při vysychání se zhoršuje přilnavost k povrchu.
6	iontoměnič A830 + nosič (Tylosa)	mazlavá hmota díky gelovému nosiči, dobrá aplikace, barva - nažloutlá, vyšší viskozita, odstranitelnost přes japonský papír

		špatná – dochází k přilepení na povrch.
7	iontoměnič C100 EH + nosič (Tylosa)	mazlavá hmota díky gelovému nosiči, dobrá aplikace, barva - tmavěhnědá, vyšší viskozita, odstranitelnost přes japonský papír špatná dochází k přilepení na povrch.

5.2 Změna koncentrace anionů vodorozpustných solí

V kapitole 5.2 jsou vyhodnoceny výsledky odsolování po aplikaci různých odsolovacích systémů. Pro každý systém byly vytvořeny tři dvojice grafů a tabulek, z nichž první v pořadí představuje vždy stav před a druhý po skončení odsolování. První z trojice výsledků vždy představuje stav na povrchu omítky (HL1), resp. zodpovídá na otázku, jaké soli se koncentrují při povrchu nástěnné malby. Druhá a třetí sada (HL2, resp. HL3) představuje stav v hloubce – ve vrstvách *arriccia* a jádrové omítky.

Při vyhodnocení výsledků obsahu vodorozpustných solív omítkách před jejich poneřím do solného roztoku bylo zjištěno, že samotná omítka obsahuje vysokou koncentraci chloridů, která se měnila v závislosti od místa odběru. Zdrojem chloridů byl zřejmě použitý písek a jeho špatné skladování. Z časových důvodů však nebylo možné připravit panel nový a experiment byl proveden na zasoleném panelu. To se projevilo i na výsledcích dosažených v experimentální části.

PANEL 1.: BUNIČINA

V **Tab. 5.2/1, 2** a **Grafu 5.2/1, 2** jsou uvedeny hodnoty koncentrací chloridů, síranů a dusičnanů v povrchové vrstvě omítek HL1 (0-1 cm). **Tab. 5.2/1**, **Graf 5.2/1** ilustruje stav před zasolením, **Tab. 5.2/2**, **Graf 5.2/2** po odsolování. **Tab. 5.2/3, 4 a Graf 5.2/3, 4** představuje stav obsahu vodorozpustných solí v HL2 (1-3 cm) a **Tab. 5.2/5, 6** a **Graf 5.2/5, 6** v HL3 (3-5 cm).

Stav před odsolováním

Po aplikaci roztoku solí bylo zjištěno, že nejvýše (ve výšce 98 cm), ze tří typů solí, vyvzlínaly chloridy a sírany. Chloridy jsou koncentrovány v povrchové vrstvě omítek, sírany naopak v hloubce 1-5 cm. Hodnoty koncentrace chloridů, oproti původnímu obsahu ST1**,** dosahují cca 3x vyšších hodnot (Graf 2), 4-5x vyšší je koncentrace síranů (Tab.3, 5).

Směrem k nižším výškám (22 a 62 cm) se koncentrace všech anionů prakticky neodchyluje od hodnot zjištěných ve standardních vzorcích ST1-ST3 (Tab.1, 3, 5), s výjimkou dusičnanů, které se nakoncentrovaly při povrchu ve výšce 22 cm a nepatrně ve vyšších hloubkách ve výšce 62 i 96 cm (Tab. 1, 3, 5).

U některých vzorků došlo dokonce ke snížení koncentrace pod hodnoty zjištěné před zasolením. Tento jev lze připsat redistribuci solí z původních omítkových vrstev, ve kterých byla zjištěna zvýšená koncentrace vybraných anionů.

Stav po odsolování

Po aplikaci zábalů z buničiny došlo k výrazné redukci obsahu vodorozpustných solí všech zkoumaných anionů. Prakticky u všech anionů došlo ke snížení obsahu solí pod koncentraci 0,1 hm.%, s výjimkou obsahu chloridů v HL3, jejichž koncentrace zůstala prakticky nezměněna ve výšce 22 cm nad zemí. Tento jev nelze jednoznačně vysvětlit.

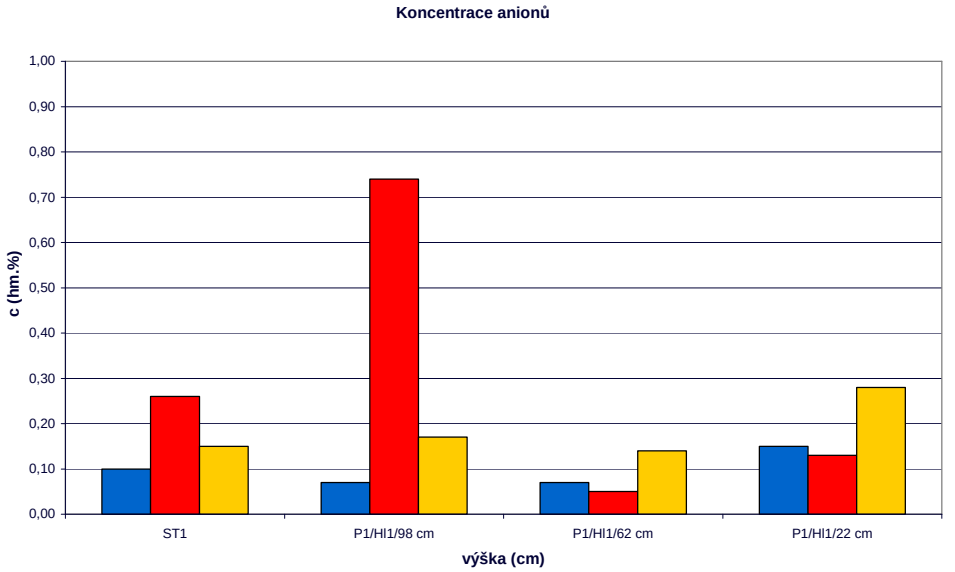
PANEL 1.

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 1 (P1), hloubky (HL1), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 1 Hodnoty po zasolení

Hl. 0-1	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P1/Hl1/98 cm	0,07	0,74	0,17
P1/Hl1/62 cm	0,07	0,05	0,14
P1/Hl1/22 cm	0,15	0,13	0,28

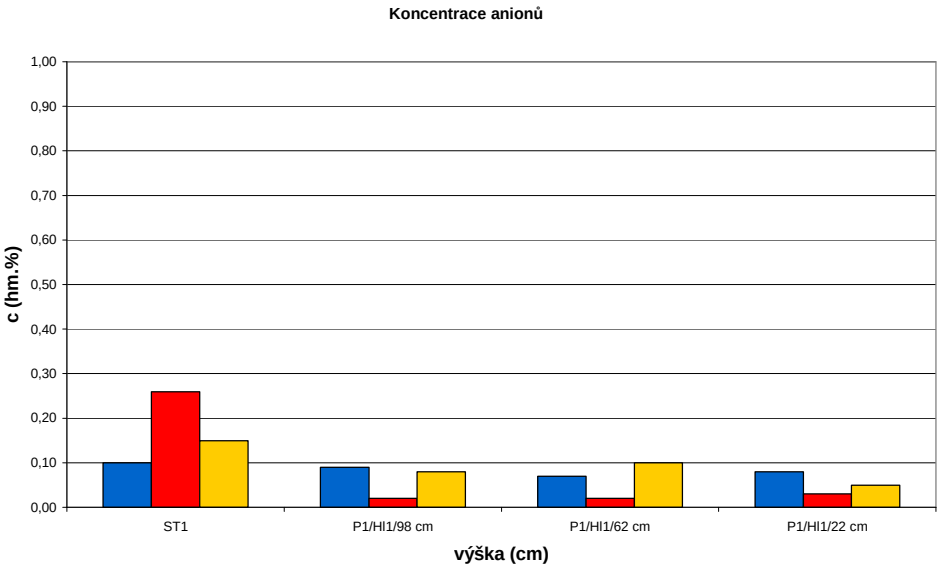
Graf 1. Srovnání hodnot po zasolení (P1/HL1/V1, 2, 3) ►



Tab. 2 Hodnoty po odsolení

Hl. 0-1	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P1/Hl1/98 cm	0,09	0,02	0,08
P1/Hl1/62 cm	0,07	0,02	0,1
P1/Hl1/22 cm	0,08	0,03	0,05

Graf 2. Srovnání hodnot po odsolení (P1/HL1/V1, 2, 3) ►



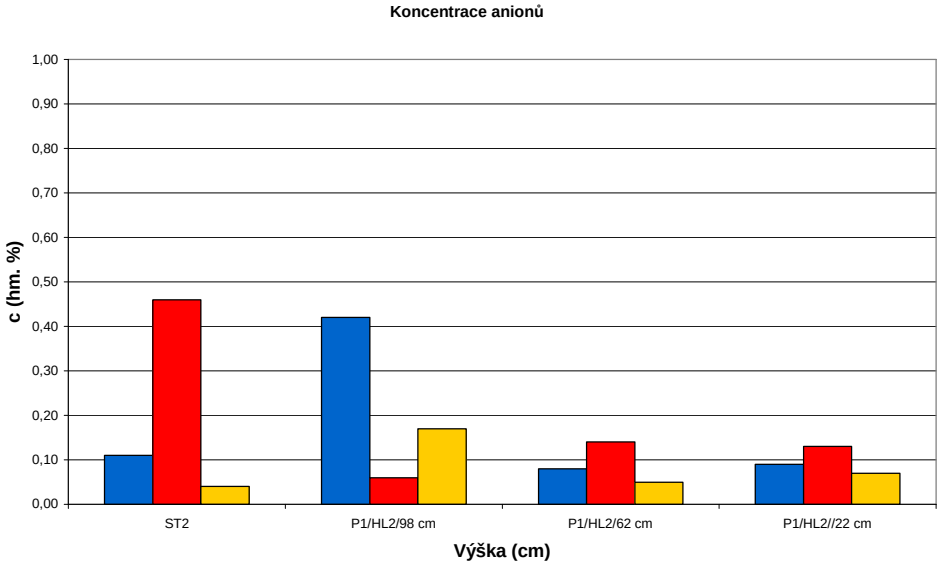
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 1 (P1), hloubky (HL2), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 3 Hodnoty po zasolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P1/HL2/98 cm	0,42	0,06	0,17
P1/HL2/62 cm	0,08	0,14	0,05
P1/HL2//22 cm	0,09	0,13	0,07

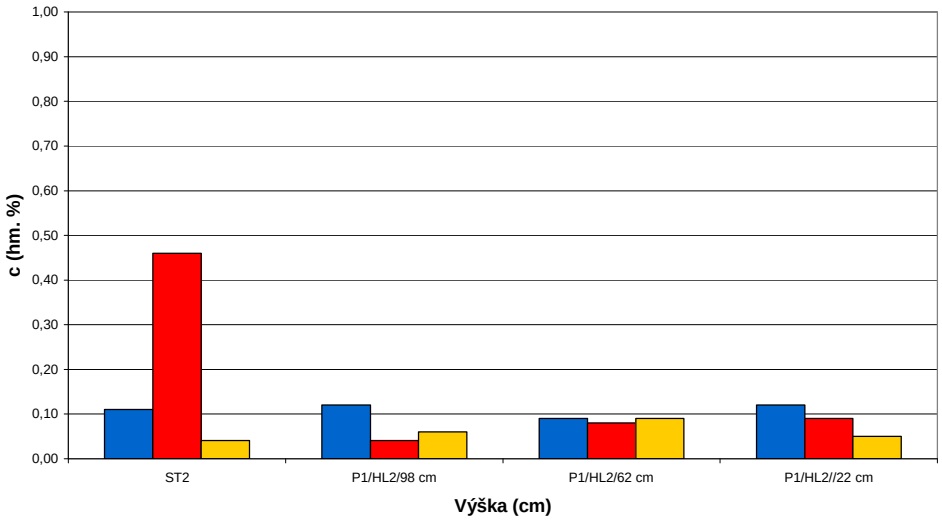
Graf 3. Srovnání hodnot po zasolení (P1/HL2/V1, 2, 3) ►



Tab. 4 Hodnoty po odsolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P1/HL2/98 cm	0,12	0,04	0,06
P1/HL2/62 cm	0,09	0,08	0,09
P1/HL2//22 cm	0,12	0,09	0,05

Graf 4. Srovnání hodnot po odsolení (P1/HL2/V1, 2, 3) ►



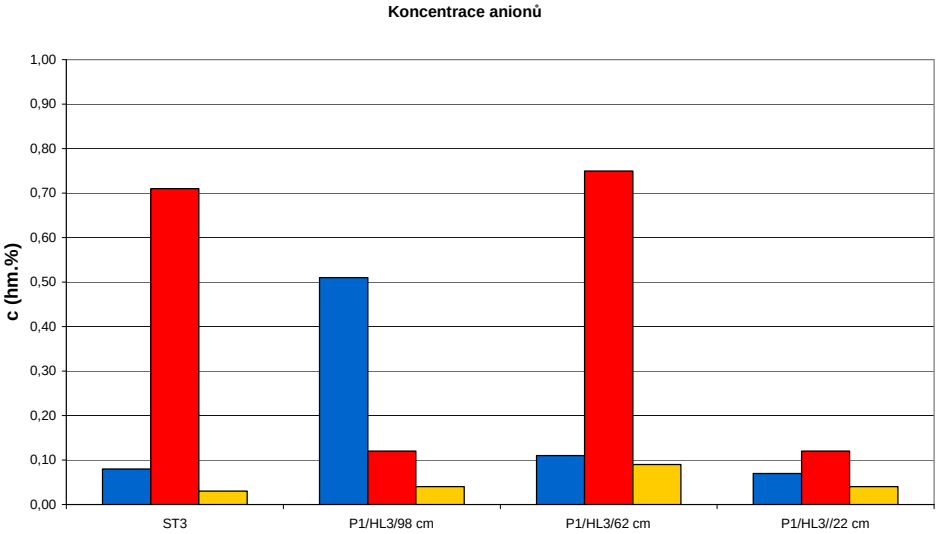
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 1 (P1), hloubky (HL3), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 5 Hodnoty po zasolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P1/HL3/98 cm	0,51	0,12	0,04
P1/HL3/62 cm	0,11	0,75	0,09
P1/HL3//22 cm	0,07	0,12	0,04

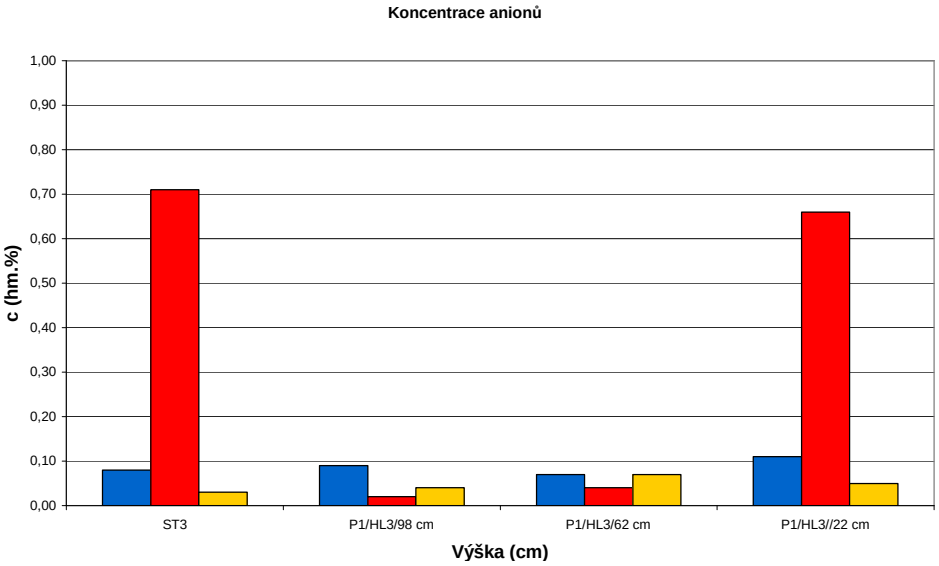
Graf 5. Srovnání hodnot po zasolení (P1/HL3/V1, 2, 3) ►



Tab. 6 Hodnoty po odsolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P1/HL3/98 cm	0,09	0,02	0,04
P1/HL3/62 cm	0,07	0,04	0,07
P1/HL3//22 cm	0,11	0,66	0,05

Graf 6. Srovnání hodnot po odsolení (P1/HL3/V1, 2, 3) ►



- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

PANEL 2: BUNIČINA+KAOLIN (1:1)

V **Tab. 5.2/7, 8** a **Grafu 5.2/7, 8** jsou uvedeny hodnoty koncentrací chloridů, síranů a dusičnanů v povrchové vrstvě omítek HL1 (0-1 cm). **Tab. 5.2/7**, **Graf 5.2/7** ilustruje stav před zasolením, **Tab. 5.2/8**, **Graf 5.2/8** po odsolování. **Tab. 5.2/9, 10 a Graf 5.2/9, 10** představuje stav obsahu vodorozpustných solí v HL2 (1-3 cm) a **Tab. 5.2/11, 12** a **Graf 5.2/11, 12** v HL3 (3-5 cm).

