

Společnost pro technologie ochrany památek
Národní technické muzeum



Nanomateriály v památkové péči



odborný seminář

17. května 2012
Národní technické muzeum
Kostelní 42, Praha 7

Vážení přátelé, kolegyně a kolegové,

tématem druhého letošního semináře pořádaného společností STOP jsou nanomateriály a nanotechnologie a jejich možnosti využití při restaurování a konzervování památek. Péče o památky je ve velké míře konzervativní, preferuje hlavně prostředky a technologie, jež byly používány po řadu desetiletí a jsou prověřeny dlouhodobou zkušeností. Bylo by ale chybné, kdyby se zcela vyhýbala materiálům a postupům novým, byť původně určeným pro jiné účely. A právě systémy tvořené nebo obsahující velice malé částice, které jsou dnes zahrnovány pod termín nanosystémy, jsou toho vhodným příkladem.

Jejich výzkum se během posledních 10 let velice zintenzivnil; postupně se objevují i komerčně dostupné nanomateriály využívající výsledků tohoto výzkumu. Význam nanomateriálů a nanotechnologií je doložen mimo jiné i Nobelovou cenou za fyziku udělenou v r. 2010 za grafen, což je uhlíkatá struktura tvořená rovinnou sítí jedné vrstvy atomů uhlíku spojených chemickými vazbami, uspořádaných do tvaru šestiúhelníků. Tato forma uhlíku, která se, (na rozdíl např. od grafitu nebo diamantu), v přírodě nevykytuje, vyniká pevností, tvrdostí a elektrickou vodivostí. Jejím „stočením“ do válcového útvaru vznikají uhlíkaté nanotrubičky, „svinutím“ do uzavřeného prostorového kulovitého objektu je možno získat tzv. fulleren. Všechny tyto útvary mají podobně jako grafen mimořádné mechanické, elektrické i optické vlastnosti a přenášejí je i do větších systémů, které je v potřebném množství obsahují.

Příspěvky dnešního semináře se pokusí alespoň v malé míře ukázat možnosti využití některých nanosystémů při čištění, zpevňování a biocidní ochraně památek. Je zřejmé, že cesta k běžnému využívání nanomateriálů a nanotechnologií v památkové péči povede přes řadu laboratorních a ověřovacích kroků, ale z doposud publikovaných informací se zdá, že už jsme vykročili. Budeme rádi, když dnešní seminář k tomuto vykročení přispěje.

Petr Kotlík, předseda společnosti STOP

Seminář byl zorganizován za podpory Ministerstva kultury České republiky

Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči

Petr Kotlík, Ústav chemické technologie restaurování památek VŠCHT Praha

Termíny nanotechnologie, nanomateriály, nanosystémy apod. jsou dnes velice frekventované v odborných i populárních textech. S trochou nadsázky lze říci, že žadatelé o tuzemské i zahraniční projekty, výzkumné i aplikační, chtějí-li být úspěšní, se nemohou bez jejich uvedení v názvu obejít. Nabízí se otázka, zda jde o módní záležitost nebo o seriózní přírodovědnou a technologickou oblast výzkumných a aplikačních prací. Podobný osud jako nano- mají i přípony bio- nebo eko-

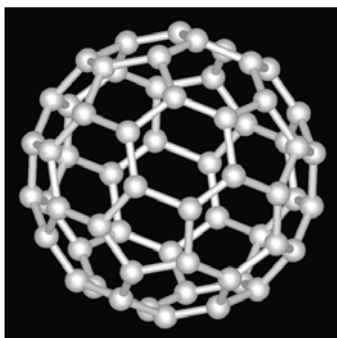
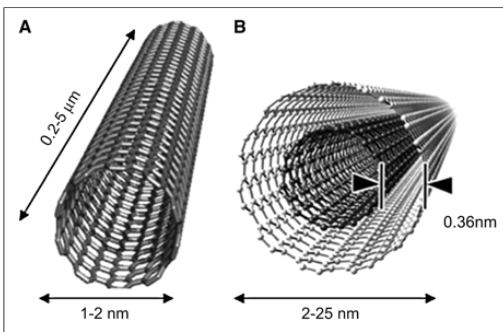
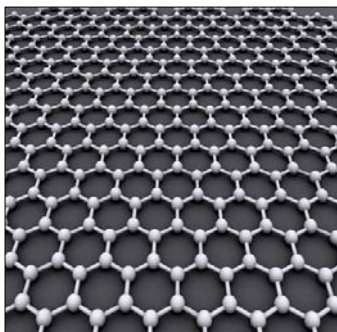
Jak už to bývá, pravda je někde uprostřed. Časté užívání předpony nano- je důsledkem snahy novin, televizních zpravodajství apod. po určité senzaci, po něčem novém, dosud neznámém. Plyne však také ze vzrůstající pozornosti výzkumných pracovišť i obchodních organizací hledat nové materiály a technologie mimo jiné právě v této skupině látek a zároveň hledat i jejich uplatnění v různých sférách života.

Neexistuje žádná jednotná definice nanomateriálů, jediným jejich společným znakem je, že částice (pevné nebo kapalné), které obsahují, nebo které je tvoří, mají minimálně jeden rozměr ležící v rozsahu 1–100 nm (1 nm = 10^{-9} m neboli 0,000000001 m). Pro ilustraci, rozměry molekuly vody jsou řádově 0,1 nm, rozměry virů kolem 100 nm a rozměry bakterií kolem 1000 nm. I v přírodě samozřejmě existují částice vyhovující uvedené definici. To, co je dnes nového, je studium vlastností takovýchto systémů (které mohou být výrazně odlišné od systémů stejného složení, avšak s částicemi většími) a jejich cílená příprava či výroba (nanotechnologie). Koloidní chemie, která se zabývá chováním tzv. koloidních systémů, do nichž nanosystémy můžeme řadit, se však vyučuje na univerzitách již od počátku 20. století. Koloidní částice zlata se používaly pro barvení skla už od poloviny 15. století, švýcarský lékař a chemik von Hohenheim používal zlaté nanočástice (koloidní částice) v léčbě již v 16. století. [1] Znáмым příkladem nanomateriálu jsou saze, vyráběné více jak 100 let nedokonalým spalováním organických látek bohatých na uhlík. Jsou to částice amorfního uhlíku o velikosti 10–500 nm. [2] Obdobných příkladů můžeme najít určitě více.

Nanočástice mohou být tvořeny kovy i nekovovými látkami (např. keramickými), organickými i anorganickými látkami, mohou být tuhé i kapalné atd., obvykle mají rovněž určité charakteristické prostorové uspořádání. Mohou to být sférické částice (tuhé i kapalné), označované jako trojrozměrné (3D – viz obr. 1c), mohou mít tvar drátků, vláken či trubiček (dvojrozměrné, 2D – viz obr. 1 b) a mohou tvořit i vrstvy nebo povlaky s uvedeným rozměrem (jednorozměrné, 1D – viz obr. 1 a).

Další typickou vlastností nanočástic je mimořádná velikost povrchu v poměru k objemu v porovnání s částicemi o větších rozměrech. To výrazně usnadňuje všechny

děje, kde povrch hraje důležitou roli (chemické reakce, některé fyzikální děje jako je absorpce apod.).



a | b *Obr. 1 Prostorové uspořádání nanočástic*
c |

- a – příklad rovinné (jednorozměrné) uhlíkové nano-
vrstvy*
- b – příklad uhlíkové nanotrubičky – dvojrozměrná
struktura*
- c – příklad sférické uhlíkové nanočástice (fullereny)*

Příprava nanosystémů může probíhat směrem „od shora dolů“, tedy postupným zmenšováním částic mletím, protahováním, válcováním, řezáním, mícháním, zvlákňováním apod. nebo naopak „zdola nahoru“ – tedy od menších stavebních prvků k větším, např. samouspořádávající se krystalizací, usazováním z odpařující se plynné nebo kapalně fáze (v případě povlaků), spalováním, litografickými technikami (obdoba tištěných spojů) apod. Samozřejmě ve většině případů se jedná o speciální techniky, které mnohdy pouze principem připomínají obecně známé a používané postupy.

Díky často mimořádným vlastnostem, jež u materiálu obdobného složení, ale s částicemi či vrstvami větších rozměrů nenalzáme, nacházejí nanosystémy uplatnění v řadě odlišných oborů a prostředí – v medicíně, v elektronice, potravinářství a kosmetice, v textilním průmyslu a samozřejmě tam, kde hledáme mimořádné mechanické vlastnosti nebo výjimečné vlastnosti povrchu – ve strojírenství a stavebnictví i při výrobě prostředků pro povrchové úpravy materiálů (samočisticí nebo vodoodpudivé nátěry apod.) atd.

V medicíně se nabízí např. použití hodných magnetických nanočástic železa pro cílenou likvidaci tumorů (využívá se při tom jejich mimořádných absorpčních schopností),

stejně jako v kosmetice se zde využívá antibakteriálních vlastností nanočástic stříbra, speciální gely na rány pomáhají likvidovat bakterie v poraněných a popálených místech. V elektronice mohou nanomateriály sloužit jako vysokokapacitní záznamová média (nosiče dat s velmi vysokou hustotou záznamu), jako fotomateriály nebo fotočlánky s dlouhou životností, ve strojírenství se hledá možnost jejich uplatnění např. při konstrukci superpevných materiálů se supertvrdým povrchem, s nízkým třením apod., ve stavebnictví pro výrobu izolačních materiálů nové generace, samočisticích fasádních nátěrů, nanovláknenné vrstvy mohou sloužit pro filtraci kapalin a plynů, jako sorbety nebo materiály pro tlumení hluku.

Mimofádné vlastnosti nanosystémů dávají rovněž naději (v některých případech i zcela reálnou), že jejich užitečnost bude možno využívat i při restaurování či konzervování objektů kulturního dědictví.

Dosud bylo zkoumáno použití nanomateriálů a technologií v několika základních oblastech péče o památky.

Některé kovy – především stříbro, měď a několik dalších vykazují biocidní účinky na bakterie, řasy a další živé organismy. Tato znalost není nová, ale teprve systémy obsahující částice kovů velikosti „nano“ dávají reálné možnosti přípravy a užití biocidů na této bázi. Koloidní systémy stříbra jsou celkem běžně používány v kosmetice i pro biocidní úpravu textilu, proto se nabízí i jejich využití jako akutní či preventivní biocidní ochrana kamene, dřeva, textilu, papíru apod. Výhodou uvedených systémů v porovnání s dosud používanými je jejich šetrnost k ošetřovanému materiálu, ke zdraví pracovníků i k životnímu prostředí. Pro možné rozšíření uvedených biocidů při ochraně památek je třeba ověřit jejich případný vliv na ošetřovaný povrch a jejich životnost na povrchu ošetřených materiálů ve vnějších podmínkách. Existují komerčně dostupné prostředky obsahující nanočástice stříbra určené pro ochranu kamene, skla apod. Zkušenosti s nimi jsou však zatím pouze velmi krátkodobé a mimo oblast památkové péče.

Dalším typem nanosystémů s perspektivou užití v památkové péči jsou disperze hydroxidů nebo uhličitánů. V prvním případě dokonce existují již i komerční produkty (německé a italské provenience) – nanodisperze hydroxidu vápenatého v alkoholech, které mohou pomoci tam, kde je třeba do materiálu památky vpravit látku, jež postupně přejde na uhličitán. Oba uvedené typy se liší způsobem výroby i některými základními vlastnostmi, německý produkt byl podroben širšímu ověřování na více pracovištích, včetně České republiky. Dosud používaná vápenná voda je známá velmi malým obsahem aktivní složky (rozpuštěnost hydroxidu vápenatého ve vodě je cca 1,6 g v 1 litru při 20 °C [3]), a tedy potřebou mnohonásobně opakované aplikace. Naproti tomu komerčně dostupné nanodisperze v alkoholu obsahují až 50 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1 litru. Je zřejmé, že „nanovápno“ dává velmi perspektivní možnosti pro zpevňování nástěnných maleb, malt a omítek, ale i některých kamenů. Další variantou tohoto zpevňovacího systému jsou nanodisperze hydroxidů barnatého či hořečnatého, jež jsou v současnosti ve stádiu vývoje technologie přípravy.

Podobnou skupinou nanodisperzí pevných částic jsou disperze uhličitanů (vápenatého, hořečnatého, barnatého atd.). Perspektivně mohou posloužit pro odkyselování papíru a pro preventivní vytváření tzv. alkalické rezervy v papíru. Uplatnění mohou najít i při restaurování pergamenu a obecně historických usní. Malá velikost částic dává naději na dobrou penetrační schopnost pevných částíček uhličitanů do struktury uvedených materiálů.