Stav před odsolováním

Oproti PANELU 1 došlo k redistribuci všech anionů testovaných solí. U tohoto panelu i PANELU 3-5 se soli nedostaly do vyšších výšek, tj. 98 cm a ve výšce 62 cm došlo, ve srovnání s původními hodnotami ST, k výraznějšímu nárůstu pouze u dusičnanů ve hloubce HL2 1-3 cm (Tab. 9, Graf 9). Chloridy se shodně se situací na PANELU 1, koncentrovaly na povrchu, avšak ve výšce 22 cm. Jejich koncentrace se zde zvýšila 3x (Tab.7, Graf 7). Zasolení omítky neovlivnilo koncentraci síranů.

Rozdílná distribuce solí a prakticky konstantní koncentraci síranů ve všech místech panelu nelze jednoznačně vysvětlit. Rozdíly mohly souviset s vlastností omítky, ale i materiál použitý na panelu. U panelu bylo pouze pozorován vznik mikrotrhliny ve výšce zhruba cca 50 cm, která vznikla při vzlínání roztoků solí panelem. Trhlina vedla celou plochou pásu a mohla tak zabránit vzlínání roztoků solí do vyšších výšek.

Stav po odsolování

Aplikací odsolovací směsi 2 Arbocelu s Kaolinem (1:1) nedošlo k redukci vodorozpustných solí. Naopak, pravděpodobně vlivem dalšího zavlhčení po aplikaci zábalů, došlo k opětovné redistribuci solí v omítkách. Především u chloridů byl zaznamenán výrazný nárůst v koncentraci oproti hodnotám před začátkem odsolování.
Nejvyšší koncentrace chloridů byla zjištěna ve výšce 98 cm a 22 cm (Tab. 8, 10, 12, Graf 8,10, 12). Ve výšce 98 cm byly chloridy koncentrovány ve všech vrstvách omítky v 2-3x vyšší koncentraci oproti stavu před odsolováním. K obdobnému nárůstu došlo ve výšce 22 cm, v hloubce 0-3 cm. (Tab.8, 10, 12 graf 8, 10, 12).

U dusičnanů sice došlo k redukci koncentrace ve výšce 62 cm z hodnoty 0,35 na 0,05 hm.% a 62 cm v HL2, avšak spíše než k odsolení došlo k přesunutí solí do výšky 22 cm, kde jsou koncentrovány v hloubce 0-3 cm (HL1, HL2) (Tab. 7-10 , Graf 7-10).

Koncentrace síranů se nezměnila a hodnoty koncentrací dosahují přibližně původních hodnot ve všech místech na panelu.

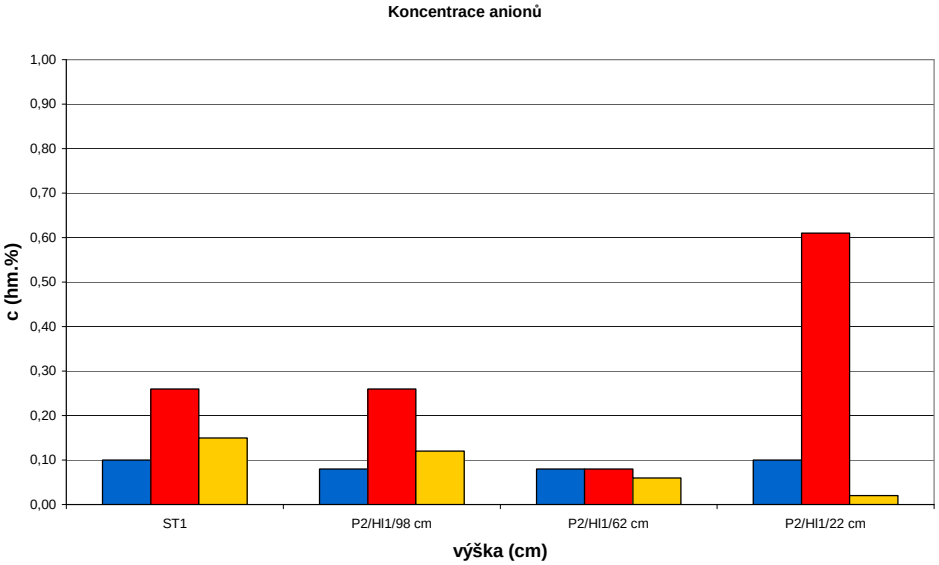
PANEL 2.

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 2 (P2), hloubky (HL1), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 7 Hodnoty po zasolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P2/Hl1/98 cm	0,08	0,26	0,12
P2/Hl1/62 cm	0,08	0,08	0,06
P2/Hl1/22 cm	0,10	0,61	0,02

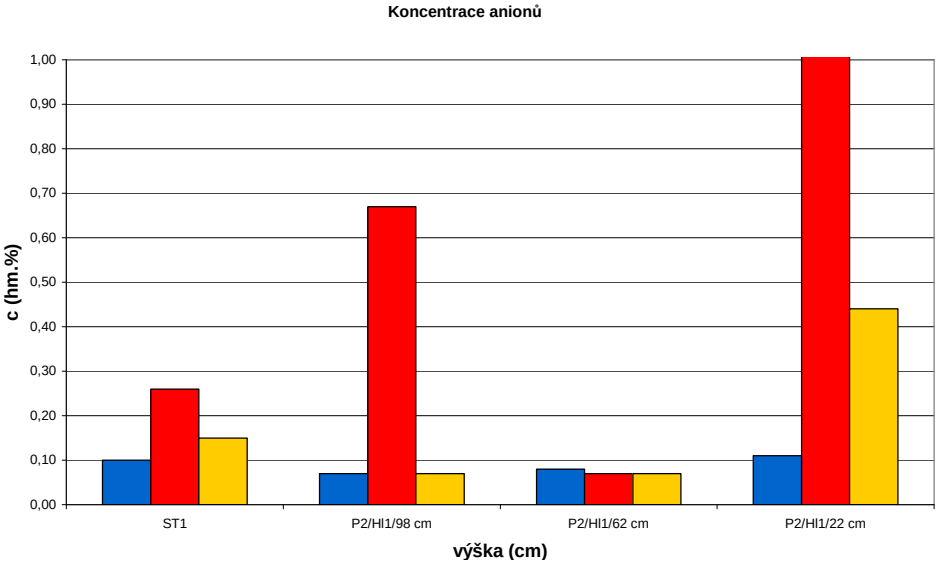
Graf 7. Srovnání hodnot po zasolení (P2/HL1/V1, 2, 3) ►



Tab. 8 Hodnoty po odsolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P2/Hl1/98 cm	0,07	0,67	0,07
P2/Hl1/62 cm	0,08	0,07	0,07
P2/Hl1/22 cm	0,11	1,28	0,44

Graf 8. Srovnání hodnot po odsolení (P2/HL1/V1, 2, 3) ►

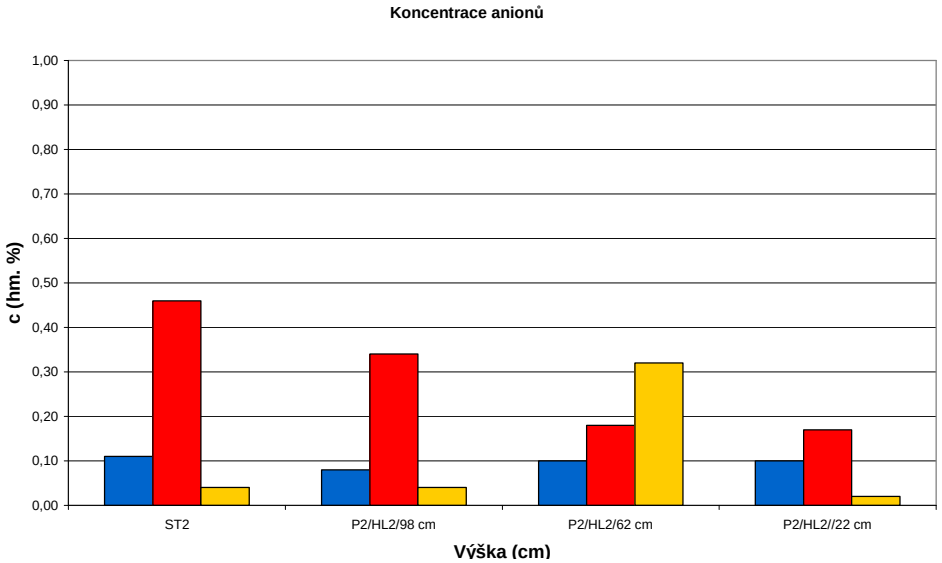


- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 2 (P2), hloubky (HL2), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 9 Hodnoty po zasolení

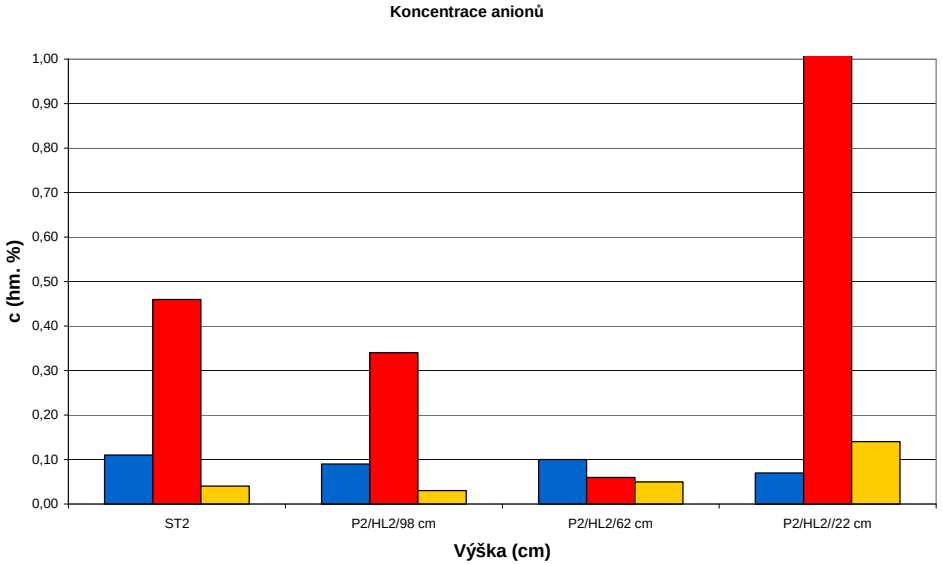
Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P2/HL2/98 cm	0,08	0,34	0,04
P2/HL2/62 cm	0,10	0,18	0,32
P2/HL2//22 cm	0,10	0,17	0,02



Graf 9. Srovnání hodnot po zasolení (P2/HL2/V1, 2, 3) ►

Tab. 10 Hodnoty po odsolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P2/HL2/98 cm	0,09	0,34	0,03
P2/HL2/62 cm	0,10	0,06	0,05
P2/HL2//22 cm	0,07	1,13	0,14



Graf 10. Srovnání hodnot po odsolení (P2/HL2/V1, 2, 3) ►

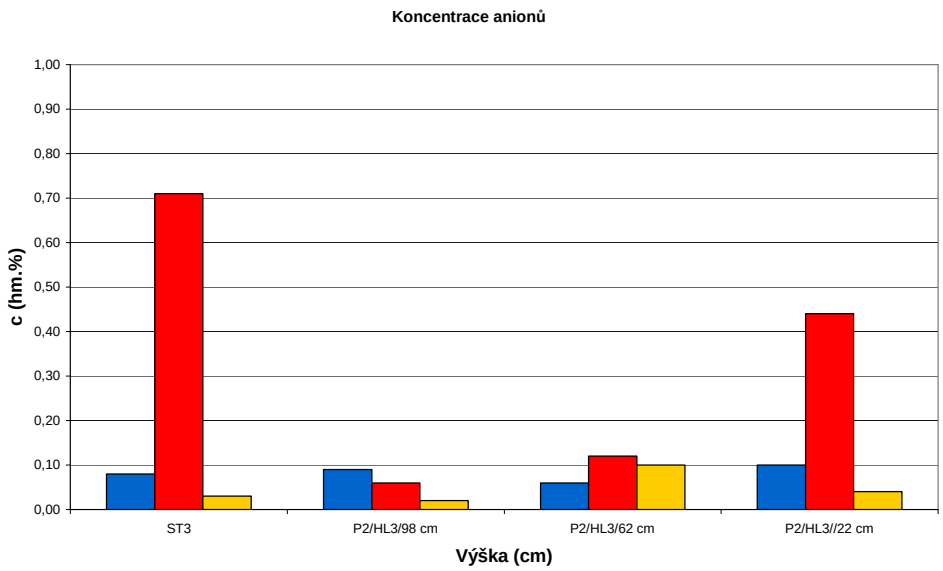
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 2 (P2), hloubky (HL3), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 11 Hodnoty po zasolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P2/HL3/98 cm	0,09	0,06	0,02
P2/HL3/62 cm	0,06	0,12	0,1
P2/HL3//22 cm	0,10	0,44	0,04

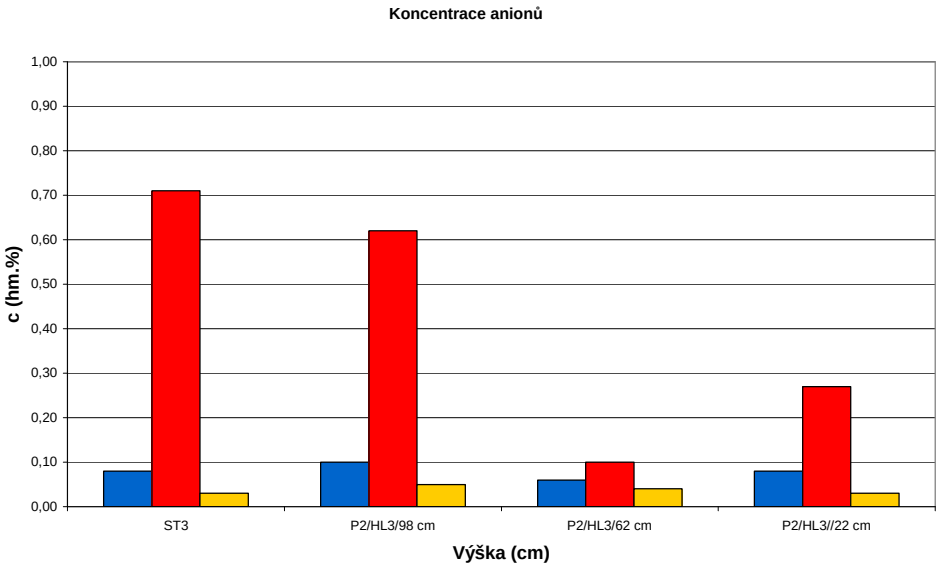
Graf 11. Srovnání hodnot po zasolení (P2/HL3/V1, 2, 3) ►



Tab. 12 Hodnoty po odsolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P2/HL3/98 cm	0,10	0,62	0,05
P2/HL3/62 cm	0,06	0,10	0,04
P2/HL3//22 cm	0,08	0,27	0,03

Graf 12. Srovnání hodnot po odsolení (P2/HL3/V1, 2, 3) ►



- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

PANEL 3: ENTSALZUNGKOMPRESSE

V **Tab. 5.2/13, 14** a **Grafu 5.2/13, 14** jsou uvedeny hodnoty koncentrací chloridů, síranů a dusičnanů v povrchové vrstvě omítek HL1 (0-1 cm). **Tab. 5.2/13**, **Graf 5.2/13** ilustruje stav před zasolením, **Tab. 5.2/14**, **Graf 5.2/14** po odsolování. **Tab. 5.2/15, 16 a Graf 5.2/15, 16** představuje stav obsahu vodorozpustných solí v HL2 (1-3 cm) a **Tab. 5.2/17, 18** a **Graf 5.2/17, 18** v HL3 (3-5 cm).

Stav před odsolováním

Oproti původnímu stavu v omítkách ST1 došlo k redistribuci chloridů v omítkách. V omítkách (vzorek ST1-ST3) byly chloridy koncentrovány ve všech vrstvách omítky (Tab.13, 15, 17), (Graf 13, 15, 17). Po opětovném zavlhčením panelu došlo k jejich migraci do nižších částí panelu (výška 22 cm), pravděpodobně v důsledku působení gravitační síly. Zde chloridy krystalizují převážně na povrchu ve formě bílých krystalů, které vytváří souvislý bílý zákal na povrchu barevné vrstvy (viz. příloha – obr. 32, 33).
Po zasolení nedošlo k výrazné změně v koncentraci síranů ani dusičnanů (Tab.13, 15, 17), (Graf 13, 15, 17). Rozdílná distribuce solí a prakticky konstantní koncentraci síranů ve všech místech panelu nelze jednoznačně vysvětlit. Rozdíly mohly souviset s vlastností omítky, ale i s materiálem použitým na panelu. U panelu bylo pouze pozorováno vznik mikrotrhliny ve výšce zhruba cca 50 cm, která vznikla při manipulaci s panelem. Trhlina vedla celou plochou pásu a mohla tak zabránit vzlínání roztoků solí do vyšších výšek.

Stav po odsolování

Po aplikaci odsolovacího zábalu došlo k redukci chloridů na povrchu omítky, resp. nástěnné malby (Tab.13, 14, Graf 13, 14). Částečně mohlo dojít k jejich absorpci do odsolovacího zábalu, avšak větší vliv na snížení koncentrace měla pravděpodobně jejich redistribuce - migrace do hlubších omítkových vrstev a spodních partií panelu (Tab.15-18, Graf 15-18). Chloridy společně s dusičnany jsou koncentrovány v *arricciu* a jádrové omítce nejvíce ve výšce 22 cm, kde došlo k nárůstu v koncentraci chloridů oproti stavu před odsolování 2,5 (HL3) a 4x (HL2); u dusičnanů dokonce 50-60x (HL3, resp. HL2). Výrazný nárůst v koncentraci ve spodních částech panelu lze přičíst působení gravitačních

sil na roztok v kapilárním systému omítek. Rozložení solí v hlubších vrstvách omítky nelze jednoznačně vysvětlit. Mohlo však díky konstrukci panelu docházet k vysýchání druhou

stranou panelu (heraklitem) a tak ovlivnění koncentrace solí v jednotlivých vrstvách omítky. Z jakých důvodů k tomu došlo pouze u vybraných částí panelu nelze jednoznačně vysvětlit.

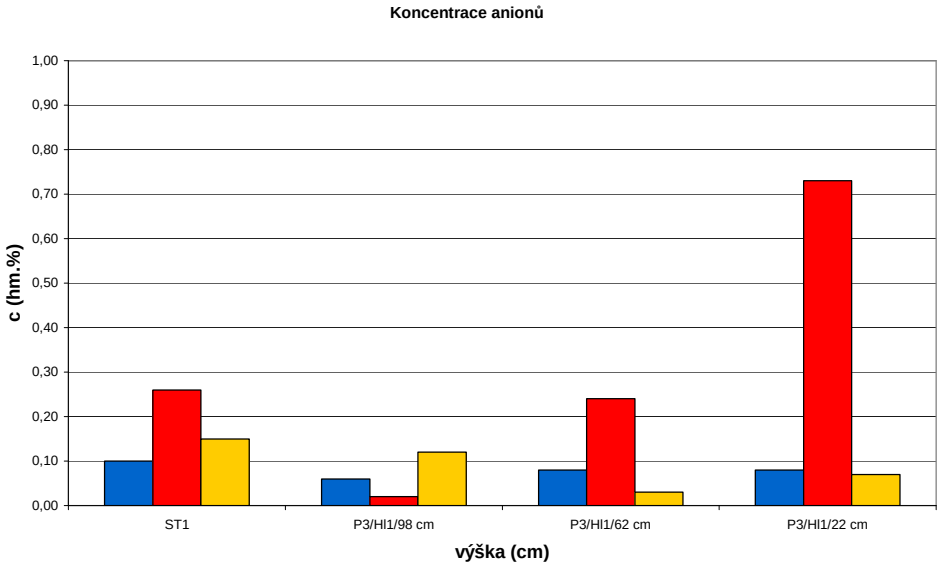
PANEL 3.

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 3 (P3), hloubky (HL1), výšeky (98 cm, 62 cm, 22cm).

Tab. 13 Hodnoty po zasolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P3/Hl1/98 cm	0,06	0,02	0,12
P3/Hl1/62 cm	0,08	0,24	0,03
P3/Hl1/22 cm	0,08	0,73	0,07

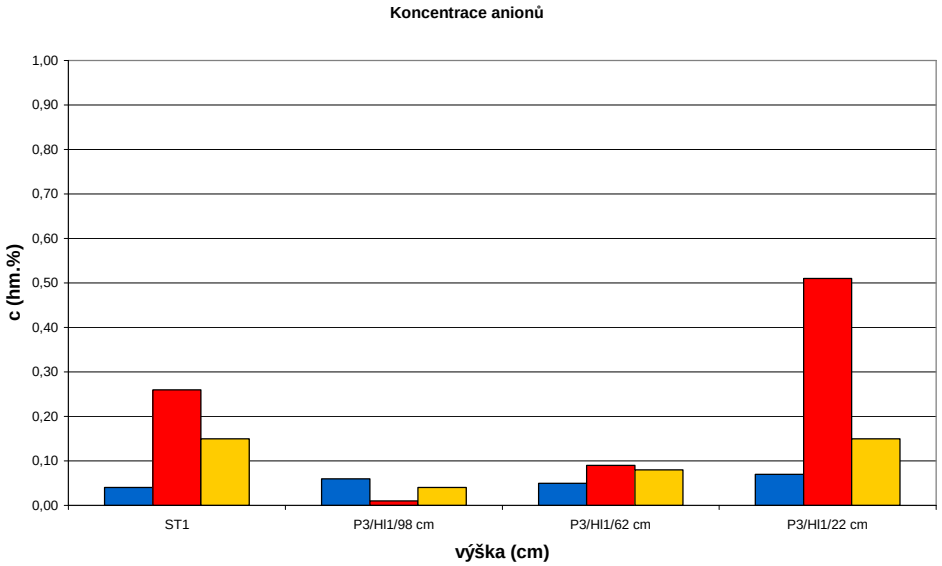
Graf 13. Srovnání hodnot po zasolení (P3/HL1/V1, 2, 3) ►



Tab. 14 Hodnoty po odsolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,04	0,26	0,15
P3/Hl1/98 cm	0,06	0,01	0,04
P3/Hl1/62 cm	0,05	0,09	0,08
P3/Hl1/22 cm	0,07	0,51	0,15

Graf 14. Srovnání hodnot po odsolení (P3/HL1/V1, 2, 3) ►

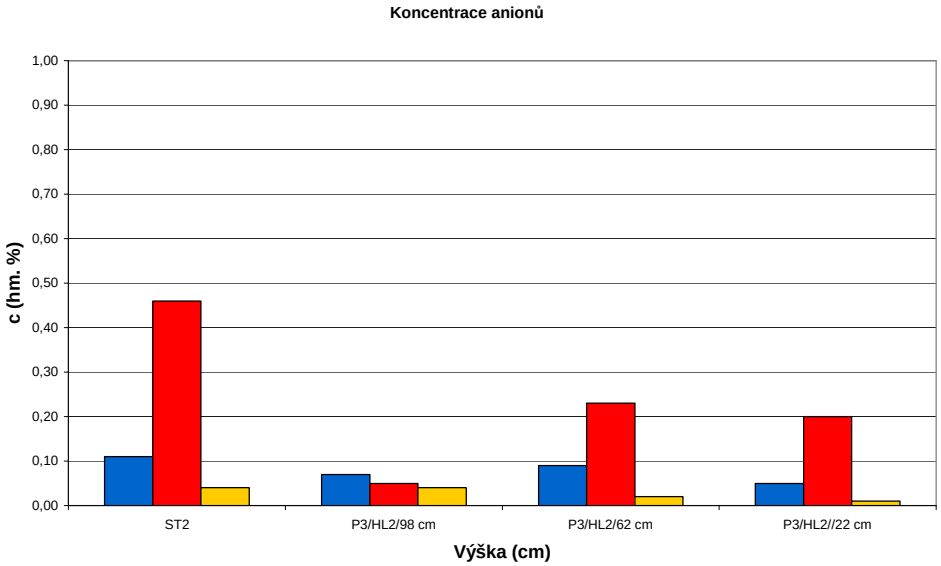


- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 3 (P3), hloubky (HL2), výšky (98 cm, 62 cm, 22cm).

Tab. 15 Hodnoty po zasolení

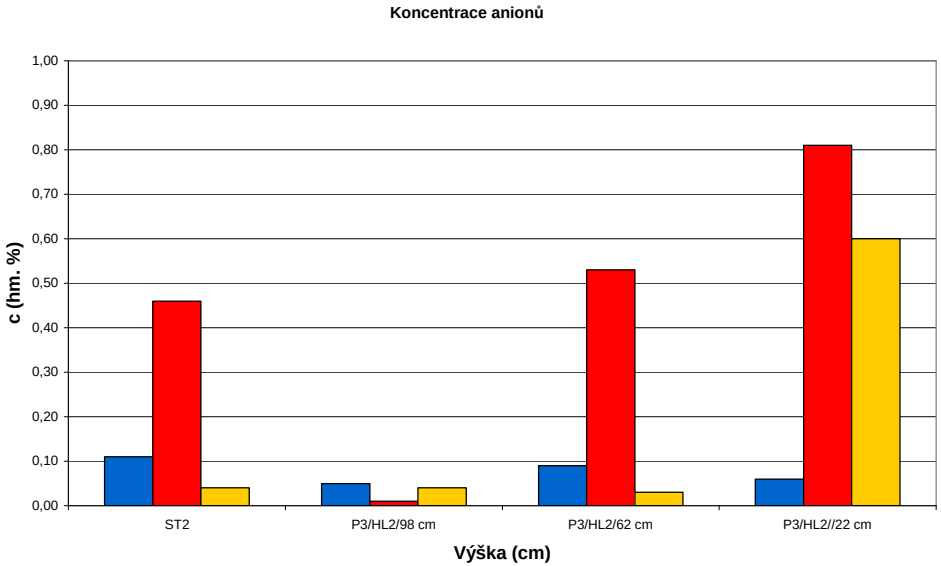
Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P3/HL2/98 cm	0,07	0,05	0,04
P3/HL2/62 cm	0,09	0,23	0,02
P3/HL2//22 cm	0,05	0,20	0,01



Graf 15. Srovnání hodnot po zasolení (P3/HL2/V1, 2, 3) ►

Tab. 16 Hodnoty po odsolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P3/HL2/98 cm	0,05	0,01	0,04
P3/HL2/62 cm	0,09	0,53	0,03
P3/HL2//22 cm	0,06	0,81	0,6



Graf 16. Srovnání hodnot po odsolení (P3/HL2/V1, 2, 3) ►

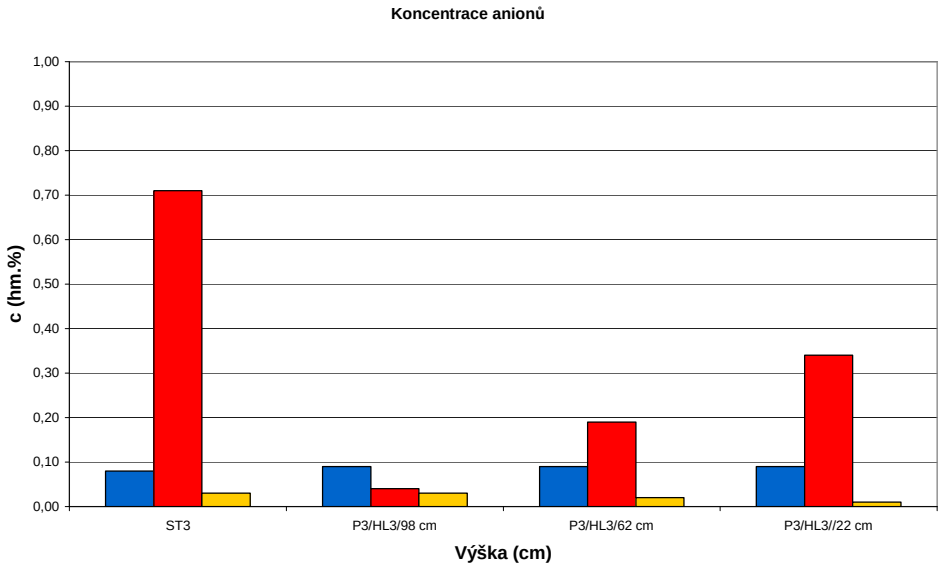
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 3 (P3), hloubky (HL3), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 17 Hodnoty po zasolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P3/HL3/98 cm	0,09	0,04	0,03
P3/HL3/62 cm	0,09	0,19	0,02
P3/HL3//22 cm	0,09	0,34	0,01