Do oblasti nanomateriálů patří i práce zabývající se vlivem pevných nanočástic (SiO_2 , bentonitu a některých dalších) na vznik a vlastnosti křemičitých gelů, které mimo jiné slouží jako konsolidanty anorganických materiálů. Podle dosud získaných výsledků se zdá, že by touto cestou mohla být částečně potlačena tendence zmíněných gelů k praskání, která je dlouhodobým problémem konsolidantů tohoto typu. Zároveň se ukazuje, že přítomnost pevných nanočástic ovlivňuje nejen chování výsledného gelu, ale i průběh jeho vzniku, především rychlost, a je třeba výzkumně ověřit i jejich vliv na viskozitu a tedy penetrační vlastnosti. Kombinaci „nanovápná“ s vhodným organokřemičitým konsolidantem doporučuje jako jednu z možností použití i německý výrobce tohoto prostředku. [4]

Nanosystémy s pevnými částicemi dávají rovněž možnost formulovat prostředky, které po aplikaci vykazují velmi silné hydrofobní nebo naopak hydrofilní vlastnosti (podle formulace prostředku). Oba případy mohou být užitečné nejen u soudobých staveb, ale ve vybraných případech i u staveb historických. Těmto otázkám byly věnovány některé příspěvky loňského semináře Hydrofobizace stavebních památek – možnosti a rizika, který pořádala Společnost pro technologie ochrany památek. [5]

A konečně nanodisperze nebo nanoemulze organických rozpouštědel ve vodě nabízejí efektivní a přitom šetrnou možnost odstraňování nežádoucích látek, zatím především některých polymerů, z povrchu materiálů památkových objektů. Řadu prací s touto tematikou publikovali pracovníci italských výzkumných pracovišť. [6-9] Zkoumali možnosti čištění nástěnných maleb od akrylátových kopolymerů (Paraloidu B72) nebo polyvinylacetátu. Ověřovali účinnost různých složení emulzí, způsoby aplikace i vliv na čištěný materiál. Principem je solubilizace organické hmoty (polymeru) účinkem přítomných povrchově aktivních látek do drobných částíček – micel obsahujících organické rozpouštědlo, kterého může být ve vodné čisticí emulzi méně než 25 %. Ukazuje se, že nejen složení, ale i způsob aplikace emulze bude velmi důležitý a že s největší pravděpodobností nebude možno najít jeden univerzální čisticí systém, ale že bude třeba pro jednotlivé konkrétní případy formulovat individuální složení i způsob aplikace.

Zdravotní rizika nanosystémů

Vedle hledání nových nanosystémů a možností jejich využití však je třeba se zabývat i případnými zdravotními riziky jejich rozšíření v praxi. Vlastnosti těchto systémů závisejí na jejich chemickém složení, ale také na velikosti a tvaru přítomných nanočástic, na uspořádání případně další modifikaci jejich povrchu apod. Je známo, že v porovnání

s částicemi, majícími obvyklou velikost (tedy větší než 100 nm), jsou určité nanočástice snadněji inhalovány a mohou způsobovat poškození dýchacího systému. Některé studie uvádějí, že částice ve tvaru „nanotrubic“ mohou vykazovat obdobné toxikologické vlastnosti jako azbest – způsobovat rakovinu plic.

Zdá se, že některé částice mohou mít schopnost pronikat z plic do krevního oběhu a následně do jednotlivých orgánů. Ačkoliv není zcela jisté, co se stane, jestliže se nanočástice do těla dostanou, víme jistě, že částice „normální“ velikosti se v krevním oběhu nenacházejí. Zdá se, že expozice nanočásticemi např. přes kůži nebo inhalací, není nevýznamná, především při dlouhodobé expozici. Rozměry některých nanočástic jsou dostatečně malé k tomu, aby mohly pronikat do buněk (a poškodit je).

Nanomateriály mohou představovat i potenciální ohrožení životního prostředí. Mnohé z těchto látek mohou v životním prostředí zůstat i dosti dlouho po tom, co produkt ztratí své užité vlastnosti. Jejich případné hromadění může mít negativní vliv na některé složky životního prostředí. Nanomateriály neškodné pro člověka mohou poškodit některé složky citlivé ekologické rovnováhy. Např. použití nanočástic stříbra jako antimikrobiální ochrany může poškodit nejen „škodlivé“, ale i některé užitečné mikroby v biosféře a tak ovlivnit organismy na vyšší úrovni.

V současné době existuje jen velmi malé množství informací o nanomateriálech a nanoproduktech (i komerčně prodávaných) a není přesně zřejmé, zda některé nemohou působit přímé anebo nepřímé ohrožení života nebo životního prostředí. Při vývoji „nanoproduktů“ by vedle hledání a zjišťování jejich vlastností a možností uplatnění v různých oblastech měla být věnována pozornost i možným rizikům spojeným s jejich aplikací. Příslušné zdravotní instituce by měly zároveň pracovat na systému kontroly nanosystémů, nanomateriálů, případně produktů obsahujících nanočástice, umožňujících posoudit jejich potenciální nebezpečí pro zdraví lidí i životní prostředí. [1]

Intenzivní zájem odborné veřejnosti o možnosti využití nanomateriálů a nanotechnologií v péči o objekty kulturního dědictví dokládají i domácí i zahraniční výzkumné projekty finančně podporované z národních i evropských zdrojů. Jedním z nich je projekt Stonecore, financovaný v letech 2009–2011 z prostředků 7. rámcového programu EU. Mezi cíli tohoto projektu byl vývoj způsobů přípravy nanomateriálů pro obnovu staveb a studium možností odstraňování mikroorganismů pomocí vhodných nanosystémů. Projektu se účastnila i dvě pracoviště z České republiky – Fakulta restaurování Univerzity Pardubice a Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v.v.i.

Dalším zahraničním projektem podporovaným z prostředků EU (opět 7. rámcový program), který v letošní roce začíná, je projekt Nanoforart. Do jeho řešení jsou zapojeny z České republiky opět Fakulta restaurování Univerzity Pardubice a dále společnost Gema Art, a.s.

A konečně v rozsáhlém domácím programu NAKI, podporovaném prostředky ministerstva kultury ČR, jsou možnosti využití nanosystémů v památkové péči studovány např. v projektu Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových

objektů a preventivní památkovou péči. Na jeho řešení spolupracují tři výzkumné instituce – Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Ústav teoretické a aplikované mechaniky AV ČR, v. v. i. a Vysoká škola chemicko technologická v Praze. Některé výsledky z projektů Stonecore a NAKI jsou prezentovány na tomto semináři.

Literatura

1. <http://nanosystemy.upol.cz/upload/1/cernik.pdf> (3. 5. 2012)
2. http://nanotechnologie.vsb.cz/Historie/nano_historie.pdf (3. 5. 2012)
3. Kotlík P., a kol.: Stavební materiály historických objektů, VŠCHT Praha, 1999.
4. Prospektový materiál firmy IBZ Freiberg, SRN.
5. Sborník semináře Hydrofobizace stavebních památek – možnosti a rizika, STOP, Praha 2011.
6. Carretti E., Dei L., Baglioni P.: Solubilization of Acrylic and Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation. *Langmuir*, **19**, 7867–7872 (2003).
7. Grassi S., Favaro M., Tomasin P., Dei L.: Nanocontainer aqueous systems for removing polymeric materials from marble surfaces: A new and promising tool in cultural heritage conservation. *Journal of Cultural Heritage*, **10**, 347–355 (2009).
8. Carretti E., Bonini M., Dei L., Berrie B., Angelova L., Baglioni P., Weiss R.: New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond. *Accounts of Chemical Research*, **43**, No. 6 751–760 (2010).
9. Giorgi R., Baglioni M., Berti D., Baglioni P.: New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, **43**, No. 6, 695–704 (2010).

Micelární roztoky a mikroemulze pro čištění historických materiálů

Jiří Rathouský, Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v.v.i., AV ČR

Úvod

Odstraňování nežádoucího materiálu z povrchu historických artefaktů je jednou z nejdůležitějších a současně nejchoulostivějších operací při restaurování kulturního dědictví. Obecný termín „nežádoucí materiál“ označuje celou skupinu látek, které se nacházejí na povrchu uměleckých děl v důsledku přirozeného stárnutí a vlivu okolního prostředí, mimořádných událostí, jako jsou povodně a jiné živelné pohromy, chybných nebo dožilých restaurátorských zásahů nebo dokonce i v důsledku úmyslu umělce, jako jsou politury, které s časem degradují a tmavnou a je třeba je periodicky obnovovat. Přes zdánlivou jednoduchost je čištění velmi náročným úkolem pro restaurátory i vědce a technology. Z chemického hlediska čištění spočívá v hledání způsobu, jak odstranit specifický materiál pomocí solubilizace, botnání či hydrolyzy, aniž by byly ovlivněny ostatní materiály artefaktu. Tato operace musí být řízená a selektivní. Při čištění uměleckých děl se setkáváme s téměř všemi druhy materiálů, jako jsou vysychavé oleje, konkréce anorganických solí, černé krusty či syntetické polymery, ale vždy usilujeme o účinnější a selektivnější čisticí prostředky.

V minulosti bylo hledání účinných čisticích prostředků založeno na metodě pokusu a omylu. Dostupnost širokého výběru čistě organických rozpouštědel otevřela nové perspektivy pro čištění. V současné době však většina organických rozpouštědel již není první volbou, což je způsobeno jejich neselektivitou, toxicitou a problémy s likvidací a recyklováním.

Tradiční čisticí metody, založené na čisticím účinku vína, octu, citronové šťávy, roztoků potaše, plátků brambor, cibule, česneku a i fyziologických tekutin (moč, žluč, žaludeční šťávy, krev nebo sliny), využívaly v podstatě téměř všechny třídy látek a principy působení, na nichž jsou založeny moderní postupy, i když funkce jednotlivých složek nebyla známa.

Zvláště zajímavé jsou zmíněné fyziologické tekutiny, protože obsahují povrchově aktivní látky. Mýdla vyrobená z rostlinných olejů a živočišných tuků jsou známa od starověku. V minulém století však došlo k ohromnému rozšíření ve využívání těchto látek v kosmetice a detergentech, včetně experimentálního a teoretického výzkumu zaměřenému na pochopení souvislosti mezi fázovým chováním a mikrostrukturou, což otevřelo nové možnosti v různých oborech.

Na základě porozumění zmíněným tradičním postupům v kombinaci s dostupností nových povrchově aktivních látek se podařilo vytvořit nové typy čisticích směsí, které ve své účinnosti překonávají organická rozpouštědla a jsou současně šetrná k životnímu prostředí. Zásadní význam při tomto vývoji mají znalosti o struktuře a dynamickém

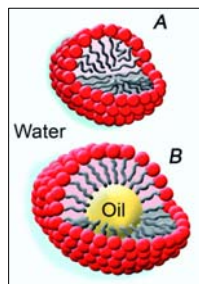
chování binárních nebo ternárních systémů složených z vody, surfaktantů a dalších aditiv, které mají charakteristické rozměry v řádu nanometrů, a porozumění interakčním mechanismům s materiály, které mají být odstraněny z povrchů. Formulace nových čisticích směsí je tak podmíněna spoluprací řady oborů, jako jsou fyzikálně-chemické (koloidní chemie, nanověda, věda o površích) a restaurátorské disciplíny.

V tomto příspěvku bude nejprve vysvětlen princip detergentce pomocí micel a mikroemulzí. Dále budou v přehledu uvedeny úspěšné aplikace čisticích směsí na bázi micel a mikroemulzí a budou představeny čisticí směsi vyvinuté v Centru pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií.

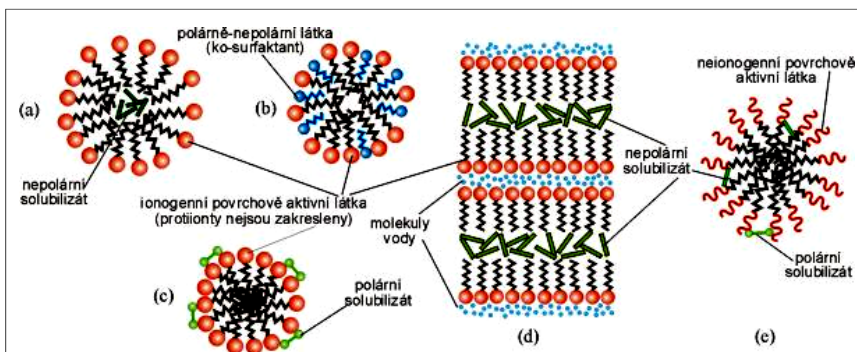
Princip detergentce

Micely jsou samospořádané agregáty amfifilních molekul ve spojitě fázi (obvykle voda), viz obr. 1 A. Amfifilní molekula se skládá z části hydrofilní, představované polární skupinou, a z části hydrofobní – např. uhlovodíkového řetězce, což způsobuje, že tyto látky jsou ve vodě nerozpustné, ale afinita jejich polárních skupin k povrchu vodné fáze umožňuje tvorbu povrchových filmů, nebo se při vyšších koncentracích vytvářejí asociativní micely.

Mikroemulze jsou systémy skládající se z vody, oleje a amfifilní látky, které jsou jediným opticky isotropním a termodynamicky stabilním kapalným roztokem. Mikroemulze s vodou jako spojitou fází vytváří tedy nanokapičky stabilizované adsorpcí povrchové aktivních látek na mezifázovém rozhraní, viz obr. 1 B. Jak micelární roztoky tak mikroemulze jsou termodynamicky stabilní a mohou obsahovat až 90 % hm. vodné spojitě fáze, což zaručuje velmi nízký dopad na životní prostředí.



Obr. 1 Micela (A), mikroemulze (B) [1]



Obr. 2 Přímá solubilizace (a) nepolárních látek, (b) polárně-nepolárních látek, (c) polárních látek v malých ionogenních micelách, (d) nepolárních látek v McBainových micelách, (e) nepolárních a polárních látek v neionogenních micelách [2]

Micely a mikroemulze mají schopnost solubilizovat polární i nepolární látky. [2] Tato schopnost má zásadní význam pro využití těchto agregátů při čištění povrchů.