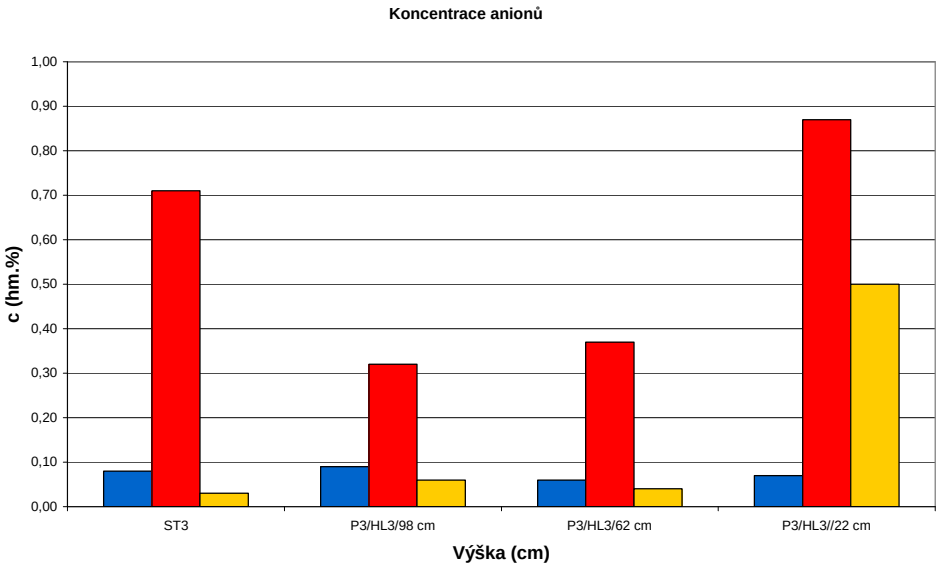
Graf 17. Srovnání hodnot po zasolení (P3/HL3/V1, 2, 3) ►



Tab. 18 Hodnoty po odsolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P3/HL3/98 cm	0,09	0,32	0,06
P3/HL3/62 cm	0,06	0,37	0,04
P3/HL3//22 cm	0,07	0,87	0,5

Graf 18. Srovnání hodnot po odsolení (P3/HL3/V1, 2, 3) ►



- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

PANEL 4: BUNIČINA (do vysušení zábalu)

V **Tab. 5.2/19, 20** a **Grafu 5.2/19, 20** jsou uvedeny hodnoty koncentrací chloridů, síranů a dusičnanů v povrchové vrstvě omítek HL1 (0-1 cm). **Tab. 5.2/19**, **Graf 5.2/19** ilustruje stav před zasolením, **Tab. 5.2/20**, **Graf 5.2/20** po odsolování. **Tab. 5.2/21, 22 a Graf 5.2/21, 22** představuje stav obsahu vodorozpustných solí v HL2 (1-3 cm) a **Tab. 5.2/23, 24** a **Graf 5.2/23, 24** v HL3 (3-5 cm).

Stav před odsolováním

Na PANELU 4 došlo k stejné situaci jako na PANELU 3., tj. k redistribuci chloridů v omítkách do nižších částí panelu (výška 22, 62 cm). V omítkách (vzorek ST1-ST3) byly chloridy koncentrovány ve všech vrstvách (Tab. 19), (Graf 19). V omítkách jsou koncentrovány převážně při povrchu (Graf. 19), ve výšce 22 cm v HL2. K výrazné změně při zasolení nedošlo v případě síranů ani dusičnanů (Tab.19, 21, 23), (Graf 19, 21, 23). Ty dosahují v porovnání se standardem (ST1) přibližně původní hodnoty (viz. Graf 10).

Stav po odsolování

V porovnání s ostatními metodami se jednalo o nejúčinnější metodu odsolování. Po odsolování došlo k snížení všech anionů solí ve všech hloubkách i výškách. Nejúčinnější byl efekt na chloridy, minimální efekt byl zaznamenán u síranů a dusičnanů.

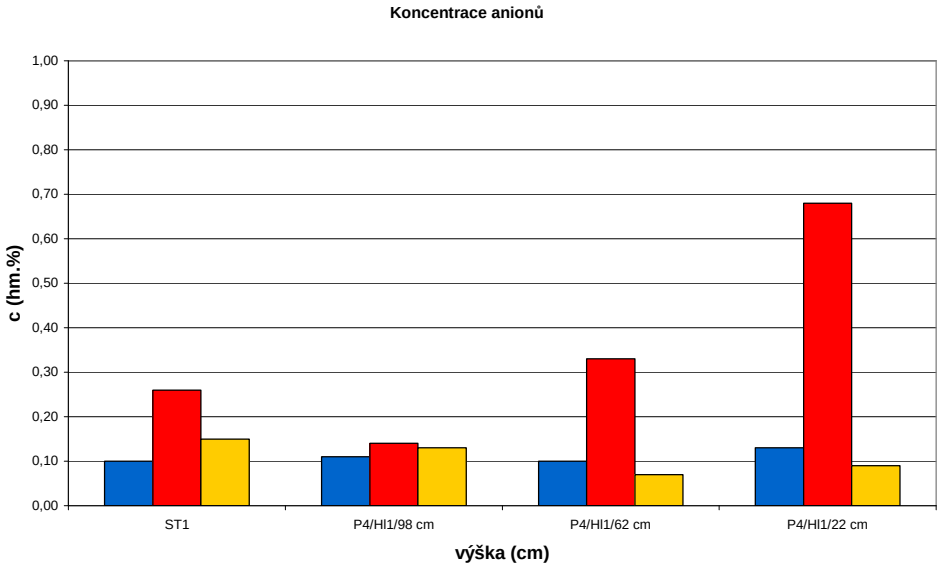
PANEL 4.

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 4 (P4), hloubky (HL1), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 19 Hodnoty po zasolení

Hl. 0-1	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P4/Hl1/98 cm	0,11	0,14	0,13
P4/Hl1/62 cm	0,10	0,33	0,07
P4/Hl1/22 cm	0,13	0,68	0,09

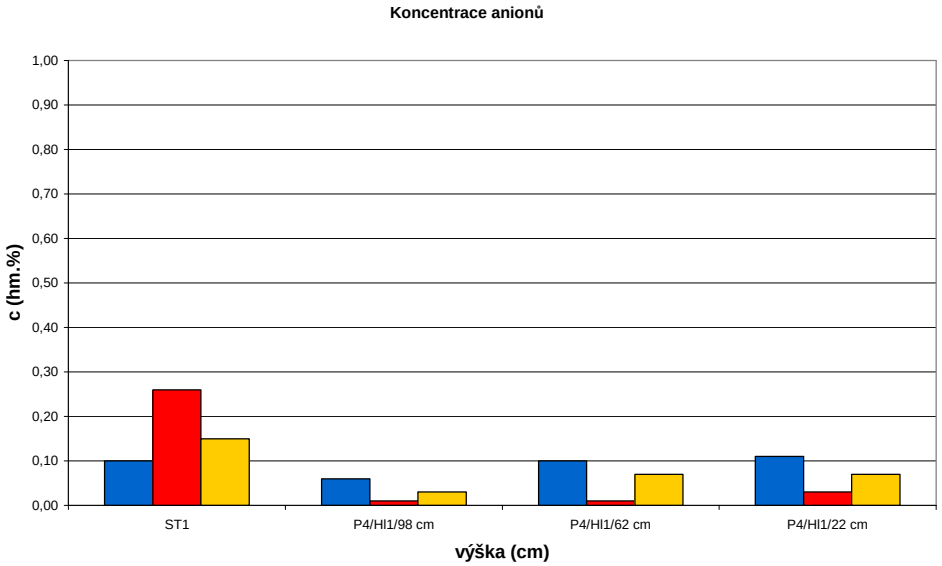
Graf 19. Srovnání hodnot po zasolení (P4/HL1/V1, 2, 3) ►



Tab. 20 Hodnoty po odsolení

Hl. 0-1	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P4/Hl1/98 cm	0,06	0,01	0,03
P4/Hl1/62 cm	0,10	0,01	0,07
P4/Hl1/22 cm	0,11	0,03	0,07

Graf 20. Srovnání hodnot po odsolení (P4/HL1/V1, 2, 3) ►



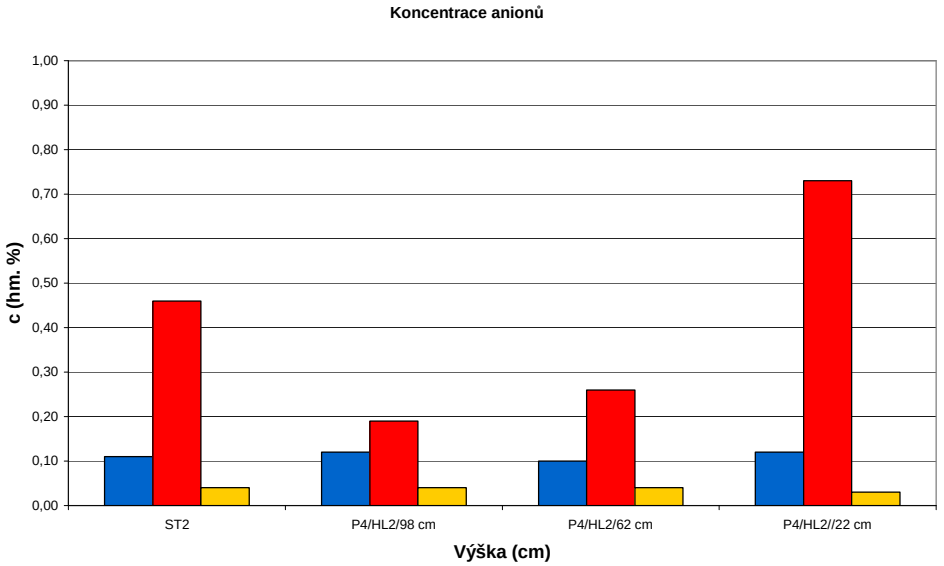
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 4 (P4), hloubky (HL2), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 21 Hodnoty po zasolení

Hl. 1-3	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P4/HL2/98 cm	0,12	0,19	0,04
P4/HL2/62 cm	0,10	0,26	0,04
P4/HL2//22 cm	0,12	0,73	0,03

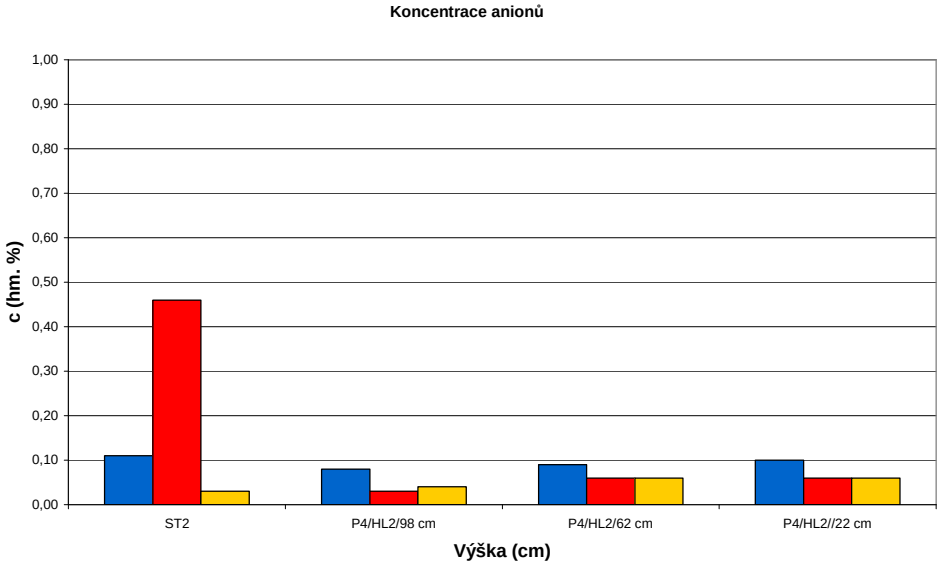
Graf 21. Srovnání hodnot po zasolení (P4/HL2/V1, 2, 3) ►



Tab. 22 Hodnoty po odsolení

Hl. 1-3	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,03
P4/HL2/98 cm	0,08	0,03	0,04
P4/HL2/62 cm	0,09	0,06	0,06
P4/HL2//22 cm	0,10	0,06	0,06

Graf 22. Srovnání hodnot po odsolení (P4/HL2/V1, 2, 3) ►



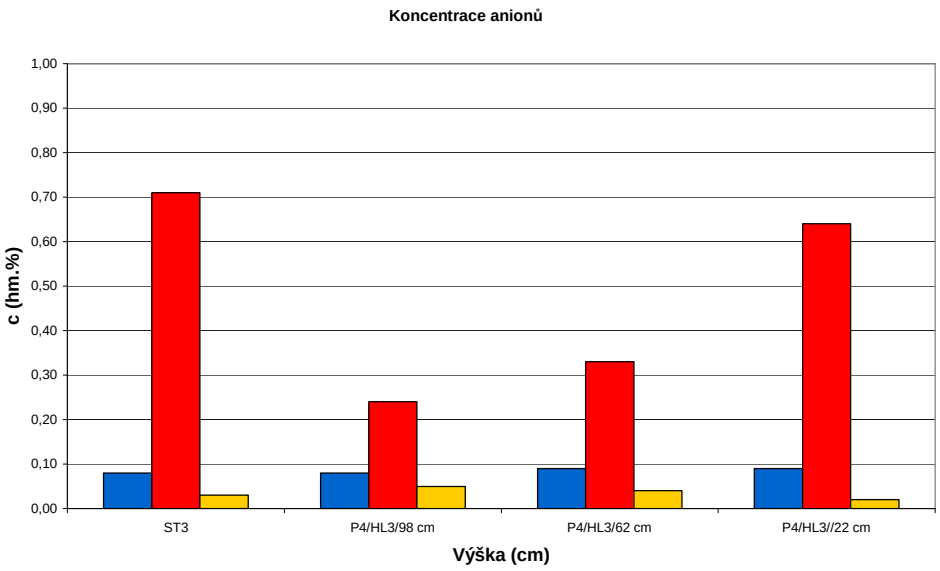
- SO_4^{2-} **- Cl^-** **- NO_3^-**

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 4 (P4), hloubky (HL3), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 23 Hodnoty po zasolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P4/HL3/98 cm	0,08	0,24	0,05
P4/HL3/62 cm	0,09	0,33	0,04
P4/HL3//22 cm	0,09	0,64	0,02