V obr. 2 je schématicky znázorněna solubilizace polárních i nepolárních látek v micelárních strukturách (a–c, d sférické, e dvojrstvy). Schématicky znázorněné micely jsou tvořeny molekulami povrchově aktivních látek, případně obsahují i kosurfaktant (b). V jádře micel je solubilizován nepolární solubilizát, v povrchové vrstvě micel polární solubilizát.

V čistících systémech je však funkce micel či mikroemulzí složitější, nejedná se o prostou solubilizaci. Fungují jako nanokontejnery rozpouštědel, které mají schopnost transportovat rozpouštědla, která mají specifické interakce s polymerem, a tím dosáhnout jeho úplného odstranění z povrchu a z porézní struktury uměleckého díla. [4] Pokud jsou tato rozpouštědla částečně rozpustná ve vodě, dochází k jejich rozdělení mezi vodnou a micelární fázi. Nanokontejnerové soustavy jsou nejlepší dosažitelné systémy, aby byla maximálně vyloučena penetrace a difuze odstraňovaných polymerních materiálů do porézní struktury čistěného artefaktu. Detergenční kapacita závisí hlavně na velmi velkém ploše povrchu micel a nanokapiček, která je využitelná pro interakci s polymerní vrstvou. Vodný systém snižuje penetraci do porézní matrice artefaktu, která nastává při použití organických rozpouštědel, kdy může dojít k opětovnému vnášení polymeru do hmoty artefaktu. Také snižuje toxicitu prostředků a má celkově lepší účinnost než čistá organická rozpouštědla.

Pro nejsložitější čistící systém, tzv. EAPC, který se skládá z laurylsulfátu sodného (ionogenní surfaktant), 1-pentanolu (kosurfaktant), propylenkarbonátu, ethylacetátu (specifická rozpouštědla částečně rozpustná ve vodě) a vody byl navržen následující mechanismus. [2] Interakce EAPC s polymerem probíhá postupně ve třech fázích:

1. Specifická rozpouštědla rozpuštěná ve spojitě vodné fázi v rovnováze s dispergovanými kapičkami stabilizovanými filmem surfaktantu/kosurfaktantu rychle interagují s polymerním povlakem.
2. Nastává řada dynamických výměn, kdy rozpouštědla migrují z vodné fáze k polymeru, z nanokapiček (které fungují jako dynamické nanokontejnery) do vodné fáze a z nanokapiček k polymeru.
3. Polymerní film si „vybírá“ optimální složení, které vede k botnání a k oddělení od substrátu, jenž se tím vyčistí. Nanokapičky se zmenšují a reorganizují svou strukturu, protože došlo ke ztrátě rozpouštědel.

Role nanokapiček v tomto mechanismu je zásadní, I když se na první pohled nezdá, že by hrály přímou roli v čistícím procesu. Umožňují, aby správné množství organických rozpouštědel bylo dispergováno ve vodě a tak bylo dostupné pro odstraňovaný polymer. Směs rozpouštědel absorbovaná polymerem pro proces botnání je „vybírána“ samotným polymerem podle jeho fyzikálně-chemických vlastností. Proto by čistící systém měl být schopen dodat polymeru optimální směs rozpouštědel, aby byl čistící proces účinný.

Známé aplikace

Historicky první aplikace konceptu micelárních roztoků a mikroemulzí (tzv. „soft matter“) pro čištění povrchů historických materiálů se uskutečnila ve Florencii koncem 80. let při restaurování renesančních děl Masaccia, Masolina a Lippiho v Brancacciho kapli. Jednalo se o voskové skvrny ze svíček. Odstranění tohoto hydrofobního materiálu z hydrofilních fresek vyžadovalo vodný čistící systém, který by byl schopen rozpustit nepolární vosk, aniž by ho vnášel do porézní matrice fresky. S úspěchem byly použity mikroemulze, které se skládaly z nanokapiček dodekanu (olej), stabilizovaných ve vodě dodecylsulfátem amonným (surfaktant) a 1-pentanolem (kosurfaktant). Mikroemulze oleje ve vodě zajišťovaly nízkou agresivitu vůči původním složkám malované vrstvy díky přítomnosti vody jako disperzního media. Pomocí mikroemulzí se rozpouštědlo nemísitelné s vodou dostalo do přímého kontaktu s hydrofilním povrchem malby na zdi. Vosk byl rozpuštěn dodekanem a byl absorbován uvnitř kapiček mikroemulzí, takže nedošlo k jeho penetraci do stěny, jak by nastalo při použití pouze organického rozpouštědla.

Od té doby bylo použito několik dalších micelárních a mikroemulzních systémů založených na povrchově aktivních látkách. Literatura uvádí úspěšné aplikace v Capella Guasconi v kostele San Francesco v Arezzo, v katedrále v Conegliano, v Santa Maria della Scala v Sieně a v kostele San Salvador v Benátkách, dále v Mayapanu a Cholula v Mexiku a tzv. Domě Panny Marie v Nazarethu.

Koncem 90. let byly vyvinuty dvě směsi, které se osvědčily při odstraňování akrylátových povlaků z nástěnných maleb v Capella Guasconi v kostele San Francesco v Arezzo. [2] Oba systémy obsahovaly mikroemulze xyleny stabilizované buď neionogenním surfaktantem a 1,2-propandiolem (kosurfaktant) nebo ionogenním laurylsulfátem sodným (jiné pojmenování dodecylsulfát, SDS) a 1-pentanolem. Účinnost byla dále zvýšena přidáním pětisložkového nitroředidla, čili se nakonec jednalo o devítisložkový systém.

Pro odstraňování polyvinylacetátové vrstvy na malbách v katedrále v Conegliano se tento systém ukázal nedostatečně účinným. [2] Důvodem je, že p-xylen není vhodným rozpouštědlem pro vinylové polymery. Proto bylo použito polámější rozpouštědlo – propylenkarbonát. Testy ukázaly, že vodný micelární roztok laurylsulfátu sodného, 1-pentanolu a propylenkarbonátu účinně odstranil akrylátové polymery v Conegliano i z nástěnných maleb v Santa Maria della Scala v Sieně.

Na začátku 17. století byly fresky Lorenza di Pietro (zv. il Vecchiatta) z 15. století ve staré sakristii špitálu Santa Maria della Scala v Sieně pokryty velmi tlustou vrstvou hašeného vápna (scialbo) a byly objeveny teprve v 1930, kdy byly provedeny první restaurátorské zásahy. [3] V 60. letech 20. století byly všechny stěny pokryty akrylátovou pryskyřicí, která měla sloužit jako fixativ a ochrana. Stárnutí polymerního materiálu vedlo ke třem negativním jevům: drastické změně polychromie povrchu, značnému snížení paropropustnosti a výraznému ztvrdnutí zbytků scialba v důsledku penetrace polymeru. Degradace polymeru také vedla ke ztrátě jeho rozpustnosti. Úkolem byla extrakce degradovaného polymeru z povrchu a selektivní odstranění reziduí scialba.

Experimentální výsledky ukázaly, že micelární roztok obsahující laurylsulfát a propylenkarbonát (příp. 1-pentanol) byly účinné v solubilizaci a odstranění akrylátových pryskyřic z plochy nástěnných maleb více než 100 m². [3]

Mimořádně významná a současně náročná je konzervace mexického kulturní dědictví, které zahrnuje nástěnné malby od předkolumbovské po moderní dobu a je základním zdrojem ikonografických a historických informací o aztécké a mayské civilizaci. [5,6] Specifické podmínky subtropického klimatu vedly k revizi obecných principů restaurátorské metodologie. Restaurátorské práce začaly v 60. letech pod zásadním vlivem evropských restaurátorských škol a pro restaurování předkolumbovských uměleckých děl byly tak importovány z Evropy restaurátorské metody a prostředky. Avšak velmi odlišné klimatické podmínky Mexika, zvláště velmi vysoká vlhkost, nutily mexické restaurátory hledat odlišné postupy. Např. mexičtí restaurátoři zjistili daleko dříve než jejich evropští kolegové, že konsolidace maleb a kamene akrylátovými nebo vinylovými polymery (např. Paraloid B72, Mowilith DM5, Primal AC33) může vést v mexickém klimatu k vážnému poškození uměleckých děl. Na archeologických místech Palenque, Cacaxtla a Kohunlich, kde byly použity mnohé polymery jako fixativa, bylo pozorováno odlupování a šupinkování povrchů a zrychlení chemických reakcí, které se podílejí na degradaci.

Pro odstraňování Mowilithu, který je kopolymerem vinylacetátu a n-butylakrylátu, byl vyvinut tzv. EAPC systém, který je ještě složitější než systém použitý v Conegliano. Obsahuje kromě laurylsulfátu sodného, propylenkarbonát a 1-pentanolu také ethylacetát, tedy dvě různé látky, které jsou částečně rozpustné v disperzní a ve spojitě fázi (tj. ve vodě) – propylenkarbonát (20 % hm. rozpustnost ve vodě) a ethylacetát (8 % hm. rozpustnost ve vodě). Tento systém byl označen pro jednoduchost jako mikroemulze. Byl úspěšně použit pro odstranění vinylakrylátových kopolymerů z nástěnných maleb v Mayapan, pro odstranění akrylátových vrstev v Cholula a silikonových pryskyřic z nástěnných ozdob v Nazarethu (tzv. Dům Panny Marie). [2]

Čistící směsi vyvinuté v Centru pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií

Z výše uvedeného přehledu publikovaných úspěšných aplikací vyplývá, že první použití micelárních roztoků a mikroemulzí pro odstraňování vosku z povrchu nástěnných maleb v Brancacciho kapli proces probíhalo v podstatě podle pravidel klasické detergence. Přítomnost dodekanu (rozpouštědlo) zvyšovala solubilizaci hydrofobního materiálu dispergovaného do micel.

Pro odstraňování vysokomolekulárních látek, jako jsou zmíněné akrylátové či vinylové polymery, případně jiná organická znečištění tento model nelze uplatnit. Návrh účinných formulací šitých na míru pro odstraňování těchto látek vyžaduje hluboké pochopení solubilizačních mechanismů, které jsou díky přítomnosti dalších organických rozpouštědel částečně rozpustných ve vodě složitější než tradiční detergence.

Koncepce přípravy čisticích směsí v Centru pro inovace je založena na kombinaci dvou funkcí, které jsou realizovány dvěma složkami:

- základní micelární roztok (mikroemulze) neionogenních surfaktantů s přídavkem kosurfaktantů, který zůstává v podstatě stejný pro různé cílové látky (tj. látky, které mají být odstraněny z povrchu),
- specifická rozpouštědla, která jsou naopak volena podle příslušné odstraňované látky.

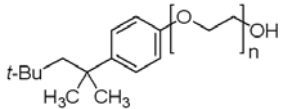
Výhoda tohoto postupu je, že výrazně usnadňuje formulaci různých čisticích směsí, jejich příprava i porozumění mechanismu jejich působení. Případná budoucí produkce ve větším množství bude tak snadnější a ekonomicky výhodnější.

Naše hlavní pozornost se zaměřila na neionogenní surfaktanty, protože mají řadu vynikajících vlastností a mohou být v mnoha případech vhodnější volbou než surfaktanty ionogenní. Jejich hlavní přednosti jsou:

- velmi nízká kritická micelární koncentraci, což umožňuje snížit jejich celkové množství,
- skvělé detergenční vlastnosti,
- velmi dobré emulzifikační schopnosti,
- značná solubilizační kapacita,
- necitlivost k iontové síle roztoku,
- biologická odbouratelnost – tzv. „zelené surfaktanty“ na rozdíl od ekologicky daleko problematictějších surfaktantů ionogenních,
- variabilita – v současné době je dostupné velké množství těchto látek.

V tabulce 1 je uveden přehled testovaných neionogenních surfaktantů a jejich kritické micelární koncentrace, stanovené ze závislosti povrchového napětí vodných roztoků surfaktantů na jejich koncentraci. Základní micelární roztok byl připraven rozpuštěním vybraného neionogenního surfaktantu ve vodě v koncentraci několikrát převyšující kritickou micelární koncentraci a přídavkem kosurfaktantu (např. 1-pentanol). V důsledku solubilizace pentanolu v jádře micel dochází ke značnému růstu jejich velikosti a pravděpodobně i ke změně tvaru.

Tabulka 1 Přehled neionogenních surfaktantů a jejich kritické micelární koncentrace

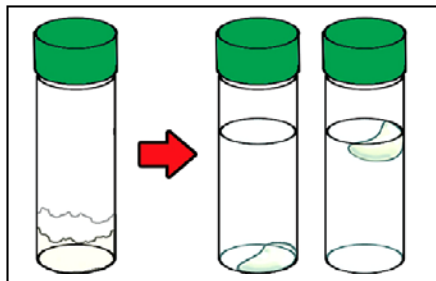
Surfaktant	Chemický vzorec	M [g/mol]	cmc [g/l]
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	288	2.336
P123	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	5750	0.3
F108	$EO_{133}PO_{50}EO_{133}$	14800	45.0
F127	$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	12600	7.0
Brij 58P	$C_{16}H_{33}EO_{20}$	1124	0.086
Triton X114		537	0.09

EO = ethylenoxid, PO = propylenoxid, M = molekulová hmotnost, cmc = kritická micelární koncentrace

Podle odstraňované látky byla vybrána specifická rozpouštědla, která ji dokáží účinně rozpustit a jsou kompatibilní s ostatními složkami čisticí směsi.

Pro testování schopnosti čisticích směsí vyvolat botnání a rozrušení vrstev polymerů, jejich oddělení od povrchu a solubilizaci v organické vrstvě byla upravena publikovaná

metoda, viz obr. 3. [6]. 5 % roztok polymeru ve vhodném rozpouštědle byl vnesen do vialky tak, aby celkové množství polymeru bylo 35 mg. Po odpaření rozpouštědla byl přidán čisticí roztok v poměru 1 ml / 7 mg polymeru. V některých případech bylo voleno i vyšší množství odstraňované látky. Během několika hodin došlo k oddělení organické fáze. Účinnost čištění byla sledována vizuálně a identifikací odstraňované látky solubilizované v organické vrstvě pomocí ATR-FTIR.



Obr. 3 Testovací metoda podle [6]

Na základě restaurátorských potřeb a možností této čisticí metody byla vybrána řada cílových molekul. Dosud se pozornost zaměřila na Paraloid B72 (kopolymer methylakrylátu a ethylmethakrylátu), damaru (terpenoidní pryskyřice) a lněný olej (triglycerid nenasycených mastných kyselin).

Rozsáhlá optimalizační studie zahrnuje vyjasnění role jednotlivých komponent a vedla k optimální směsi pro solubilizaci a odstranění Paraloidu B72. Tato směs se skládá z triblokového kopolymeru Pluronic P123, 1-pentanolu, ethylacetátu (specifické rozpouštědlo) a vody. Optimalizovaná čisticí směs je výrazně účinnější než složitější směs EAPC vyvinutá pro čištění mexických nástěnných maleb (viz výše).

Co se týče solubilizace lněného oleje optimální směs obsahuje kromě základního micelárního roztoku také kvarterní bázi jako tetraethylamonium hydroxid. Pro Damaru je specifickým rozpouštědlem chlorovaný uhlovodík, jako např. dichlórethylen nebo dichlórethan.

Závěr

Z rozboru publikovaných údajů a provedených experimentů vyplývá, že čisticí směsi založené na micelárních roztocích vhodných povrchově aktivních látek s přidavkem kosurfaktantů a specifických rozpouštědel dokáží velmi účinně odstranit vrstvy několika vybraných látek důležitých z hlediska restaurátorské praxe. Systémy založené na neionogenních surfaktantech jsou v laboratorních testech účinnější než publikované prostředky obsahující surfaktant ionogenní. Postupně jsou vyvíjeny čisticí směsi zaměřené i na další látky.

V současné době bylo zahájeno i testování těchto čisticích směsí při odstraňování polymerních látek nanesených na reálných substrátech, jako jsou vápence, pískovce či textilie.

Literatura

1. Baglioni M., Giorgi R., Berti D., Baglioni P.: *Nanoscale*, 4, 42–53 (2012).
2. Bartovská L., Šišková M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii, *www.elektronický slovník*, verze 1.0, 2005, http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
3. Grassi S., Carretti E., Pecorelli P., Lacopini F., Baglioni P., Dei L.: *Journal of Cultural Heritage*, 8, 119–125 (2007).
4. Grassi S., Favaro M., Tomasin P., Dei L.: *Journal of Cultural Heritage* 10, 347–355 (2009).
5. Baglioni P., Giorgi R., Dei L.: *Comptes Rendus Chimie*, 12, 61–69 (2009).
6. Giorgi R., Baglioni M., Berti D., Baglioni P.: *Accounts of Chemical Research*, 43, 695–704 (2010).

*Publikovaný výzkum byl proveden v rámci projektu NAKI č. DF11P01OVV012
Ministerstva kultury České republiky*

Laboratorní použití micelárních roztoků a mikroemulzí při čištění historických materiálů

*Markéta Škrdlantová, Anna Fialová, Klára Drábková, Petr Kotlík,
Ústav chemické technologie restaurování památek VŠCHT Praha*

Jedním z velice důležitých a někdy i rizikových kroků konzervátorského či restaurátorského zásahu je odstraňování nežádoucích látek – korozních produktů, usazených nečistot či dříve použitých konzervačních nebo zpevňujících prostředků z povrchu materiálů památkových objektů. Většinou se jedná o polymerní látky, které není především z porézních materiálů jednoduché odstranit. K jejich rozpuštění či zbotnání se zpravidla používají vhodná organická rozpouštědla nebo jejich směsi, které jsou však často zdraví škodlivé a zároveň zatěžující životní prostředí. Jako výhodnější varianta se ukazuje použití vodných mikroemulzí nebo vodných micelárních roztoků, jejichž základem je disperze organického rozpouštědla případně směsi rozpouštědel v přebytku vody. V těchto disperzních systémech jsou kapičky rozpouštědla nemísitelného nebo jen omezeně mísitelného se spojitou fází (vodou) stabilizované adsorpcí povrchově aktivní látky (PAL, surfaktant) na rozhraní rozpouštědla a vody. Velikost těchto kapiček (micel), která se pohybuje v jednotkách až desítkách nanometrů, příznivě ovlivňuje čistící schopnosti systému. O principech detergence takovýchto systémů je pojednáno v jiném příspěvku tohoto semináře.

Na našem pracovišti byly testovány dva mikroemulzní systémy (označené ME1 a ME2), připravené pracovníky Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR. Byla zkoušena jejich účinnost při odstraňování dvou akrylátových kopolymerů (Paraloid B72, výrobce Rohm&Haas a Veropal UV-40, výrobce Synpo Pardubice). Tyto polymery byly zvoleny jako zástupci často používaných akrylátových polymerů v památkové péči. Pro čištění byly vybrány tři základní podklady (substráty) – sklo jako zástupce neporezních silikátových materiálů, běžný kancelářský papír a viskózoová textilie jako zástupce celulozových, na vodu citlivých hmot.

Složení mikroemulze ME1 vycházelo z publikace [1]: destilovaná voda (disperzní prostředí), dodecylsulfát sodný (anionaktivní povrchově aktivní látka) a rozpouštědla – propylenkarbonát, 1-pentanol a ethylacetát.

Složení druhého typu mikroemulze ME2 bylo vyvinuto na základě předběžných testů s hlavním požadavkem na použití neionogenní povrchově aktivní látky, čímž se měla minimalizovat zátěž životního prostředí použitým prostředkem a zároveň zvýšit účinnost mikroemulze při malém množství PAL. Složení ME2: destilovaná voda, triblokový kopolymer Pluronic P123 (neionogenní PAL) a rozpouštědla 1-pentanol a ethylacetát.

Obecně lze mikroemulzní systémy aplikovat na čištěné povrchy několika způsoby. Nejjednodušší variantou jsou obklady z celulózoové buničiny, kvůli ochraně povrchu předmětu se často aplikují přes japonský papír. Pro omezení odparu rozpouštědla je vhodné zakrýt obklad polyethylenovou nebo hliníkovou fólií. Variantou náročnější

na vybavení je aplikace kontinuálním smáčením povrchu předmětu mikroemulzní systémem. Možné je také využití nanostruktury „vmíchané“ do polymerní sítě, například do hydrofobně modifikované hydroxyethylcelulosity nebo gelu na bázi polyvinylalkoholu. Vysoká viskozita uvedených gelových systémů minimalizuje penetraci čistícího prostředku do porézní matrice čistěného předmětu a určitá jejich transparentnost umožňuje snadnější vizuální kontrolu průběhu čištění. [1–5]

Příprava modelových vzorků

Podložky pro nanesení akrylátových polymerů měly rozměry 28×48 mm. Podložní skla byla odmaštěná, omytá destilovanou vodou a sušená za laboratorní teploty. Papírové a textilní podložky stejných rozměrů nebyly předem upravované.

Na deset vzorků každého podkladu byla skleněnou tyčinkou nanesena tenká vrstva roztoku Paraloidu B72 v toluenu (koncentrace 40 % hm.), rozpouštědlo bylo odpařováno po dobu 14 dní při teplotě 40 °C. Poté byla gravimetricky stanovena hmotnost polymeru na podkladu. Stejným způsobem byly připraveny vzorky potažené filmem Veropalu UV-40, byl použit roztok v methylethylketonu o koncentraci 47 % hm.

Aplikace mikroemulzí pomocí buničiny a švédské utěrky

Vlastní zkoušky odstraňování polymerních filmů z podložek byly v první fázi prováděny pomocí dvou typů obkladů – celulózové buničiny a tzv. švédské utěrky. Obkladový materiál byl po nasycení testovanou mikroemulzí přiložen na čistěný povrch a přikryt polyethylenovou fólií (omezení odparu rozpouštědla). Doba působení obkladů byla na základě předběžných testů byla stanovena na 120 minut. Výsledky získané z těchto testů ukázaly na problémy odstranění celulózových obkladů – na povrchu podložek zůstávaly zbytky jemných vláken. Jako vhodná varianta se ukázalo použití tzv. švédské utěrky jako nosiče mikroemulze. Dále z výsledků vyplynulo, že touto metodou lze velice špatně odstranit polymerní film z textilní podložky. Solubilizovaný polymer proniká snadno do vazby textilie a odtud jej nelze použitým postupem odstranit.

Aplikace mikroemulzí pomocí gelu

Použití gelu, jako nosiče mikroemulze, má několik výhod. Gely snižují penetrační hloubku rozpouštědel do čistěného podkladu a tím je např. zmenšeno riziko poškození barevné vrstvy pod odstraňovaným lakem. Gely také zpomalují vypařování rozpouštědel. Další výhodou je přesnější kontrola místa aplikace mikroemulzního systému. Gely či pasty (i když zpravidla jiného složení) jsou používány pro svoji výhodnost již dnes v některých „klasických“ odstraňovačích starých nátěrů apod.

V naší práci jsme se zabývali vývojem a sledováním vlastností gelu, který by sloužil jako nosič mikroemulzí. Složení gelu vycházelo z údajů uvedených v literatuře [6], jeho základem je směs polyvinylalkoholu a boraxu (tetraboritanu sodného). K 2 hm. % polyvinylalkoholu autoři přidávali 0,4 hm. % tetraboritanu sodného. Pro přípravu gelu jsme

používali komerční Mowiol (výrobce Clariant). Testovali jsme tři typy těchto polymerů, lišící se molekulovou hmotností a stupněm hydrolyzy (viz tab. 1).

Tabulka 1 Základní vlastnosti použitých polyvinylalkoholů

<i>Polymer</i>	<i>Stupeň hydrolyzy [mol %]</i>	<i>Mol. hmotnost [g/mol]</i>
Mowiol 8-88	87,7±1,0	67 000
Mowiol 40-88	87,7±1,0	205 000
Mowiol 4-98	98,4±0,4	27 000

Příprava gelu probíhala rozpuštěním tetraboritanu sodného ve vodě a následným přidáním Mowiolu. Roztok byl po důkladném promíchání zakrytý hliníkovou fólií, aby se omezilo odpařování vody, a za občasných míchání byl ponechán zakrytý čtyři dny, dokud nedošlo k rozpuštění veškerého polyvinylalkoholu. Pro každý typ Mowiolu byla připravena řada vzorků s různým obsahem tetraboritnou sodného a polyvinylalkoholu. U vzniklých gelů byla měřena jejich viskozita pomocí vibračního viskozimetru Helago SV-10. Jako nejvhodnější z testovaných polyvinylalkoholů se ukázal Mowiol 40-88, který měl optimální viskozitu gelu vzhledem k jeho následnému použití. Vzniklý gel je citlivý na hodnotu pH. Proto byla sledována závislost hodnoty pH na vznik a viskozitu gelu. Optimální hodnota pH pro vznik gelu je kolem pH = 8, při nižších hodnotách pH se nepodařilo gel připravit (směs měla nízkou viskozitu). Nad hodnotou pH = 8 je zase viskozita gelu příliš vysoká a se zvyšující se hodnotou pH dále roste.

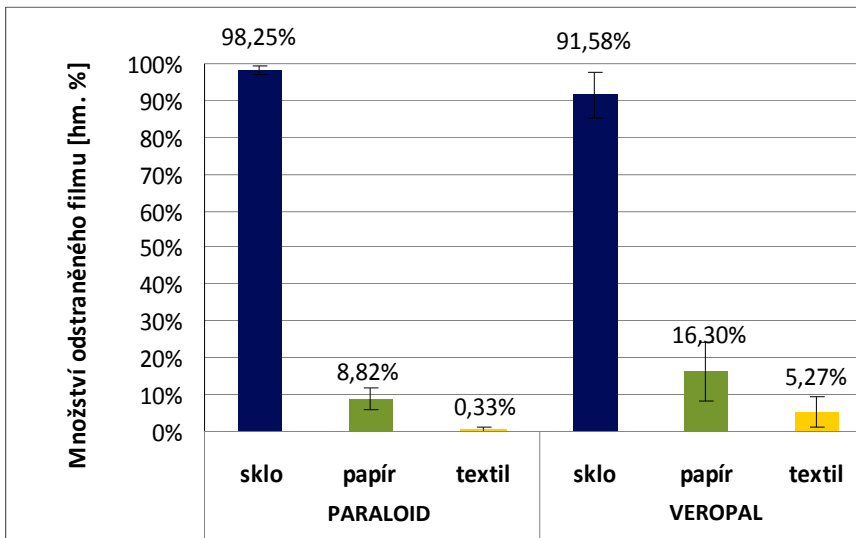
Na základě rozsáhlých předběžných zkoušek byly gely obsahující mikroemulzi ME1 nebo ME2 připraveny smícháním mikroemulze a hotového gelu (obsahujícího 4 hm % Mowiolu 40–88 a 0,4 hm. % tetraboritanu sodného) v poměru 2 : 3.