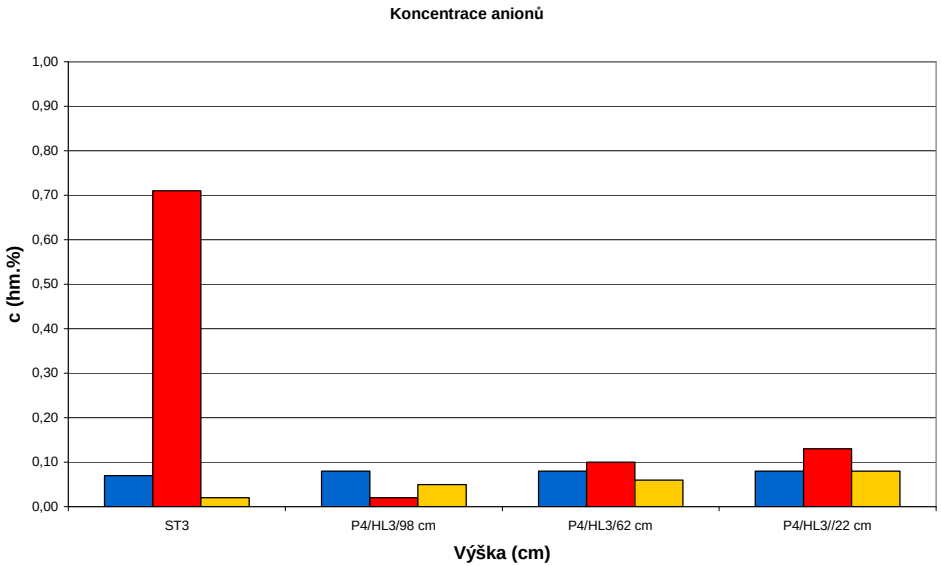
Graf 23. Srovnání hodnot po zasolení (P4/HL3/V1, 2, 3) ►



Tab. 24 Hodnoty po odsolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,07	0,71	0,02
P4/HL3/98 cm	0,08	0,02	0,05
P4/HL3/62 cm	0,08	0,10	0,06
P4/HL3//22 cm	0,08	0,13	0,08

Graf 24. Srovnání hodnot po odsolení (P4/HL3/V1, 2, 3) ►



- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

PANEL 5: BUNIČINA / HYDROXID BARNATÝ

V **Tab. 5.2/25, 26** a **Grafu 5.2/25, 26** jsou uvedeny hodnoty koncentrací chloridů, síranů a dusičnanů v povrchové vrstvě omítek HL1 (0-1 cm). **Tab. 5.2/25**, **Graf 5.2/25** ilustruje stav před zasolením, **Tab. 5.2/26**, **Graf 5.2/26** po odsolování. **Tab. 5.2/27, 28 a Graf 5.2/27, 28** představuje stav obsahu vodorozpustných solí v HL2 (1-3 cm) a **Tab. 5.2/29, 30** a **Graf 5.2/29, 30** v HL3 (3-5 cm).

Stav před odsolováním

Vlivem zasolení se zvýšila koncentrace chloridů a dusičnanů ve výšce 22 cm, ve všech vrstvách omítky. Na panelu výše, dosahovaly koncentrace srovnatelných hodnot s hodnotami ST1-3 (tab. 25, 27, 29), (Graf 25, 27, 29)

Stav po odsolování

Účinkem hydroxidu barnatého poklesla koncentrace u všech anionů ve všech výškách na panelu. Stabilizace působila ve všech vrstvách omítky.

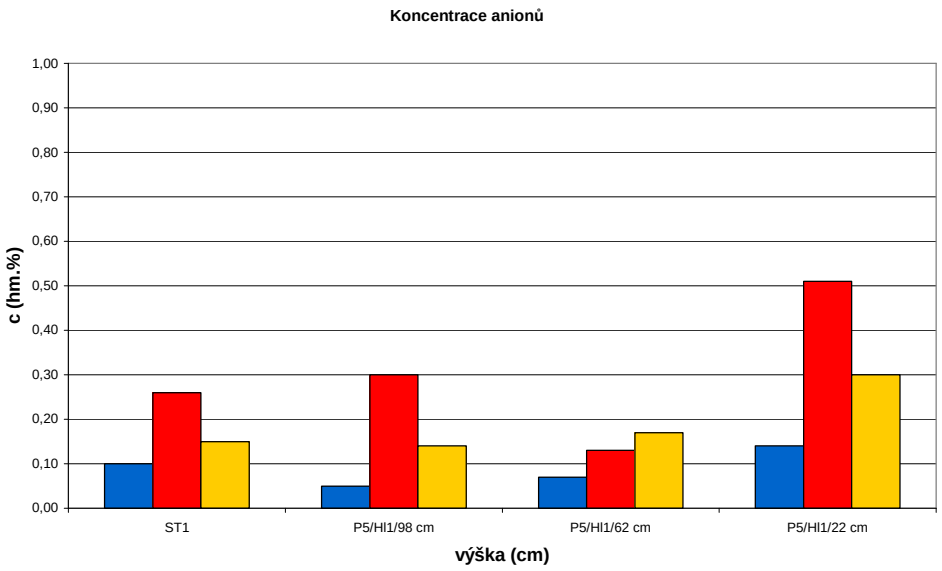
PANEL 5.

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 5 (P5), hloubky (HL1), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 25 Hodnoty po zasolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P5/Hl1/98 cm	0,05	0,3	0,14
P5/Hl1/62 cm	0,07	0,13	0,17
P5/Hl1/22 cm	0,14	0,51	0,3

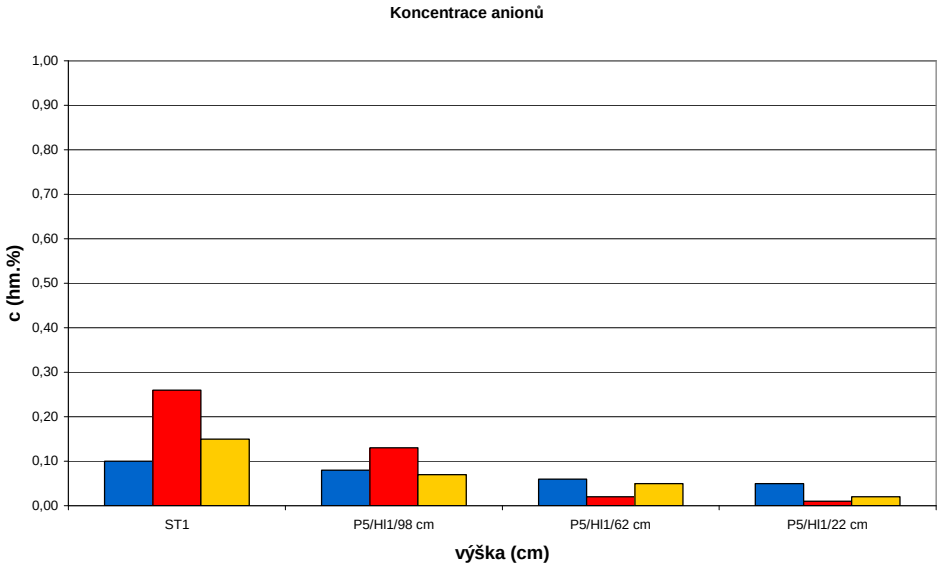
Graf 25. Srovnání hodnot po zasolení (P5/HL1/V1, 2, 3) ►



Tab. 26 Hodnoty po odsolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P5/Hl1/98 cm	0,08	0,13	0,07
P5/Hl1/62 cm	0,06	0,02	0,05
P5/Hl1/22 cm	0,05	0,01	0,02

Graf 26. Srovnání hodnot po odsolení (P5/HL1/V1, 2, 3) ►

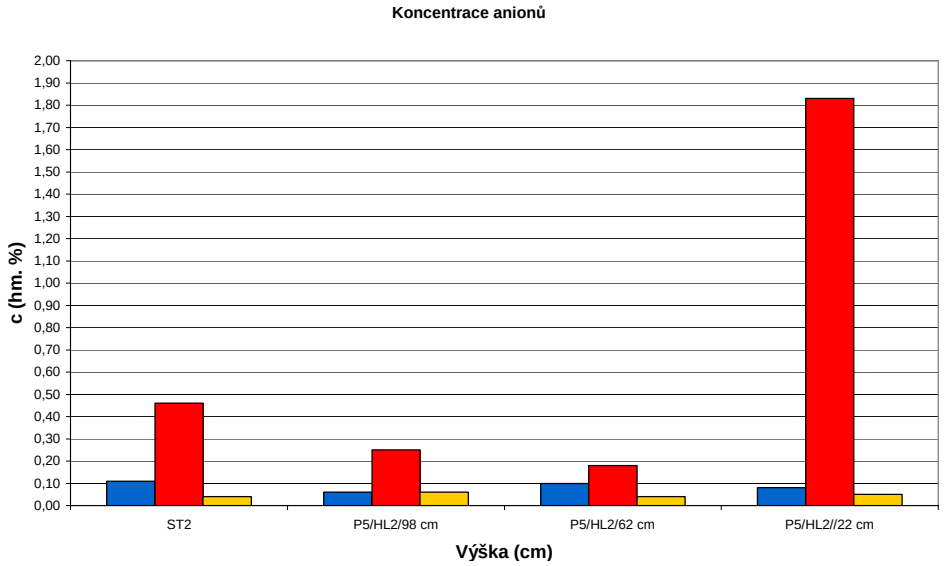


- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 5 (P5), hloubky (HL2), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 27 Hodnoty po zasolení

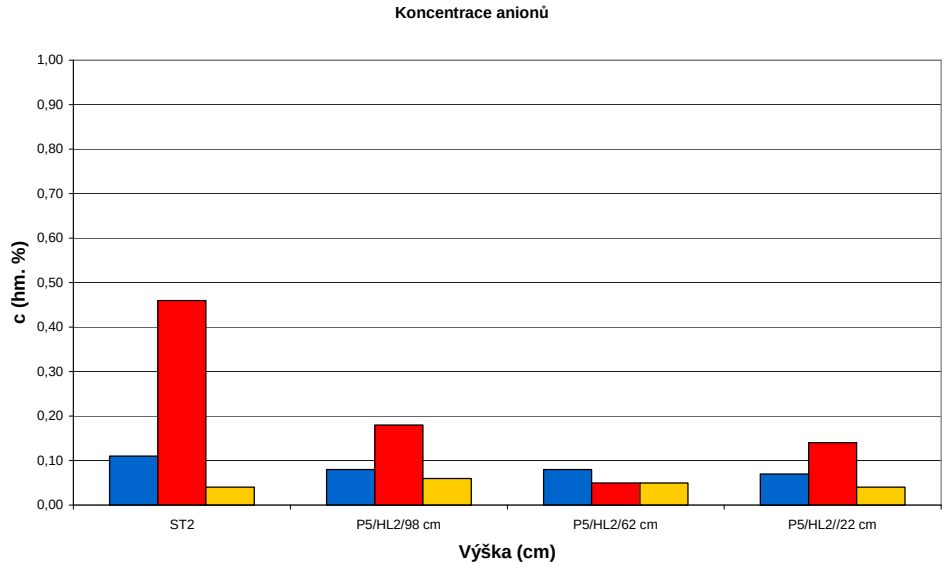
Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P5/HL2/98 cm	0,06	0,25	0,06
P5/HL2/62 cm	0,10	0,18	0,04
P5/HL2//22 cm	0,08	1,83	0,05



Graf 27. Srovnání hodnot po zasolení (P5/HL2/V1, 2, 3) ►

Tab. 28 Hodnoty po odsolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P5/HL2/98 cm	0,08	0,18	0,06
P5/HL2/62 cm	0,08	0,05	0,05
P5/HL2//22 cm	0,07	0,14	0,04



Graf 28. Srovnání hodnot po odsolení (P5/HL2/V1, 2, 3) ►

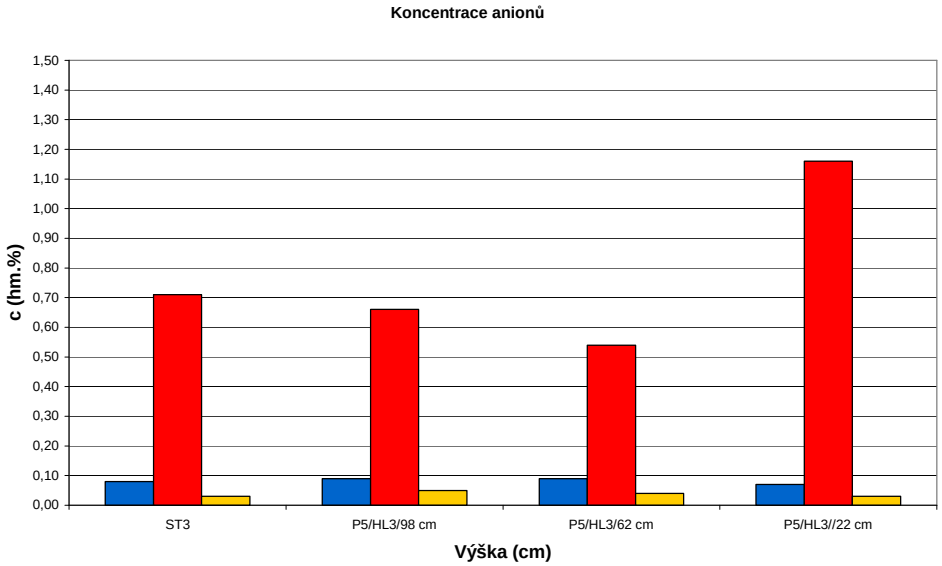
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 5 (P5), hloubky (HL3), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 29 Hodnoty po zasolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P5/HL3/98 cm	0,09	0,66	0,05
P5/HL3/62 cm	0,09	0,54	0,04
P5/HL3//22 cm	0,07	1,16	0,03

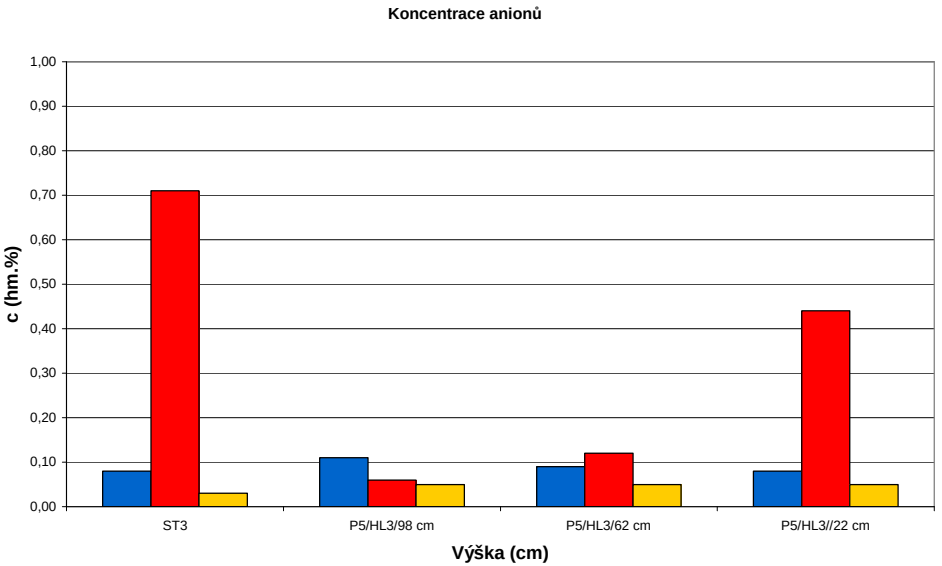
Graf 29. Srovnání hodnot po zasolení (P5/HL3/V1, 2, 3) ►



Tab. 30 Hodnoty po odsolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P5/HL3/98 cm	0,11	0,06	0,05
P5/HL3/62 cm	0,09	0,12	0,05
P5/HL3//22 cm	0,08	0,44	0,05

Graf 30. Srovnání hodnot po odsolení (P5/HL3/V1, 2, 3) ►



- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

PANEL 6: IONTOMĚNIČ - A 830 (anex)

V **Tab. 5.2/31, 32** a **Grafu 5.2/31, 32** jsou uvedeny hodnoty koncentrací chloridů, síranů a dusičnanů v povrchové vrstvě omítek HL1 (0-1 cm). **Tab. 5.2/31**, **Graf 5.2/31** ilustruje stav před zasolením, **Tab. 5.2/32**, **Graf 5.2/32** po odsolování. **Tab. 5.2/33, 34 a Graf 5.2/33, 34** představuje stav obsahu vodorozpustných solí v HL2 (1-3 cm) a **Tab. 5.2/35, 36** a **Graf 5.2/35, 36** v HL3 (3-5 cm).

Stav před odsolováním

V povrchových vrstvách panelu (HL1) došlo v porovnání se standardem (ST1) k prudkému nárůstu koncentrace chloridů přibližně 2-4x, ve všech výškách. (tab. 31, Graf 31) Směrem do hloubky jejich koncentrace klesá, až v HL 3 se snížila pod hodnotu zjištěnou v ST 3 (tab. 35, Graf 35). Koncentrace dusičnanů a síranů se oproti původnímu stavu nezměnila.

Stav po odsolování

Anex měl pouze minimální efekt na snížení koncentrace anionů v povrchových vrstvách (tab. 32, Graf 32). Došlo k nepatrnému snížení koncentrace síranů a dusičnanů, naopak obsah chloridů vzrostl přibližně 1,5 x, pravděpodobně v důsledku opětovné migrace která nastala po aplikaci odsolovaní směsi. V HL 1-5 cm vzrostla koncentrace chloridů ve všech výškách omítky (tab. 34, 36).

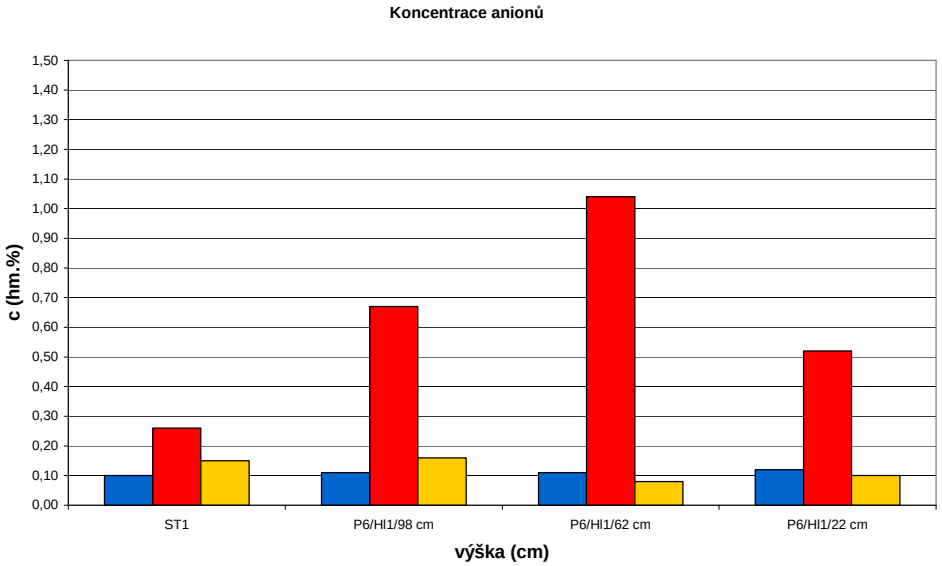
PANEL 6.

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 6 (P6), hloubky (HL1), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 31 Hodnoty po zasolení

Hl. 0-1	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P6/Hl1/98 cm	0,11	0,67	0,16
P6/Hl1/62 cm	0,11	1,04	0,08
P6/Hl1/22 cm	0,12	0,52	0,1

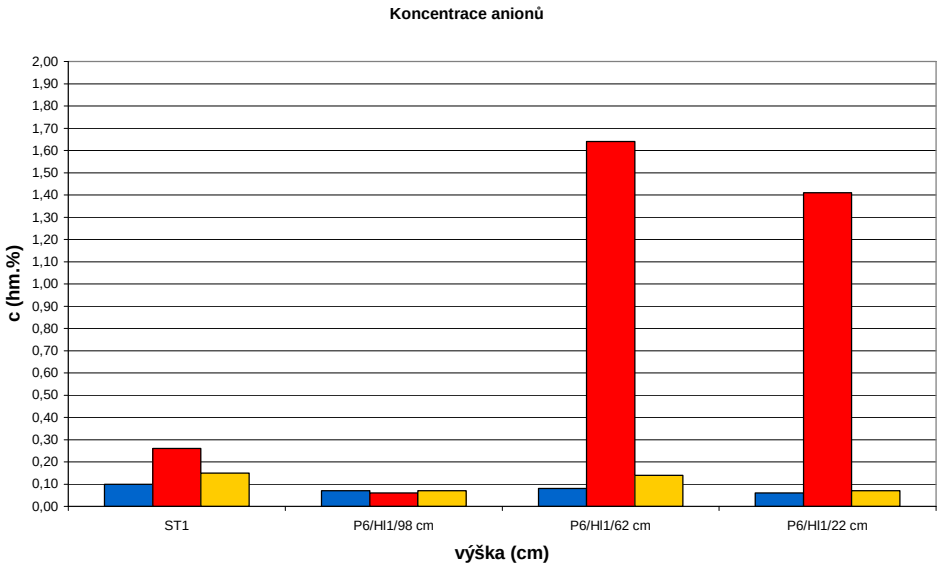
Graf 31. Srovnání hodnot po zasolení (P6/HL1/V1, 2, 3) ►



Tab. 32 Hodnoty po odsolení

Hl. 0-1	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P6/Hl1/98 cm	0,07	0,06	0,07
P6/Hl1/62 cm	0,08	1,64	0,14
P6/Hl1/22 cm	0,06	1,41	0,07

Graf 32. Srovnání hodnot po odsolení (P6/HL1/V1, 2, 3) ►



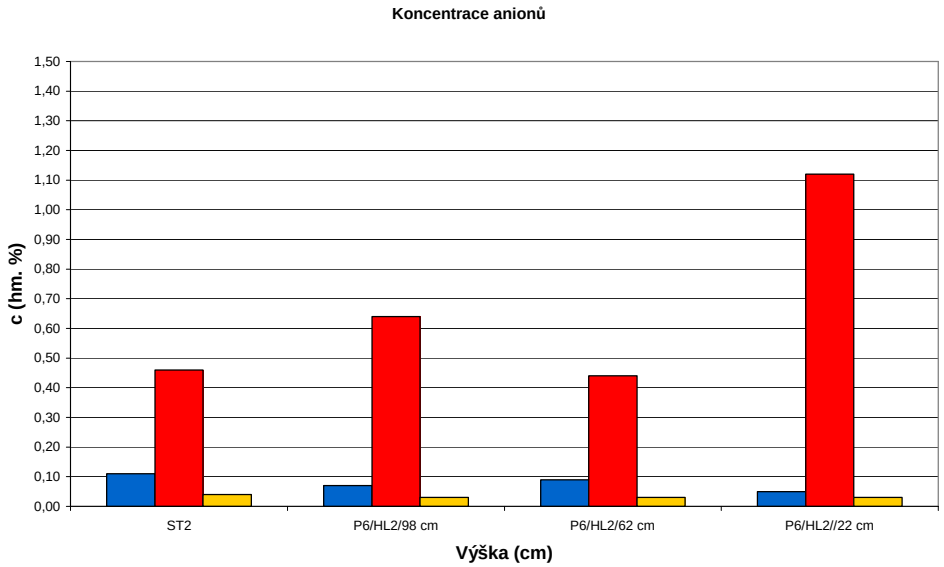
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 6 (P6), hloubky (HL2), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 33 Hodnoty po zasolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P6/HL2/98 cm	0,07	0,64	0,03
P6/HL2/62 cm	0,09	0,44	0,03
P6/HL2//22 cm	0,05	1,12	0,03

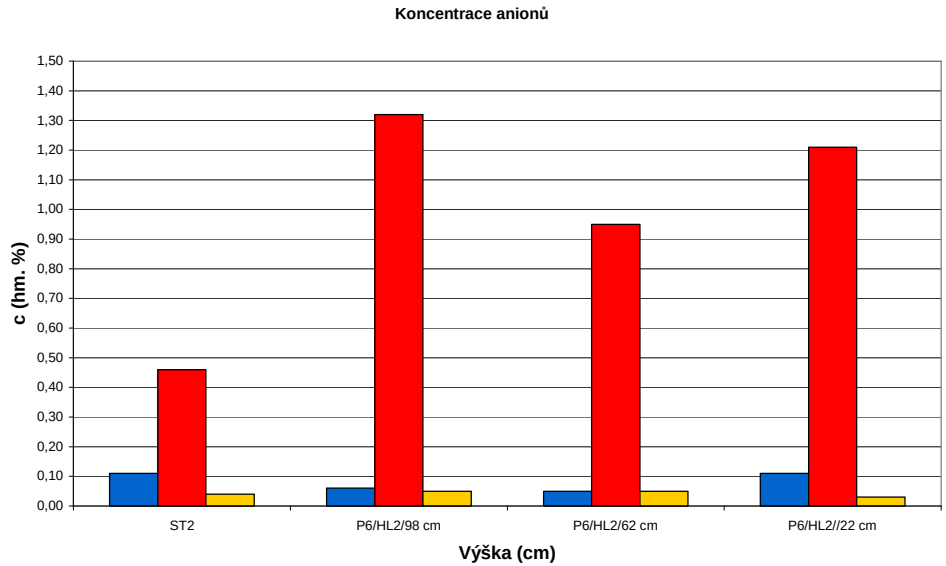
Graf 33. Srovnání hodnot po zasolení (P6/HL2/V1, 2, 3) ►



Tab. 34 Hodnoty po odsolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P6/HL2/98 cm	0,06	1,32	0,05
P6/HL2/62 cm	0,05	0,95	0,05
P6/HL2//22 cm	0,11	1,21	0,03

Graf 34. Srovnání hodnot po odsolení (P6/HL2/V1, 2, 3) ►



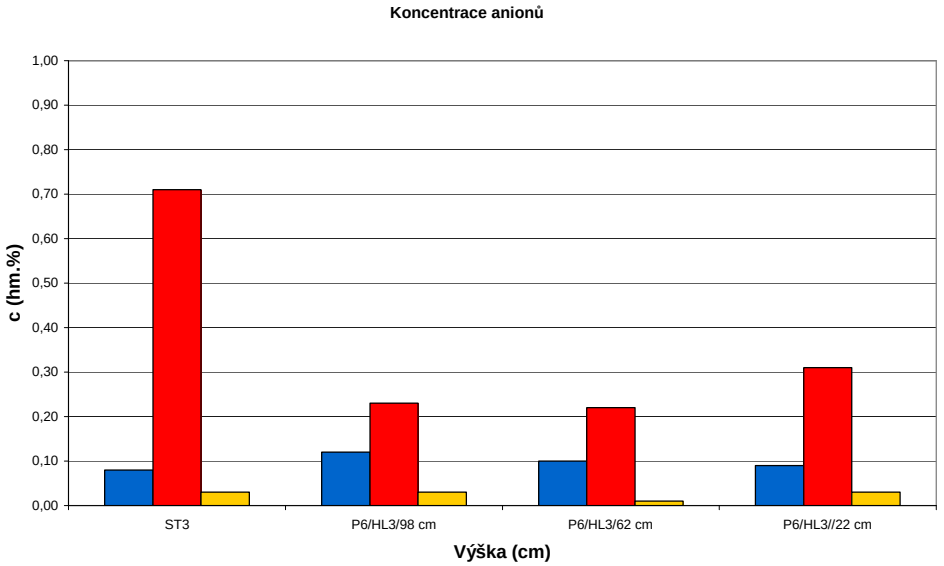
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 6 (P6), hloubky (HL3), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 35 Hodnoty po zasolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P6/HL3/98 cm	0,12	0,23	0,03
P6/HL3/62 cm	0,10	0,22	0,01
P6/HL3//22 cm	0,09	0,31	0,03

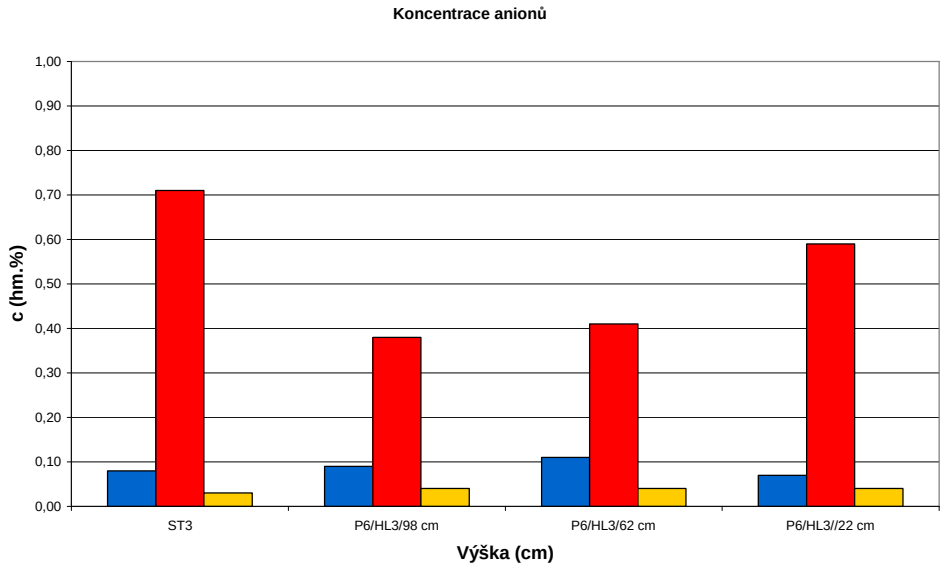
Graf 35. Srovnání hodnot po zasolení (P6/HL3/V1, 2, 3) ►



Tab. 36 Hodnoty po odsolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P6/HL3/98 cm	0,09	0,38	0,04
P6/HL3/62 cm	0,11	0,41	0,04
P6/HL3//22 cm	0,07	0,59	0,04

Graf 36. Srovnání hodnot po odsolení (P6/HL3/V1, 2, 3) ►



- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

PANEL 7: IONTOMĚNIČ – C 100 EH (katex)

V **Tab. 5.2/37, 38** a **Grafu 5.2/37, 38**jsou uvedeny hodnoty koncentrací chloridů, síranů a dusičnanů v povrchové vrstvě omítek HL1 (0-1 cm). **Tab. 5.2/37**, **Graf 5.2/37** ilustruje stav před zasolením, **Tab. 5.2/38**, **Graf 5.2/38** po odsolování. **Tab. 5.2/39, 40 a Graf 5.2/39, 40** představuje stav obsahu vodorozpustných solí v HL2 (1-3 cm) a **Tab. 5.2/41, 42** a **Graf 5.2/41, 42** v HL3 (3-5 cm).