Na připravené modelové vzorky (viz. výše) byl nanesen gel s mikroemulzí ME1 nebo gel obsahující mikroemulzi ME2. Všechny vzorky byly podobu aplikace gelu přikryté polyethylenovou fólií. Po 120 minutách byl gel ze vzorků odstraněn a jeho zbytky důkladně smyty destilovanou vodou. Podle hmotnostních úbytků suchých modelových vzorků byla stanovena účinnost odstranění polymeru (viz obr. 1, 2). Ze získaných výsledků se jeví jako účinnější pro odstranění testovaných akrylátových kopolymerů mikroemulze ME2, která obsahuje neionogenní PAL. Dále je z výsledků patrné, že podle očekávání je nejlepší účinnost testovaných mikroemulzní při odstraňování polymerů z hladkého povrchu – skla.

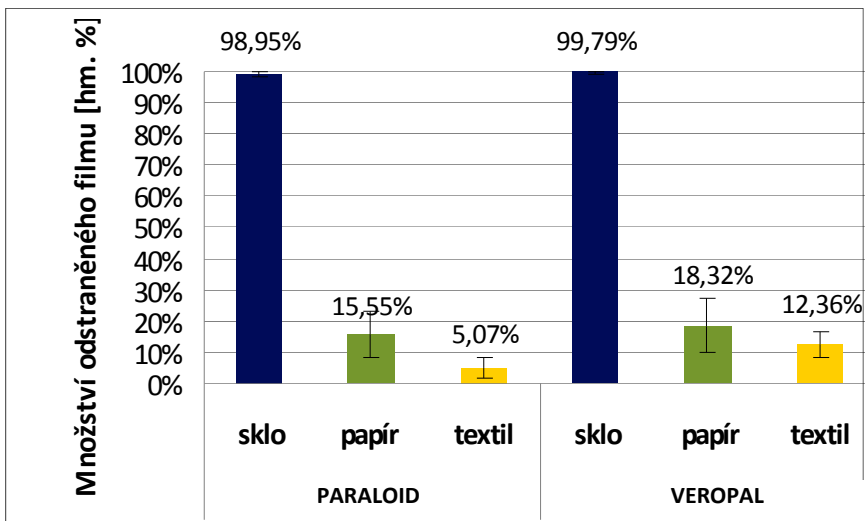
Závěr

Získané výsledky ukazují vhodnost použití gelu na bázi polyvinylalkoholu a tetraboritanu sodného jako nosiče mikroemulzní při odstraňování polymerů z testovaných povrchů. Další laboratorní výzkum bude zaměřen na vytvoření gelu takových vlastností, které by umožňovaly odstranění pouze sloupnutím, nikoliv oplachem vodou, čímž by se zamezilo máčení povrchů. Znamená to připravit gel nejen s vhodnou viskozitou, ale i dostatečnými mechanickými vlastnostmi, které by umožňovaly snímání celé souvislé gelové vrstvy.

Obrazová příloha



Obr. 1 Grafické znázornění hmotnostních úbytků odstraňovaných filmů – mikroemulze ME1



Obr. 2 Grafické znázornění hmotnostních úbytků odstraňovaných filmů – mikroemulze ME2

Literatura

1. Giorgi R., Baglioni M., Berti D., Baglioni P.: New Methodogies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions and hydroxide nanopaticles. Account od Chemical Research, 43, no. 6, 695–704 (2010) .
2. Grassi S., Carretti E., Pecorelli P., Lacopini F., Baglioni P., Dei L.: The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents. Journal of Cultural Heritage, 8, 119–125 (2007).
3. Carretti E., Frantini E., Berti D., Dei L., Baglioni P.: Nanoscience for Art Conservati-on: Oil-in-Water Microemulsions Embedded in a Polymeric Network for the Cleaning of Works of Art. Angewandte Chemie-International Edition, 48, 8966–8969 (2009).
4. Baglioni P., Giorgi R., Dei L.: Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage. Comptes Rendus Chimie, 12, 61–69 (2009).
5. Carretti E., Dei L., Baglioni P.: Solubilization of acrylic and vinyl polymers in nanocontainer solutions. Application of microemulsions and micelles to cultural heritage conservation. *Langmuir*, 19, no. 19, 7867–7872 (2003).
6. Carretti E. et all: New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond. Account of Chemical Research, 43, no. 6, 751–760 (2010).

*Uvedené výsledky byly získány s podporou projektu NAKI č. DF11P01OVV012
Ministerstva kultury České republiky*

Nanovápno pro konsolidaci poréznych materiálů – principy, mechanismy

Jiří Rathouský, Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v.v.i., AV ČR

Úvod

Nanomateriály jsou charakterizovány velikostí menší než 100 nm v jednom nebo více rozměrech. Konvenční granulární materiály se skládají ze zm, jejichž velikosti sahají od mikrometrů až po několik milimetrů.

Pro představu: distribuce velikostí částic hydroxidu vápenatého připraveného heterogenním srážením (tj. hašením) je typicky polymodální. Suchý vápený hydrát připravený přidáním stechiometrického množství vody (tj. hmotnostní poměr oxidu vápenatého k vodě 3,1) tvořené krystaly hydroxidu vápenatého má střední velikost částic kolem 11 mikrometrů s maximy distribuce zhruba u 1, 10 a 30 mikrometrů. Naproti tomu střední velikost částic tradičně hašeného vápna použitím přebytku vody je menší, kolem 7 mikrometrů. U tohoto vápna je podíl největších částic výrazně menší než u suchého hydrátu, zatímco podíl středně velkých částic je výrazně větší. Uvedené velikosti částic ukazují, že oba typy vápen nejsou nanomateriálem a že pro přípravu nanočástic hydroxidu vápenatého bude potřeba použít jiný postup.

Pro konsolidaci se používá vodných roztoků hydroxidu vápenatého ve formě vápené vody nebo mléka. Rozpustnost hydroxidu vápenatého při 20 °C je 1,73 g/l. Pro dosažení dobré penetrace je nutné natírání či sprejování vápennou vodou opakovat mnohokrát. Uvádí se, že je třeba až několik desítek aplikací. Vápené mléko se aplikuje stejně, liší se vyšším obsahem vápna, což umožňuje snížit množství vody.

Nanočástice hydroxidu vápenatého a hořečnatého jsou velmi vhodnými prostředky pro konsolidaci nástěnných maleb a vápencových materiálů, protože jsou kompatibilní s originálním materiálem historického díla. Musí však splnit hlavně dvě následující podmínky. Kriticky důležitá pro úspěšnou aplikaci na poréznych materiálech, zvláště když vykazují nízkou porozitu, je velikost částic. Druhou významnou vlastností je stabilita těchto disperzí, aby nedocházelo k aglomeraci vlivem skladování a zejména při aplikaci na porézny materiál. Pokud by došlo k aglomeraci na povrchu nebo těsně pod povrchem, nemohly by částice hydroxidu penetrovat do pórů a vytvořily by povrchovou krustu.

Příprava nanočástic částečně rozpustných sloučenin, jako hydroxid a síran vápenatý, hydroxid hořečnatý apod., je náročnější a bylo jí věnováno méně pozornosti než přípravě nanočástic nerozpustných látek (např. sulfidy, oxidy, kovy). Syntéza hydroxidových částic srážením je komplikovaná, protože je obvykle obtížné dosáhnout vysokého stupně přesycení nutného pro nukleaci a vliv dalších přítomných iontů při těchto koncentracích může být kritický.

V poslední době se podařilo v Centru pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií ÚFCH JH AV ČR vyvinout postupy, které umožňují získat nanočástice o velikosti pouze 10–20 nm, vykazujících velmi dobrou stabilitu. Obsahem tohoto sdělení je přehled publikovaných úspěšných aplikací nanočástic hydroxidu vápenatého, příp. hořečnatého, rozboru požadavků, které musí disperze splnit a přehledu vyvinutých postupů jejich přípravu a vlastností.

Aplikace

Podle publikovaných údajů byly nanočástice použity při restaurování nástěnných maleb a deacidifikaci papíru a dřeva.

Deacidifikace papíru

Papír podléhá několika degradačním procesům. Za běžných podmínek jsou degradační procesy velmi pomalé, ale nakonec dochází ke žloutnutí a papír ztrácí mechanickou pevnost.

Nejběžnější degradační reakcí je hydrolytický rozklad molekul celulózy, který je urychlen přítomností vody (tj. působením vlhkosti). Podle standardních reakčně-kinetických modelů rychlost hydrolytických procesů závisí na teplotě, aciditě a množství vlhkosti v papíru, které závisí na relativní vlhkosti prostředí.

Dalšími degradačními procesy je oxidativní degradace celulózy, primárně vyvolaná přítomností kyslíku v atmosféře, a tepelná degradace. [1]

Po vynálezu knihtisku výrazně vzrostla poptávka po papíru a metody jeho výroby se radikálně změnily. V polovině 19. století byly lněné nebo konopné hadry jako surovina při výrobě papíru nahrazeny dřevní buničinou, což vedlo k produkci reaktivnějších papírových archů náchylných k hydrolytické, oxidativní a termální degradaci.

Mnohé studie ukázaly, že kyselá katalyzovaná hydrolyza je hlavním způsobem depolymerizace celulózy. Kyselá katalyzovaná degradace papíru je iniciována kyselými látkami zaváděnými do celulózových vláken během výroby papíru. V současné době se používá hlavně síran hlinitý. Lignin, hemicelulóza a hydrolyzovaná celulóza, které jsou hlavními komponenty papíru, se oxidují a produkují značné množství kyselých degradačních vedlejších produktů, které rozkládají vlákna. Protože tyto kyseliny dále katalyzují degradaci papíru, lze proces označit jako autokatalytický. Bylo odhadnuto, že stačí rozrušit pouze 0,5–1 % vazeb v celulózových vláknech, aby došlo ke ztrátě jejich pevnosti. [1]

Deacidifikační proces by měl zajistit úplnou neutralizaci papíru a termodynamicky stabilní vedlejší produkty, které budou působit jako alkalický rezervoár, jenž udrží pH na hodnotách kolem 8–9.

Hydroxid vápenatý se jeví jako vhodné deacidifikační činidlo. Zajišťuje dobrou fyzikálně-chemickou kompatibilitu s ošetřovaným materiálem a po jeho transformaci na uhličitán vápenatý funguje velmi dobře jako alkalická rezerva, aniž by vznikaly nežádoucí vedlejší produkty. [1]

Bylo zjištěno, že ručně vyráběný papír z let 1400–1800 je někdy v překvapivě dobrém stavu. V mnoha vzorcích z této doby byl zjištěn vápník, který se do papíru dostal zřejmě prostřednictvím používané tvrdé vody. V některých případech zjištěný velmi vysoký obsah nad 1 hm. % naznačuje, že do papíru byla přidávána křída, rozemleté mušle a lastury nebo nějaká jiná forma uhličitanu vápenatého jako bělicí činidlo. [1]

Vodné roztoky hydroxidu vápenatého nejsou použitelné pro deacidifikaci, protože jsou z chemického hlediska příliš agresivní. Avšak v nedávné době byly s úspěchem aplikovány disperze nanočástic hydroxidu vápenatého v nevodných rozpouštědlech při deacidifikaci historicky významných rukopisů ze 14. až 20. století. Velmi vhodným rozpouštědlem je isopropanol, který díky nízké relativní dielektrické konstantě (17,9) téměř nerozpouští iontové sloučeniny. Proto mohou být nevodné disperze hydroxidu vápenatého použity pro ošetření rukopisů psaných inkousty, kde je použití vodných disperzí vyloučeno. Isopropanol je poměrně těkavý, tlak nasycených par při 25 °C je podobný tlaku pro vodu. Optimální reologické vlastnosti disperzí umožňují různé metody aplikace, například sprejování.

Částice hydroxidu vápenatého použité pro deacidifikaci papíru měly střední velikost 260 nm. K papíru byly pevně poutány elektrostatickými silami. Adheze nanočástic k povrchu byla podporována kladným nábojem povrchu nanočástic, které interagují s hydroxylovými skupinami celulózy. [1]

Karbonatace nanočástic hydroxidu vápenatého je dostatečně rychlá, aby se zamezilo poškození celulózových vláken dlouhým kontaktem s velmi bazickým hydroxidem vápenatým. Reakcí s oxidem uhličitým vzniká alkalická rezerva uhličitanu vápenatého, který udržuje konstantní pH a umožňuje dlouhodobou ochranu papíru. [1]

Deacidifikace dřeva

Švédská válečná loď Vasa, která ztroskotala v roce 1628, byla vytažena z moře v roce 1961 a následně konzervována polyethylenglykolem, aby bylo zabráněno smršťování dřeva v důsledku vysychání. V posledních letech došlo ve dřevě lodi ke stálému zvyšování kyselosti. Konvenční procedury pro deacidifikaci se ukázaly neúčinné. Sířany, které způsobily zvýšení kyselosti, pocházejí z velkého množství elementární síry, která byla vytvořena metabolickým působením bakterií v anoxických (tj. zcela zbavených rozpuštěného kyslíku) vodách stockholmského přístavu. Bylo zjištěno, že oxidace elementární síry, která do trámů trupu lodi pronikla ve formě sirovodíku, byla katalyzována sloučeninami železa. Tyto sloučeniny vznikly úplnou korozí původních šroubů v trupu lodi i ze šroubů, které byly vsazeny po záchraně lodi.

Pokusy odstranit aciditu pomocí vodných roztoků normálního a kyselého uhličitanu sodného se ukázaly nedostatečně účinné a dokonce i pro dřevo škodlivé (alkalicky katalyzovaná degradace celulózy – viz výše). Pro deacidifikaci dřeva byla vyvinuta metoda založená na nanočásticích hydroxidu vápenatého dispergovaných ve vhodném organickém rozpouštědle, např. isopropanolu. Nevodné rozpouštědlo je klíčovým faktorem pro účinnost této metody. Zabraňuje okamžité disociaci alkalických nanočástic, což umož-

ňuje dobrou kontrolu uvolňování hydroxylových aniontů ve dřevě a zajišťuje dobrou penetraci částic do dřeva. Alkoholy, které mají povrchové napětí až čtyřikrát menší než voda, jsou schopné smáčet póry ve dřevě účinně a rychle. [2]

Mechanismus působení nanočástic hydroxidů je založen na jejich penetraci do struktury dřeva. Následně po odpaření rozpouštědla se zachycují na vláknech ve stěnách pórů, a tím vytvářejí potřebnou alkalickou rezervu. Pomalé uvolňování bazických skupin z hydroxidů poskytuje neškodnou deacidifikaci, protože uvolněné hydroxidy rychle neutralizují kyseliny a nadbytečné hydroxidy (pokud jsou přítomny) jsou převedeny na uhličitany, které rovněž působí jako neutralizační činidlo. [2]

Nanočástice hydroxidu vápenatého byly rovněž použity pro neutralizaci par kyseliny octové a mravenčí, které se uvolňují z dubových skříní historických varhan. Uvolněné kyseliny jsou velmi nebezpečným korozivním činidlem pro olověné píšťaly. Při aplikaci nanočástic hydroxidu vápenatého nebo hořečnatého o velikosti 30–150 nm pomocí ponoření nebo nasprejování jejich alkoholické disperze (případně ve směsi méně polárních rozpouštědel) dochází k jejich rovnoměrné distribuci ve dřevě. Nanočástice nemění vzhled dřeva. Díky malé velikosti nanočástice snadno reagují s oxidem uhličitým ze vzduchu, což vede k vytvoření alkalické rezervy uhličitánů. Tato rezerva poskytuje vysokou odolnost reakci s parami kyselin. [3]

Konsolidace nástěnných maleb

Podle publikovaných výsledků byly nanočástice hydroxidu vápenatého použity na konsolidaci nástěnných maleb z mayského klasického období v Calakmulu v Mexiku. Další úspěšné aplikace byly uskutečněny na renesančních freskách v Itálii, na malbách ze 14. století v Cappella del Podesta v Museo del Bargello ve Florencii, na malbách ze 16. století v katedrále ve Florencii a v kostele San Zeno ve Veroně (13. století). [4–7]

Podle literárních údajů byla pro aplikaci na reálných freskách použita v některých případech zředěnější disperze v isopropanolu o koncentraci 0,05 g/l, v jiných koncentrovanější (např. v Calakmulu 5 g/l). Povrch byl nejprve chráněn japonským papírem a zvlhčen isopropanolem. Potom byly nanočástice hydroxidu vápenatého aplikovány nátěrem až po saturaci. Ošetřené plochy vykazovaly větší kohezi a hladkost. Významný konsolidační efekt byl již pozorován po jednom týdnu. [4–7]

Částice penetrovaly do průměrné hloubky 200–300 μm nebo hlouběji a po odpaření alkoholu se přeměnily na uhličitán vápenatý. Tímto způsobem bylo znovuvy tvořeno původní pojivo pigmentu a bylo dosaženo konsolidace. Střední velikost nanočástic hydroxidu vápenatého použitých v Calakmulu byla 220 nm. Pro konsolidaci nástěnných maleb jsou vhodné částice o velikost 150 až 280 nm. [4–7]

Požadované vlastnosti

Aby bylo možno využít přednosti nanočástic hydroxidu vápenatého a hořečnatého, je nutné, aby jejich disperze splňovaly určité požadavky. Jedná se především o distribuci velikostí částic a o jejich střední velikost. Za druhé zásadní význam má stabilita disperzí,

protože ovlivňuje skladovatelnost a především chování nanočástic ve styku s ošetřovaným materiálem (viz dříve).

Pokud nanočástice hydroxidu vápenatého a hořečnatého slouží ke zpevňování rozrušeného materiálu, zásadní význam má poměr velikostí nanočástic a šířky pórů materiálů. Pro materiály s šířkou pórů několik mikrometrů jsou použitelné disperze o velikosti částic 100–200 nm. Podobné disperze jsou již k dispozici komerčně a je i poměrně jednoduché je připravit.

V případě zpevňování materiálů s užšími póry, jako jsou typické vápence a opuky, kde je velikost pórů často jenom okolo 0,1 mikrometru, musí být částice daleko menší – o velikosti 10–20 nm. Podobné disperze komerčně dostupné zatím nejsou.

S velikostí souvisí i stabilita disperzí a jejich odolnost vůči aglomeraci. V případě, že nejsou dostatečně odolné, může se stát, že nanodisperze o velikosti 100–200 nm jsou použitelné pouze pro materiály velmi porézní s velikostí pórů řádu desítek mikrometrů. Tato situace nastala při aplikaci komerční disperze hydroxidu vápenatého o střední velikosti částic 100–150 nm na velmi porézní maastrichtský vápenc.

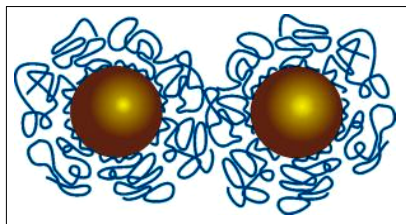
Je tedy nutno zabránit aglomeraci na povrchu nebo těsně pod povrchem ošetřovaného materiálu. K aglomeraci může dojít vlivem elektrolytů. Zvláště významný účinek mají vícemocné anionty, např. dvojmocné sírany nebo uhličitaný jsou dle Schulz-Hardyho pravidla $64 \times$ účinnějším aglomeračním činidlem (tj. jejich kritická aglomerační koncentrace je $64 \times$ nižší) než jednomocné anionty jako chloridy. Trojmocné anionty, jako např. fosfáty, jsou dokonce účinnější $729 \times$. Z toho je patrné, že i nízká koncentrace zvláště vícemocných aniontů může vyvolat velmi účinnou aglomeraci částic disperze.

Aglomerační schopnost aniontů souvisí s kladným povrchovým potenciálem nanočástic hydroxidu vápenatého nebo hořečnatého. Tento kladný potenciál stabilizuje nanočástice elektrostaticky a pokud dojde k jeho snížení vlivem adsorpce aniontů, dochází k aglomeraci. Ve styku s roztokem nabitý povrch přitahuje ionty opačného znaménka a vzniká tak tzv. elektrická dvojvrstva, která je složena ze dvou vrstev opačně nabitých a připomíná kondenzátor. Při pohybu pevné fáze vůči roztoku elektrolytu v elektrickém poli se dvojvrstva rozdělí na vnitřní část, která ulpívá na povrchu tuhé fáze a na zbytek difuzní části dvojvrstvy, který se pohybuje s kapalinou. Potenciál na tomto pohybovém rozhraní, tzv. zeta-potenciál, je experimentálně měřitelný. Např. ve vodných roztocích je zeta-potenciál částic hydroxidu vápenatého + 34 mV. Ve vodných roztocích potenciál v rozmezí + 30 až + 40 mV zajišťuje střední stabilitu, pokles pod + 30 mV vede k destabilizaci a následně rychlé aglomeraci nebo flokulaci. Může potom nastat situace, že pro konsolidaci jsou potřeba daleko menší částice, než odpovídá velikosti pórů.

Velmi dobrou kinetickou stabilitu disperzí lze docílit, když jako disperzní prostředí použijeme nižší alkoholy. Nižší alkoholy, zejména 1- a 2-propanol, mají velmi nízké povrchové napětí a jsou ideální pro smáčení hydrofilních substrátů. Zeta-potenciál částic hydroxidu vápenatého výrazně klesá při přechodu od vody jako disperzního prostředí k etanolu a dále klesá s prodlužující se délkou alifatického řetězce. Tento pokles je spo-

jen s velmi nízkou rozpustností hydroxidu vápenatého v alifatických alkoholech. Protože v mediích s nízkou dielektrickou konstantou je Debyova délka (charakteristická tloušťka difúzní elektrické dvojvrstvy) velmi malá ve srovnání s vodnými roztoky (dielektrické konstanty při 20 °C 2-propanolu a vody jsou 18,30, resp. 78,54), je stínění náboje velmi sníženo. To znamená, že i velmi nízký povrchový náboj a v důsledku toho i nízké elektrokinetické potenciály jsou postačující pro stabilizaci disperzí. Navíc stabilita také závisí na adsorbovaných molekulách na fázovém rozhraní tuhá látka–kapalina. Přes nižší zeta potenciál, jsou nevodné disperze mnohem stabilnější než disperze vodné.

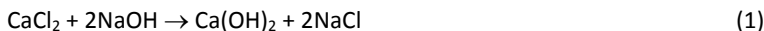
Alternativní metodou ke stabilizaci elektrickou dvojvrstvou je stabilizace sterická, která je založena na adsorpci povrchově aktivních látek (surfaktantů) nebo polymerů na povrchu nanočástic. Protože molekuly těchto látek jsou schopny silné adsorpce (fyzikální nebo chemické) na povrchu částice, je její povrch jimi zcela pokryt, což zajišťuje velmi účinnou stabilizaci.



Obr. 1 Sterická stabilizace [10]

Příprava disperzí nanočástic hydroxidu vápenatého a hořečnatého v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského

Srážení hydroxidu vápenatého nastává po smíchání roztoku chloridu vápenatého a hydroxidu sodného podle rovnice:



Abychom připravili velmi malé částice, je nutno docílit vytvoření velkého počtu nukleí a jejich omezený růst a aglomeraci. Z hlediska termodynamiky je *nukleace endotermní, růst částic exotermní a rozpustnost Ca(OH)_2 klesá s rostoucí teplotou.*

Reakce musí proběhnout v prostředí s dostatečně vysokou dielektrickou konstantou, aby byla zajištěna rozpustnost iontových sloučenin a při dostatečně vysoké teplotě, aby byla podpořena endotermní nukleace a zabráněno okamžitému rozpuštění vytvořených zárodků hydroxidu vápenatého. Jako vhodná rozpouštědla byla zvoleny ethylenglykol (bod varu 195 °C a relativní dielektrická konstanta $\epsilon_r = 41.4$) a voda (bod varu 100 °C a $\epsilon_r = 80$). S ohledem na bod varu obou médií byla pro ethylenglykol zvolena pracovní teplota 180 °C [8,9] a pro vodu 90 °C. [4]

V případě srážení v ethylenglykolu při 180 °C byly vypracovány dva postupy. V prvním probíhala nukleace přidáním koncentrovaného roztoku hydroxidu sodného ve vodě do roztoku chloridu vápenatého v ethylenglykolu zahřátém na 180 °C ve stechiometrii $\text{NaOH} / \text{CaCl}_2 = 1,4$. Poklesu teploty bylo zabráněno umístěním reakční nádoby do olejové lázně o velké tepelné kapacitě. Po vysrážení se vytvořily aglomeráty o velikosti několik mikrometrů. Vzniklá suspenze byla oddělena filtrací za horka. Chlorid sodný byl odstraněn promytím vodou. Peptizace proběhla v isopropanolu nebo

1-propanolu za působení ultrazvuku. Došlo k rozbití aglomerátů desorpcí ethylenglykolu a jeho nahrazením isopropanolem. Při tomto postupu je problematická separace nanočástic o velikosti < 100 nm. Tímto postupem se podařilo získat částice o velikosti několika set nanometrů (< 500 nm).

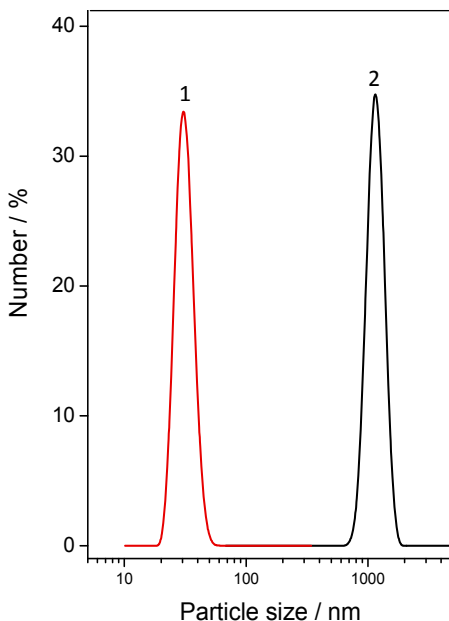
Aby byly získány menší částice, byl použit alternativní postup původně vyvinutý pro přípravu nanočástic směsného hydroxidu cínu a india. Při této metodě byl chlorid vápenatý rozpuštěný v ethylenglykolu při 0 °C srážen hydroxidem sodným také rozpuštěným při 0 °C v ethylenglykolu. Vysrážené částice byly následně autoklávovány při 200 °C. Primárně vytvořené částice byly úspěšně redispersgovány na 30 nm částice s pouze velmi malým podílem větších částic (obr. 2).