Stav před odsolováním

V povrchových vrstvách panelu (HL1) došlo stejně jako u panelu PVI. k prudkému nárůstu koncentrace chloridů přibližně 1-3x, ve všech výškách (tab. 37, Graf 37). Směrem do hloubky jejich koncentrace nepatrně klesá (HL2), nebo se nemění v porovnání se standardem ST3. Po zasolení nedošlo k výrazné změně v koncentraci síranů ani dusičnanů (Tab.37, 39, 41), (Graf 37, 39, 41).

Stav po odsolování

Po aplikaci katexu se zredukoval obsah chloridů na povrchu. Více než samotný odsolovaní účinek mněl obklad vliv na “zamytí“ solí do hloubky, především do HL3, v důsledku působení gravitačních sil se soli více koncentrovaly ve výšce 22 cm (Graf 40, 42)

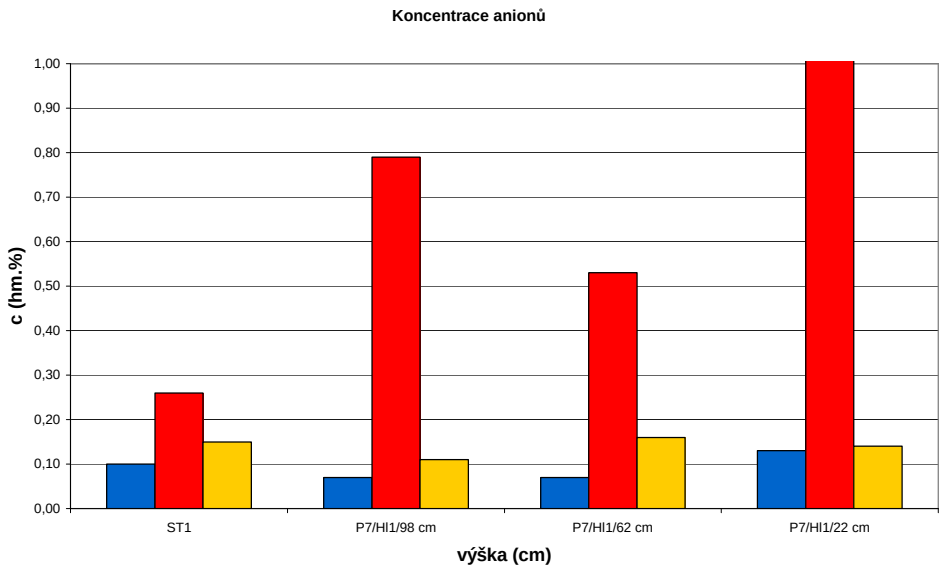
PANEL 7.

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 7 (P7), hloubky (HL1), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 37 Hodnoty po zasolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P7/Hl1/98 cm	0,07	0,79	0,11
P7/Hl1/62 cm	0,07	0,53	0,16
P7/Hl1/22 cm	0,13	10,57	0,14

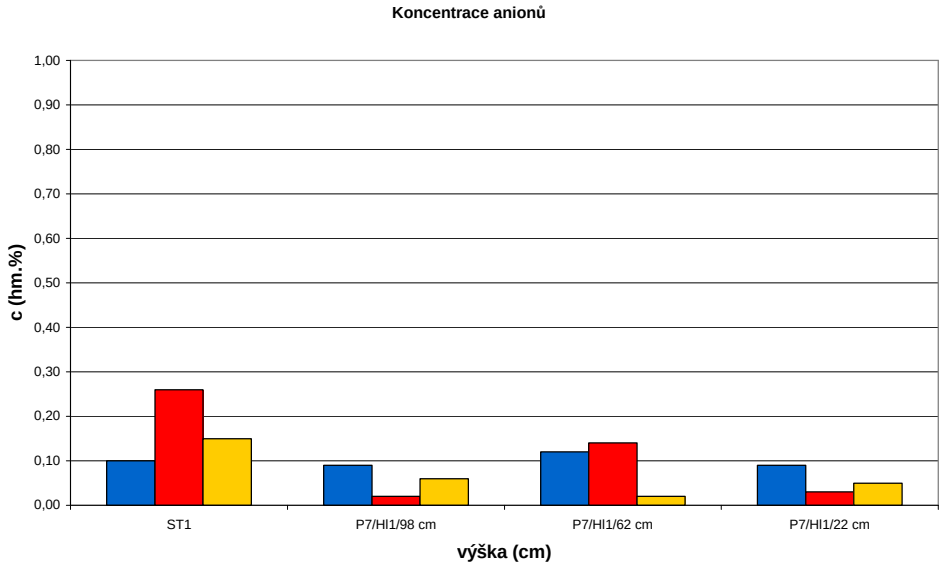
Graf 37. Srovnání hodnot po zasolení (P7/HL1/V1, 2, 3) ►



Tab. 38 Hodnoty po odsolení

Hl. 0-1	c (hm.%) SO_4^{2-}	c (hm.%) Cl^-	c (hm.%) NO_3^-
ST1	0,10	0,26	0,15
P7/Hl1/98 cm	0,09	0,02	0,06
P7/Hl1/62 cm	0,12	0,14	0,02
P7/Hl1/22 cm	0,09	0,03	0,05

Graf 38. Srovnání hodnot po odsolení (P7/HL1/V1, 2, 3) ►



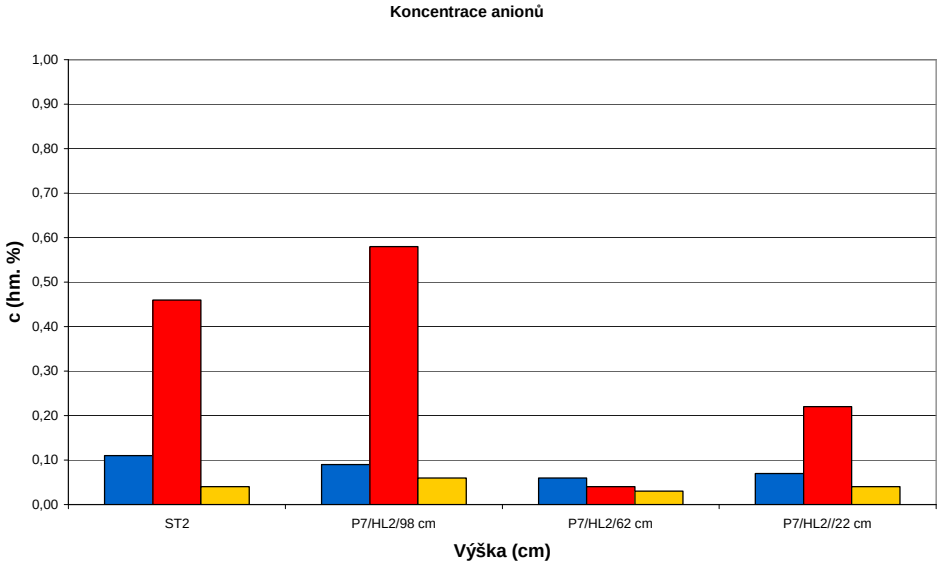
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 7 (P7), hloubky (HL2), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 39 Hodnoty po zasolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P7/HL2/98 cm	0,09	0,58	0,06
P7/HL2/62 cm	0,06	0,04	0,03
P7/HL2//22 cm	0,07	0,22	0,04

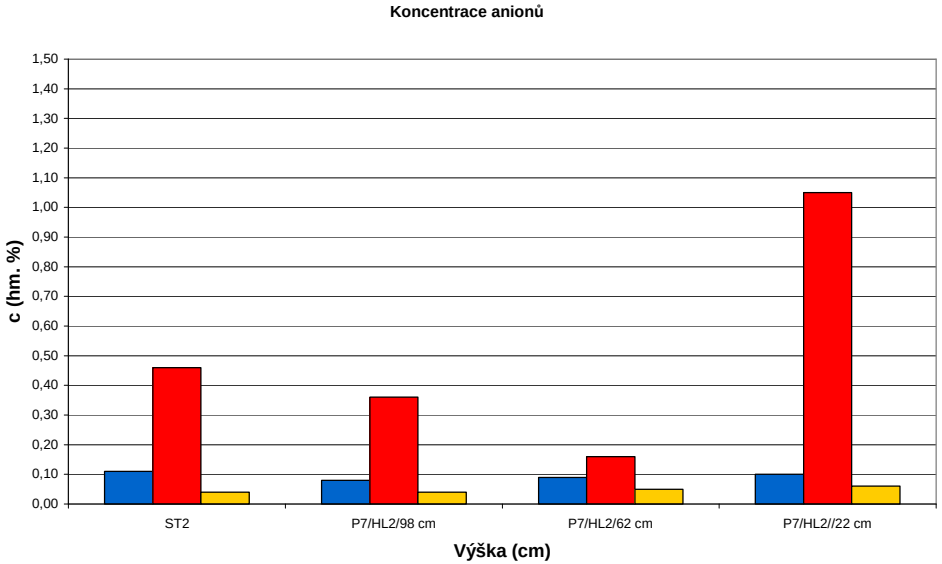
Graf 39. Srovnání hodnot po zasolení (P7/HL2/V1, 2, 3) ►



Tab. 40 Hodnoty po odsolení

Hl. 1-3	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST2	0,11	0,46	0,04
P7/HL2/98 cm	0,08	0,36	0,04
P7/HL2/62 cm	0,09	0,16	0,05
P7/HL2//22 cm	0,10	1,05	0,06

Graf 40. Srovnání hodnot po odsolení (P7/HL2/V1, 2, 3) ►



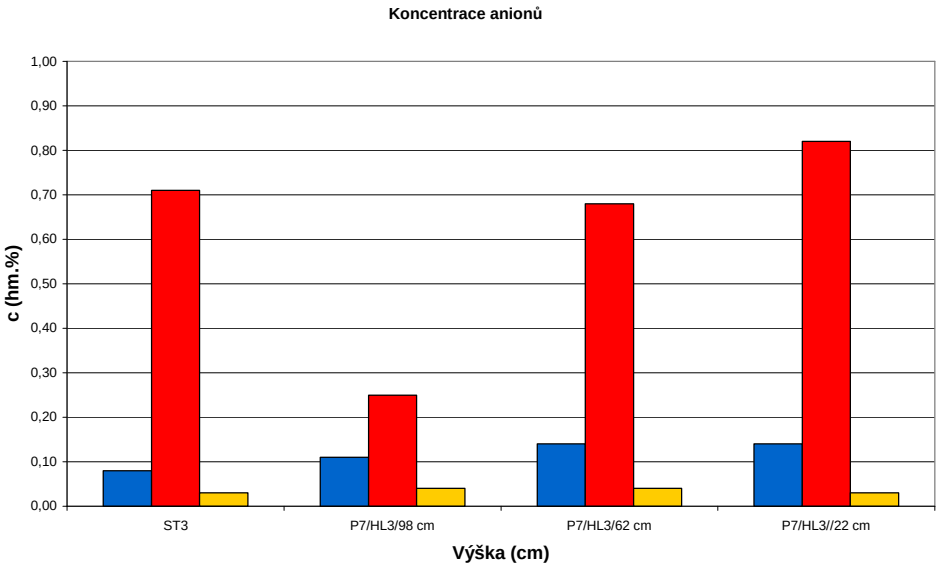
- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

Porovnávané vzorky byly odebrány z panelu č. 7 (P7), hloubky (HL3), výšky (98 cm, 62 cm, 22 cm).

Tab. 41 Hodnoty po zasolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P7/HL3/98 cm	0,11	0,25	0,04
P7/HL3/62 cm	0,14	0,68	0,04
P7/HL3//22 cm	0,14	0,82	0,03

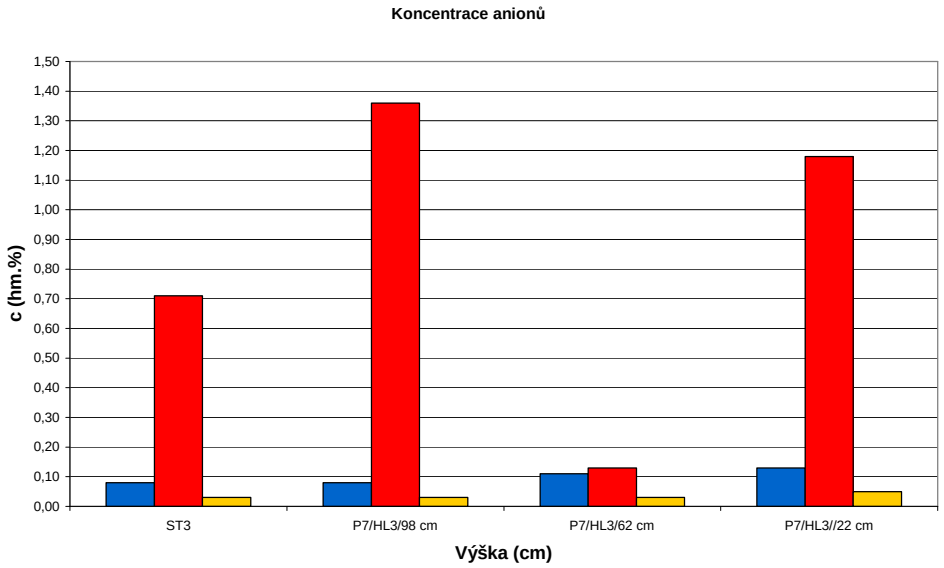
Graf 41. Srovnání hodnot po zasolení (P7/HL3/V1, 2, 3) ►



Tab. 42 Hodnoty po odsolení

Hl. 3-5	c (hm.%)	c (hm.%)	c (hm.%)
	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
ST3	0,08	0,71	0,03
P7/HL3/98 cm	0,08	1,36	0,03
P7/HL3/62 cm	0,11	0,13	0,03
P7/HL3//22 cm	0,13	1,18	0,05

Graf 42. Srovnání hodnot po odsolení (P7/HL3/V1, 2, 3) ►



- SO_4^{2-} - Cl^- - NO_3^-

6. Závěr

Předmětem této práce bylo porovnat účinnost různých metod odsolování pro nástěnnou malbu, která je zatížená výkyvy vlhkosti a zvýšeným obsahem vodorozpustných solí. Je všeobecně znám fakt, že právě tato příčina má často za následek destrukci nástěnné malby. Účinek jednotlivých metod byl studován na sedmi pásech omítek, které byly vystaveny vzlínající vlhkosti a působení vodorozpustných solí. Vodný roztok, ve kterém byly panely ponořeny, obsahoval tři druhy nejčastěji se vyskytujících vodorozpustných solí: roztok chloridů, síranů a dusičnanů; koncentrace solí v roztoku byla 10%. U jednotlivých pásů omítek byl porovnán účinek a chování jednotlivých typů solí. V druhé části byl sledován účinek sedmi odsolovacích systémů, které se používají v současnosti v restaurátorské praxi. U systému byly popsány uživatelské vlastnosti, změřeny základní vlastnosti substrátů i odsolovacích směsí. Účinek odsolovacích materiálů byl posuzován na základě měření hodnot koncentrace solí před a po zasolení a po odsolování. Navíc byl diskutován účinek odsolovacích systémů na optické a mechanické vlastnosti malby - změna barevnosti, narušení barevné vrstvy, popř. vznik zákalů a výkvětů.