Lze učinit předběžný závěr, že postupy založené na precipitaci v ethylenglykolu mohou za optimalizovaných podmínek poskytnout částice menší než 50 nm. Avšak tato procedura vyžaduje poměrně náročnou peptizaci, při níž je ethylenglykol nahrazen isopropanolem. Díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem je ethylenglykol vynikajícím reakčním

médium s vysokým bodem varu a dielektrickou konstantou. Avšak kvůli přítomnosti dvou hydroxylových skupin je silně adsorbován na povrchu hydroxidových nanočástic a působí tak jako silné aglomerační činidlo. Proto je nutné ho desorbovat a nahradit isopropanolem, který zabrání přímému kontaktu povrchů nanočástic, a tak stabilizuje disperzi.

Kvůli obtížím spojeným s nutností odstraňovat ethylenglykol, byla alternativně jako reakční medium použita voda při 90 °C. Různé koncentrované roztoky hydroxidu sodného byly přidávány různou rychlostí do roztoku chloridu vápenatého a reakční směs byla udržována při teplotě 90 °C. Po stárnutí byla suspence filtrována za horka, promyta a nakonec byla peptizována v isopropanolu za použití ultrazvuku.

Tato procedura poskytla částice o velikosti 500–1000 nm, které mohly být redispersgovány na částice o velikosti 200–300 nm. I když byly podmínky precipitace dále upraveny, nepodařilo se získat částice menší než ca 200 nm.



Obr. 2 Distribuce velikostí částic pro disperzi hydroxidu vápenatého připravenou při 0 °C a autoklávovanou při 200 °C
červená křivka (1) – po peptizaci;
černá křivka (2) – po autoklávování

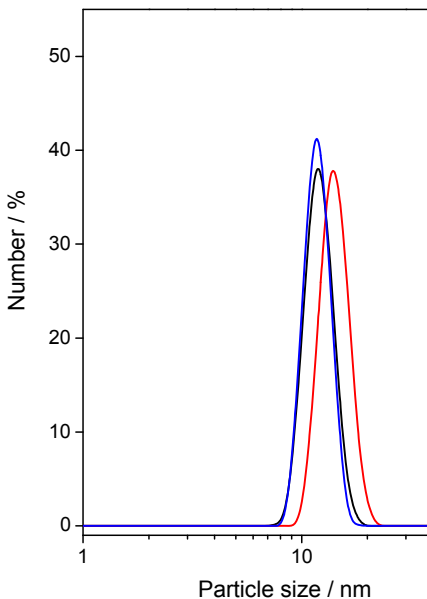
Proto byla tato procedura dále modifikována a optimalizována. V principu jsme postupovali dvěma směry. Za prvé byla koncentrace obou reagentů podstatně snížena. Za druhé jsme se pokusili stabilizovat částice neionickou povrchově aktivní látkou. Zjistili jsme, že kombinací nízké koncentrace reagentů a stabilizační povrchově aktivní látkou je možno připravit velmi malé částice hydroxidu vápenatého nebo hořečnatého, případně jejich směsí.

V optimalizované proceduře byla povrchově aktivní látka rozpuštěna ve vodném 0,01 M roztoku chloridu vápenatého. Poté byl přidán 0,02 M roztok hydroxidu vápenatého. Teplota obou reagentů i reakční směsi byla pečlivě udržována na 90 °C. Suspense byla ponechána stádnout 10 min při 90 °C. Touto metodou byly připraveny velmi malé nanočástice hydroxidu vápenatého bez nutnosti peptizace o velikosti ca 11–14 nm. Velikost částic nezávisí na precipitační stechiometrii (obr. 3).

Nanočástice hydroxidu vápenatého stabilizované povrchově aktivní látkou vykazují velmi dobrou stabilitu, což je důležité pro jejich skladování. Jsou značně odolné vůči aglomeračnímu působení elektrolytů, včetně vícemocných aniontů. Tato vlastnost je velmi důležitá, protože předčasná aglomerace na povrchu ošetřovaného materiálu může znemožnit efektivní penetraci. Důvodem této odolnosti je skutečnost, že v důsledku adsorpce povrchově aktivní látky na povrchu nanočástic dojde k poklesu zeta-potenciálu z + 34 mV prakticky na nulu, což zcela potlačuje vliv aniontů na stabilitu nanočástic. Nanočástice jsou plně stabilizovány stéricky. Použité neionické povrchově aktivní látky jsou snadno biodegradovatelné na vodu a oxid uhličitý. Nepředstavují tedy žádnou zátěž pro životní prostředí.

Také jsme testovali možnost zvýšit koncentraci obou reagentů – zjistili jsme, že zvýšení koncentrace zhruba 50x nemá prakticky žádný vliv na velikost částic (obr. 4).

Možnost zvýšení koncentrace reagentů, a tím zmenšení objemu reaktoru, je nadějně z hlediska zvětšování měřítka s ohledem na možnou komerční produkci.

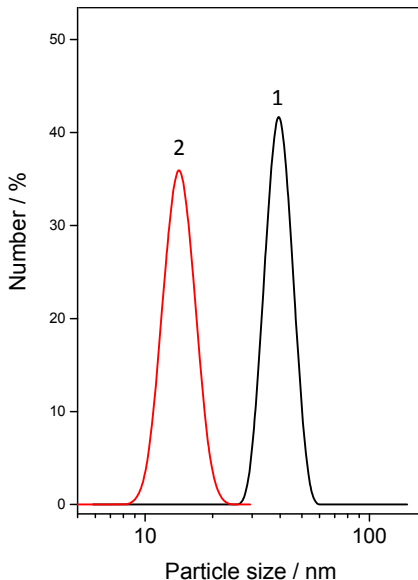


Obr. 3 Distribuce velikostí částic pro disperzi hydroxidu vápenatého připraveného při nízkých koncentracích reagentů a s použitím povrchově aktivní látky jako stabilizátoru. Jednotlivé distribuce odpovídají různým stechiometriím reakce.

Závěr

Vyvinuté postupy umožňují řízeně připravit nanočástice hydroxidu vápenatého a hořečnatého o velikosti od cca 10 nm do cca 200 nm. Bude tedy možno cíleně připravovat tyto konsolidační prostředky s ohledem na charakter porosity ošetřovaných materiálů včetně těch s velmi úzkými póry. Díky dobré stabilitě disperzí bude zajištěna jejich dostatečně dlouhá skladovatelnost a rovněž zabráněno jejich předčasné aglomeraci na povrchu nebo těsně pod povrchem ošetřovaných materiálů.

V současné době byly zahájeny v ÚTAM AV ČR testy na modelových vzorcích hornin, aby bylo možné získat údaje o aplikovatelnosti těchto disperzí.



Obr. 4 Distribuce velikostí částic pro disperzi hydroxidu vápenatého připraveného při zvýšené koncentraci reagentů a s použitím povrchově aktivní látky jako stabilizátoru
černá křivka (1) – bez stabilizace;
červená křivka (2) – se stabilizací

Literatura

1. Giorgi R., Dei L., Ceccato M., Schettino C., Baglioni P.: *Langmuir* **18**, 8198–8203 (2002).
2. Giorgi R., Chelazzi D., Baglioni P.: *Langmuir* **21**, 10743–41748 (2005).
3. Giorgi R., Chelazzi D., Frantini E., Langer S., Niklasson A., Rademar M., Svensson J. E., Baglioni P.: *Journal of Cultural Heritage*, **10**, 206–213 (2009).
4. Ambrosi M., Dei L., Giorgi R., Neto Ch., Baglioni P.: *Langmuir*, **17**, 4251–4255 (2001).
5. Baglioni P., Giorgi R.: *Soft Matter*, **2**, 293–303 (2006).
6. Baglioni P., Giorgi R., Dei L.: *Comptes Rendus Chimie*, **12**, 61–69 (2009).
7. Giorgi R., Ambrosi M., Taccafondi N., Baglioni P.: *Chemistry - A European Journal*, **16**, 9374–9382 (2010)
8. Perez-Maqueda L. A., Wang LO., Matijevec E.: *Langmuir* **14**, 4397–4401 (1998).
9. Salvadori B., Dei L.: *Langmuir*, **17**, 2371–2374 (2001).
10. Bartovská L., Šišková M.: „Co je co v povrchové a koloidní chemii“, *www.elektronický slovník*, verze 1.0, 2005.

Publikovaný výzkum byl proveden v rámci projektu NAKI č. DF11P01OVV012 Ministerstva kultury České republiky

Testování „nanosuspenzí“ na bázi hydroxidu vápenatého v rámci projektu Stonecore

*Luboš Machačko, Jana Dunajská, Dana Macounová, Karol Bayer,
Fakulta restaurování Univerzita Pardubice, Litomyšl*

Úvod

Vývoj různých typů nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého resp. i dalších suspenzí, testování jejich vlastností a možností aplikace pro konzervaci kamene nebo omítkovin byl hlavní náplní a cílem mezinárodního projektu Stonecore podpořeného Evropskou komisí v 7. rámcovém programu („Stone Conservation for Refurbishment of Buildings“, NMP-SE-2008-213651). Řešitelský tým projektu byl složen z 12 partnerských institucí ze sedmi evropských zemí: IBZ Freiberg (Německo, koordinátor projektu), Geoservice (Řecko), Strotmann&Partner (Německo), Restauro (Polsko), Geotron (Německo), Industrial Microbiological Services Ltd. (Velká Británie), University of Fine Arts Dresden (Německo), Direction for the Restoration of Ancient Monuments (Greek Ministry of Culture, Řecko), Ústav teoretické a aplikované mechaniky, v.v.i. AV ČR (ČR), Delft University of Technology (Nizozemí), Institute of Art and Technology, University of Applied Arts, Vienna (Rakousko) a Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice (ČR).

Celkově byl projekt zaměřen na možnosti využití nanosuspenzí pro účely konzervace anorganických materiálů, a to zejména konsolidace karbonátových materiálů obsahujících jako jednu z hlavních složek uhličitán vápenatý. Snahou bylo vyvinout a odzkoušet konsolidační materiály, které poskytují pojivo odpovídající svým složením složení pojiva konzervovaného / zpevňovaného materiálu jako např. vápence, vápenné omítky, vápenné nátěry, atd. Vyjádřeno jinými slovy, projekt si kladl za hlavní cíl nalézt pro konsolidaci přírodních nebo uměle vytvořených vápnitých materiálů tzv. kompatibilní konsolidanty jako alternativu k některým současně používaným zpevňovacím prostředkům, které se z hlediska složení od originálu odlišují.

Jednotlivé dílčí cíle projektu lze specifikovat v následujících bodech:

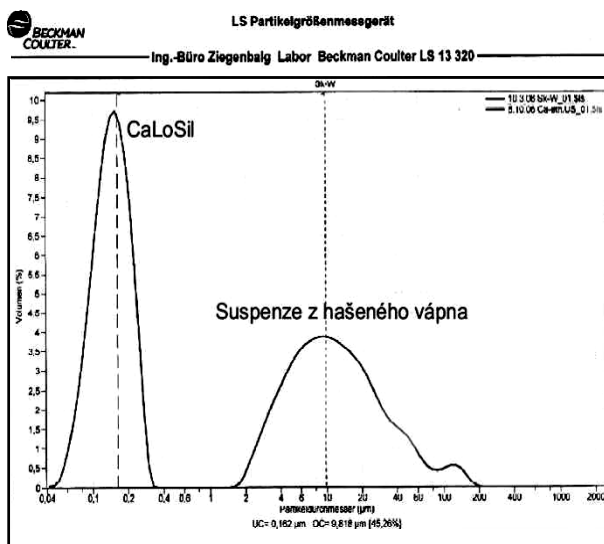
- Vývoj metod syntézy vhodných nano-materiálů a následně jejich výroba v laboratorním měřítku.
- Stanovení základních vlastností připravených nanosuspenzí a jejich odzkoušení na referenčních materiálech v laboratorních podmínkách.
- Odzkoušení a hodnocení technologií resp. technik vhodných pro aplikaci nano-materiálů pro zpevnění kamene a omítkovin v laboratorních podmínkách a následně na vybraných částech reálných objektů.
- Testování možností využití pro odstranění mikrobiologického napadení.
- Vývoj nových metod nedestruktivního vyhodnocení stavu kamene založených na ultrazvukovém a geofyzikálním měření.

- Aplikace a hodnocení vhodných nano-materiálů vyvinutých v rámci projektu na vybraných reálných historických objektech ve větším rozsahu.

Pro popsané aplikace bylo v první fázi projektu vyvinuto několik nanosuspenzí hlavně na bázi hydroxidu vápenatého dispergovaného ve třech různých alkoholech: ethanol, izopropanol, n-propanol. V menší míře byly odzkoušeny i nanosuspenze obsahující síran vápenatý nebo uhličitán vápenatý a nanosuspenze s kombinovanou dispergační fází – alkoholy s příměsí acetonu nebo heptanu.