Zasolenou nástěnnou malbu imitoval zkušební panel, který byl zkonstruován z heraklitu, na který byly naneseny pásy omítek, na kterých byly jednotlivé směsi testovány. Zde je nutné zmínit, že po vyzrání omítek byla zjištěna překvapivě zvýšená koncentrace chloridů v připravených omítkách. Obsah solí z velkou pravděpodobností souvisel s použitím nevhodného písku, ale z časových důvodů nebylo možné připravit panel nový. Zjištěný stav zkomplikoval následnou interpretaci výsledků. Na panel byla nanesena 3-vrstvá vápenná omítka s malbou. Pro experiment byly vybrány tři druhy vodorozpustných solí – NaCl, $Ca(NO_3)_2$, Na_2SO_4.

Jako odsolovací materiály byly použity buničina (Arbocel), kaolin, iontoměniče – A830 (anex), C100 EH (katex), hydroxid barnatý a komerční směs na bázi buničiny a minerální složky Funcosil Entsalzungskompresse od firmy Remmers. Jednotlivé směsi byly nanášeny přes separační vrstvu japonského papíru, aby se zabránilo poškození barevné vrstvy (”malby”).

Ze tří typů vybraných solí mají největší schopnost migrovat chloridy. I když omítka vykazovala značnou nehomogenitu, je zřejmá tendence chloridů migrovat do vyšších

výšek a k povrchovým vrstvám omítky, případně na povrch malby. Nižší kapilární aktivitu vykazovaly dusičnany. U síranů nebyla pozorovatelná téměř žádná aktivita, kromě panelu č.1, kde se sírany vyskytovaly v nejvyšších výškách omítky.

Jako nejúčinnější odsolovaní směsi byly vyhodnoceny obklady z Arbocelu (P4) a stabilizace pomocí hydroxidu barnatého (P5). U Arbocelu bylo dosaženo pozitivních odsolovacích výsledků ponecháním obkladu na povrchu omítku do vyschnutí zábalu, zatímco u obkladu z Arbocelu , která byla odstraněna pokud byla vlhká (P1), byl výsledek méně účinný. Hydroxid barnatý nejvíce účinkoval na chloridy, na sírany a dusičnany nemohl být účinek posouzen z důvodu nízkého obsahu těchto anionů po zasolení roztoky solí. Odsolovací i stabilizační účinek se projevil do značné hloubky omítkových vrstev, což je z praktického hlediska velmi pozitivní výsledek pro aplikaci na malby, které obsahují soli pouze v omítkových vrstvách, nikoliv ve zdivu. Také jejich příprava a adheze k vertikálním plochám a odstranitelnost bez reziduí lze z pohledu restaurátora hodnotit pozitivně. Použití hydroxidu barnatého vyžaduje, z důvodu jeho jedovatosti, velkou opatrnost. Hydroxid barnatý nezpůsoboval na povrchu barevné vrstvy nežádoucí bělavý zákal stabilizovaných solí, nebo uhličitanu barnatého vzniklého při reakci s oxidem uhličitým.

Překvapivě nižší účinnost měly systémy na bázi Arbocelu (P1) a Arbocelu ve směsi s kaolínem (P2), popř. s jiným minerálním aditivem – Entsalzungkompresse (P3). Namísto odsolovacího účinku představovaly obklady zdroj vlhkosti, která zapříčinila migraci vodorozpustných solí v omítkách, ale neredukovala jejich obsah. Problém spočíval také ve stavu, ve kterém byly ještě mokré obklady z povrchu odstraněny. Tzn., že soli byly “zamyty“ do omítky, ale nemigrovaly do obkladu, ve směru vysychání. Po vyschnutí byla v několika případech zaznamenána vyšší koncentrace v nižších výškách, pravděpodobně z důvodu působení gravitačních sil na roztok v kapilárním systému omítky.

Testy provedené s iontoměniči měly překvapivé výsledky. Na povrchu účinkoval katex (P7) C100 EH, nikoliv anex (P6) A830, jak by se předpokládalo. V hlubších vrstvách omítky ionexy neúčinkovaly a lze je tedy pouze doporučit pro povrchové aplikace a pro soli málo rozpustné, které se koncentrují na povrchu (sádrovec). U nich nehrozí migrace do hloubky omítek, jak bylo pozorováno v případě chloridů. Jejich použití je také diskutabilní

z důvodu horší zpracovatelnosti, aplikaci a odstranitelnosti v případě použití nosiče a aplikaci přes separační vrstvu japonského papíru. Navíc hrozí narušení barevné vrstvy.
a aplikaci přes separační vrstvu japonského papíru. Navíc hrozí narušení barevné vrstvy.

Poznámky

1. Ing. Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice, nepublikováno.
2. Ibidem s. 9
3. Ibidem s. 10 (Soli Grada)
4. Ing. CSc Šťastný, P., *Vlhkost, příčiny a následky, omezení a odstranění,*prezentace (str. 70)
5. Ibidem s. 72
6. Ing. Fára, P., Odsolování historických obektů, STOP 2007 (Str. 26)
7. www.remmers.cz
8. Oeter, M., Die Reinigung von Wandmalerei mit Ionenaustauschern: Beobachtungen und Ergebnisse nach den ersten Jahren der Anwendung, (str.122-123)
9. Boursová, S., Teoretická bakalářská práce, *Možnost čištění nástěnných maleb pomocí iontoměničů,* Uninerzita Pardubice, Fakulta Restaurování, 2006, (str. 70-75)
10. Ibidem s. (str. 70-75)
11. Baglioni, P., Giorgi, R., Soft and hard nanomaterials for restoration and conservationof cultural heritage, www.rsc.org/soft matter, 2006 (str. 295-303)
12. Vaněček, I., *Nástěnné malby*. Společnost pro technologie ochrany památek. Tiskárna Unitisk, Kněževes 2000, (str. 42)
13. Ing. CSc Šťastný, P., *Vlhkost, příčiny a následky, omezení a odstranění,*prezentace (str. 52)
14. Kopecká, I., Nejedlý, V., *Průzkum historických materiálů,* Grada Publishing, a.s., 2005, (str. 35 - 36,)
15. Novotná, M., Karhan, J., Pechová, D., *Metody instrumentální analýzy při průzkumu památek*, STOP, 2001, (str. 31, 35,)
16. Ing. Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice, nepublikováno
17. Z článku „Zustandsanalyse von Maurewerk mit aufsteigender Feuchtigkeit“; Friese, Pohlmann; Bauphysik 1 (1986)

Seznam použité literatury

- Ing. Bayer, K., přednášky z předmětu Technologie restaurování na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice, nepublikováno.
- Baglioni, P., Giorgi, R., Soft and hard nanomaterials for restoration and conservationof cultural heritage, www.rsc.org/soft matter, 2006
- Boursová, S., Teoretická bakalářská práce, *Možnost čištění nástěnných maleb pomocí iontoměničů*, Uinerzita Pardubice, Fakulta Restaurování, 2006
- Hlaváčková K., Teoretická bakalářská práce, *Účinky konsolidačních prostředkú na vlastnosti kamenných objektů zatížených vzlínající vlhkostí*, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování 2006
- Kopecká, I., Nejedlý, V., *Průzkum historických materiálů*, Grada Publishing, a.s., 2005
- Kubička, R., Zelinger, J., *Výkladový slovník / malířství, grafika a restaurátorství*, Praha 2004
- Ing. Kotlík, P., Csc. a kol. *Stavební materiály historických objektů*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze 2001
- Novotná, M., Karhan, J., Pechová, D., *Metody instrumentální analýzy při průzkumu památek*, STOP, 2001
- Oeter, M., Die Reinigung von Wandmalerei mit Ionenaustauschern: Beobachtungen und Ergebnisse nach den ersten Jahren der Anwendung
- Philipot, P., Mora, L., *The Conservation of Wall Paintings*, 1984
- Rejman P., Teoretická bakalářská práce,*Vliv hydrofobizačních prostředků na vlastnosti kamenných objektů zatížených vzpínající vlhkostí a vodorozpustnými solemi*, Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování 2006
- Prof. RNDr. Rovnaníková, P., CSc., Ing. Bayer, P, Mgr. Křístek R., *Odolnost vápenných a vápenopucolánových omítek proti krystalizaci solí*, VUT v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie.
- Slánský, B., *Technika malby, díl I.: malířský a konzervační materiál.* Nakladatelství PASEKA, 2003
- Ing. CSc Šťastný, P., *Vlhkost, příčiny a následky, omezení a odstranění*,prezentace
- The study of Salt DeteriorationMechanisms, Heritage Laboratories – Raphaël 1999, Suomenlinnan hoitokunta 2002.

- Ing. Šťastný, CSc., *Vlhkost, příčiny a následky, omezení a odstranění, prezentace*
- Thorborg von Kohos, *The study of salt deterioration mechanisms*
- Vaněček, I., *Nástěnné malby*. Společnost pro technologie ochrany památek. Tiskárna Unitisk, Kněževes 2000
- Článek „Zustandsanalyse von Maurewerk mit aufsteigender Feuchtigkeit“; Friese, Pohlmann; Bauphysik 1 (1986)

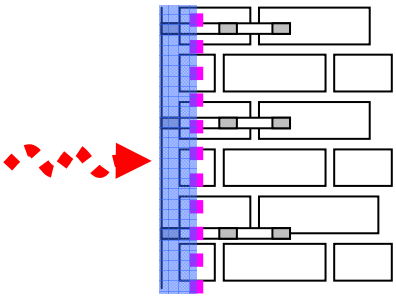
Prameny

- www.sciencedirect.com
- www.remmers.cz
- www.imesta.com
- www.obnova.sk
- www.aquapol.cz
- www.jstor.htm
- www.wta.cz

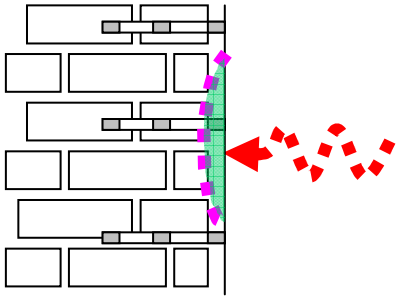
9. Obrazová příloha

Seznam příloh:

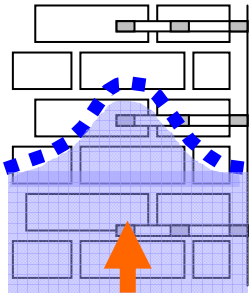
Obr. 25 str. Vlhkostní profil kondenzační vlhkosti
Obr. 26 str. Vlhkostní profil u hygroskopického zasolení
Obr. 27 str. Vlhkostní profil vzlínající základové vlhkosti
Obr. 28 str. Vlhkostní profil vzlínající vlhkosti
Obr. 29 str. Vlhkostní profil odstřikující vody
Obr. 30 str. Vlhkostní profil – následek havárie instalace
Obr. 31 str. Vlhkostní profil zatékající dešťové vody
Obr. 32 str. Krystalizace solí na povrchu omítky
Obr. 33 str. Krystalizace solí na povrchu omítky



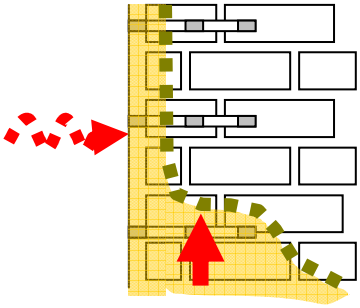
Obr. 25 Vlhkostní profil kondenzační vlhkosti



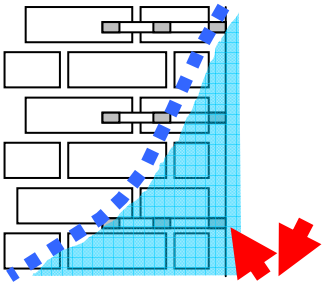
Obr. 26 Vlhkostní profil u hygroskopického zasolení



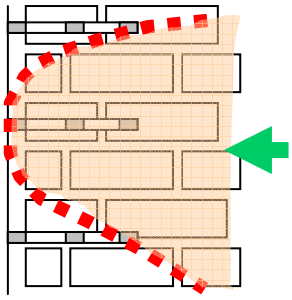
Obr. 27 Vlhkostní profil vzlínající základové vlhkosti



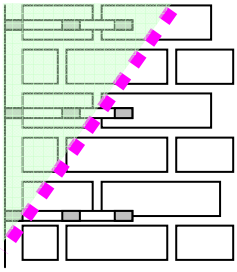
Obr. 28 Vlhkostní profil vzlínající vlhkosti



Obr. 29 Vlhkostní profil odstřikující vody



Obr. 30 Vlhkostní profil – následek havárie instalace



Obr. 31 Vlhkostní profil zatékající dešťové vody

Obr. 32 Krystalizace solí na povrchu omítky

Obr. 33 Krystalizace solí na povrchu omítky

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Odzkoušení účinnosti různých metod odsolování na nástěnnou malbu
Autor práce	Lukáš Hrinda
Obor	Restaurování a konzervace nástěnné malby a sgrafita
Rok obhajoby	2007
Vedoucí práce	Ing. Renata Tišlová
Anotace	Praktická bakalářská práce zaměřená na odzkoušení účinnosti různých metod odsolování na nástěnnou malbu
Klíčová slova	odsolování, metody odsolování nástěnných maleb