Nanosuspenze hydroxidu vápenatého se připravovaly reakcí Ca s vodou přímo v alkoholovém prostředí a podle zkoušek i údajů výrobce jsou pak stabilní po dobu cca 3 měsíců. Střední velikost částic je přibližně 150 nm, viskozita suspenzí se v závislosti na obsahu hydroxidu vápenatého pohybuje od 150 do 350 mPas. Po delší době může docházet k aglomeraci částic $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nanosuspenze se chemicky nemění, ale zvyšuje se tendence k sedimentaci částic a zhoršuje se schopnost penetrace nanosuspenze do porézních systémů.

Obr 1 Distribuce velikosti částic hydroxidu vápenatého v nanosuspenzi CaLoSiL a v suspenzi připravené z hašeného vápna



Aplikační zkoušky na referenčních laboratorních materiálech a později i na vybraných částech reálných objektů byly zameřeny zejména na zkoušení nanosuspenzí hydroxidu vápenatého pod názvem CaLoSiL® (v současnosti komerční produkt). Pro testování byly použity nanosuspenze s obsahem hydroxidu vápenatého od 5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /litr až po 50 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /litr. Referenční objekty byly vybrány v několika zemích (např. starověké divadlo v Megalopolis v Řecku, povrchy barevně pojednaných omítek v Neronově salonu v Herkulaneu v Itálii, omítky a štukové prvky barokního zámku v Leuben a barokního zámku v Dahlen v Německu, fasádní prvky kostela sv. Jana Křtitele v Toruni, exteriérové omítky na hradě Pernštějn, interiérové omítky kláštera Rosa Coeli v Dolních Kouni-

cích, nebo kamenné prvky z kostela sv.Barbory a socha anděla ze sochařské výzdoby ohradní zdi měšťanského domu v Kutné Hoře). Zkoušení nanosusenzí předcházely průzkum vybraných částí referenčních objektů, dokumentace a popis hlavních typů poškození jako podklad pro definování restaurátorských a konzervátorských požadavků s možným využitím nanosusenzí. Fakulta restaurování se v rámci zmiňovaných zkoušek zaměřila na konsolidaci vápenných omítek a strukturální konsolidaci a injektáž kamenných prvků z vápence z oblasti Kutné Hory.

Konsolidace vápenných omítek

Na základě primárních zkoušek byl jako nejvhodnější konsolidační prostředek pro další výzkum vybrán CaLoSiL® E25 (nanosuspenze hydroxidu vápenatého v ethanolu, 25 g Ca(OH)₂/litr). Další testování probíhalo nejprve na laboratorních vzorcích simulujících korodovanou vápennou omítku. Jednalo se o dusané vzorky definovaného složení (křemičitý písek, drcený vápenec), tvaru a rozměrů (krychle, trámečky, destička). Zkoumán byl zejména vliv způsobu aplikace na hloubku penetrace, míra konsolidace, změna fyzikálních vlastností materiálu po vyzrání a konsolidaci, dále vliv vlhkosti a stupně zasolení na penetraci a konsolidaci zpevňovaného materiálu.

Dalším krokem laboratorního průzkumu bylo testování vybraných nanosusenzí na autentickém historickém materiálu, tzn. vzorků omítek odebraných z tzv. referenčních objektů, tzn. historických objektů vytipovaných pro testování možností konsolidace vápennými nanosusenzemi in situ a pro provedení ukázkové konsolidace ve větším měřítku (Červená věž, Litomyšl, hrad Pernštejn, klášter Rosa Coeli, Dolní Kounice). Zkoušky na autentickém materiálu byly zaměřeny hlavně na hloubku penetrace, míru zpevnění, optické změny na povrchu materiálu a výběr nejvhodnějšího způsobu aplikace pro dosažení optimálních výsledků konsolidace.

Posledním krokem experimentální části projektu bylo testování vybraných nanosusenzí in situ na referenčních historických objektech. Smyslem zkoušek in situ bylo ověření výsledků laboratorního výzkumu ve větším měřítku v autentických podmínkách restaurátorské praxe (reálné klimatické podmínky, ztížené podmínky přípravy a aplikace materiálů, specifický charakter restaurátorské činnosti). Zkoušky in situ se zaměřovaly, podobně jako zkoušky v laboratoři, na dosažení uspokojivé penetrace konsolidantu do historických omítek, dosažení uspokojivé míry zpevnění bez viditelných nebo jen s minimálními optickými změnami na povrchu. Dále byl zkoumán i vliv klimatických podmínek na výsledek zpevňování. Opomenuty nebyly ani různé druhy aplikace nanosusenzí zohledňující, jak hledisko dosažení optimálního výsledku, tak i hledisko uživatelského komfortu.

Součástí testování nanosusenzí v ambitu kláštera Rosa Coeli bylo i jejich srovnání s komerčními zpevňovači běžně používanými pro konsolidaci omítek a kamene v České republice (Funcosil Steinfestiger KSE 300 a 510, Porosil RZ a ZTS). Porovnání se zaměřilo zejména na hloubku penetrace, míru zpevnění povrchu a hmoty omítky a optické změny na povrchu materiálu.

Výsledkem experimentální části projektu byla selekce optimálního konsolidantu z řady CaLoSiL® pro strukturální zpevnění, popř. injektáž zkorodovaných omítek (CaLoSiL® E25), selekce nejvhodnějšího referenčního objektu pro provedení ukázkového konsolidačního zásahu ve větším měřítku (klášter Rosa Coeli, Dolní Kounice) a stanovení nejvhodnějšího postupu a podmínek pro dosažení optimálního výsledku konsolidace.

Konsolidace referenčního objektu

Konsolidační zásah byl proveden na 25 m² silně korodovaných, převážně barokních omítek ve 2. NP ambitu bývalého kláštera premonstrátek Rosa Coeli v Dolních Kounicích v květnu a červnu 2011.

Zásahu předcházela podrobná laboratorní průzkum historického materiálu a vyhodnocení testů vybraných konsolidantů provedených in situ v rámci experimentální fáze projektu.

Restaurátorský zásah sestával z mechanického čištění omítkových vrstev, strukturálního zpevnění omítek nanosuspenzí CaLoSiL® E25 a přichycení okrajů uvolněných omítkových vrstev tmelem na bázi bílého vzdušného vápna a křemičitého písku. CaLoSiL® E25 byl aplikován nástřikem ve třech cyklech, z toho celoplošně ve dvou cyklech do nasycení a v jednom cyklu selektivně na místa s nedostatečnou mírou zpevnění. Aplikace nanosuspenze v několika cyklech zajistila dostatečnou míru konsolidace po celém povrchu omítek za minimálních optických změn jejich povrchu.

Konsolidace kutnohorského vápence

Daný typ vápenců byl vybrán jako zástupce karbonátových hornin historicky využívaných v kamenosochařské a kamenické tvorbě na našem území. Jedná se o druhohorní sedimentární horniny, přičemž jsou známy různé variety lišící se do jisté míry složením, strukturou i fyzikálními vlastnostmi (např. pevnost, pórovitost, nasákavost atd.).

Z předběžných zkoušek v počátku projektu byl, podobně jako u vápenných omítek, vytipován nejvhodnější konsolidant a odzkoušeny možnosti konsolidace několika typů vápenců z kutnohorského regionu, především s ohledem na jejich porozitu a s ní související hloubkou penetrace nanosuspenzí.

Na základě těchto zkoušek se obecně ukázalo, že testované nanosuspenze mají poměrně malou penetrační schopnost v případě kompaktnějších, méně porézních materiálů, resp. jemně porézních hornin, a proto je nelze pro jejich strukturální konsolidaci využít.

Stejně jako u omítek byla sledována hloubka penetrace, vliv různých podmínek aplikace na penetraci (tj. teplota vzduchu, relativní vzdušná vlhkost, vlhkost konsolidovaného horniny, stupeň zasolení konsolidovaného materiálu, způsob aplikace konsolidantu aj.) a změny fyzikálních vlastností materiálu před a po konsolidaci (míra zpevnění, pevnostní profil zpevňovaného materiálu v závislosti na hloubce penetrace, tvorba pevnostních gradientů, nasákavost, optické vlastnosti aj.)

Po důsledném odzkoušení a získání základních zkušeností s chováním vápenných solí v laboratorním měřítku byl pro další testování na reálných objektech podle zjištěného charakteru poškození zvolen CaLoSiL® E25 (pro strukturální konsolidaci; stejná nanosuspenze jako pro vápenné omítky) a CaLoSiL® E50 (pro injektáž prasklin a strukturální konsolidaci; nanosuspenze hydroxidu vápenatého v ethanolu, 50 g Ca(OH)₂/litr).

Reálným historickým objektem byla výrazně poškozená gotická fiála sejmutá z kostela sv. Barbory v Kutné Hoře a nahrazená kopií v rámci zatím posledního restaurování vnějšího pláště chrámu. Fiála byla zhotovena z méně porézního typu kutnohorského vápence. Jak již bylo zmíněno, fiála byla silně poškozená korozí, degradace vápence se projevovala sítí vlasových trhlin, chybějícími částmi (patrně odlomené) a zvýrazněním struktury na povrchu kamene. Materiál fiály nebylo nutné při konzervačním zásahu strukturálně zpevňovat, u tohoto typu horniny by tento cíl ani nebylo možné s využitím konsolidantu na bázi nanosuspenze dosáhnout. Na fiále byly odzkoušeny možnosti využití nanosuspenzí CaLoSiL® E25 a CaLoSiL® E50 pro vyplňování a injektáž vlasových trhlin. Konsolidanty byly aplikovány lokálně do trhlin pomocí injekční stříkačky s injekční jehlou do nasycení injektované trhliny nanosuspenzí. Nejdříve byl injektován CaLoSiL® E25 s nižší koncentrací a nižší viskozitou a až v závěru pak CaLoSiL® E50. Účinnost injektáže byla posouzena jednak vizuálně a jednak pomocí ultrazvukové transmise. Podle vizuálního posouzení injektáže se trhliny podařilo vyplnit. Ultrazvukovou transmisí a srovnáním výsledků měření před a po injektáži nebylo však v tomto případě možné účinnost injektáže spolehlivě posoudit. Hodnocení výsledku injektáže se proto, bohužel, nepodařilo exaktně ověřit.

Pro odzkoušení strukturální konsolidace byla vybrána barokní socha z porézního kutnohorského vápence. Socha anděla, která je součástí souboru – výzdoby ohradní zdi městského domu v Kutné Hoře, byla transferována do Ateliéru restaurování kamene a souvisejících materiálů Fakulty restaurování v Litomyšli, kde byl proveden komplexní restaurátorský zásah.

V přípravné fázi bylo provedeno systematické testování zvoleného konsolidantu CaLoSiL® E25 na laboratorních vzorcích. Testovací fáze byla prováděna tak, aby co nejvíce simulovala konzervační zákrok na vybrané soše (stejný materiál vzorků, aplikace konsolidantu na exponovaný a neočištěný povrch v horizontální i vertikální poloze aj.). Po vyhodnocení výsledků laboratorního testování, podle kterého byla stanovena metodika aplikace konsolidantu, následovalo vlastní provedení konsolidace sochy anděla.

Kámen byl natolik narušený, že bylo nutné zařadit konsolidaci na samý začátek restaurátorského zásahu. Předcházelo jí pouze nejnutnější mechanické očištění povrchu od již uvolněných vysprávek a úponků popínavých rostlin. Zpevnění kamene bylo provedeno převážně lokálně a podle potřeby daných oblastí byl konsolidant aplikován ve 2–4 cyklech do nasycení materiálu. Zvláštní pozornost byla věnována okrajům defektů a oddělujícím se sádrovcovým krustám, vyskytujícím se na částech sochy s nejstarším dochovaným povrchem. K injektáži těchto míst byl použit CaLoSiL® E25,

CaLoSiL® E50 a následně CaLoSiL® Pasty (200g Ca(OH)₂ / litr). Po vyzrání konsolidantu (10–15 dní) byly okraje defektů zajištěny vápenným tmelem a povrch sochy byl očištěn od původních nečistot (biologických povlaků, prachových depozitů, krust aj.) a bílého povlaku, který se lokálně vytvořil na méně nasákavých plochách a záhybech. I z tohoto důvodu (po zkušenostech a zkouškách v laboratorních podmínkách) bylo finální čištění zařazeno až po zpevnění, aby se tak minimalizovalo mechanické namáhání korodovaného povrchu kamene. Po očištění byla socha doplněna vhodným tmelem a lokálně barevně retušována (byly barevně zapojeny tmely a potlačeny některé tmavší povrchy pokryté krustou, jejichž odstranění by znamenalo ztrátu původních tvarů a jejich čitelnosti). Po restaurování a zhodnocení jeho konzervační části byla socha navrácena na původní místo.

Výsledky konsolidace lze považovat za uspokojivé. Zpevnění kamene bylo možné posoudit nejen vizuálně, ale také pomocí několika diagnostických a analytických metod (ultrazvuková transmise, měření odporu vrtáním – DRMS, měření pevnosti vzorků ze stejného typu kamene, zkoumáním mikrostruktury konsolidovaného a nekonsolidovaného vápence pomocí rastrovací elektronové mikroskopie).

Literatura

1. Machačko L.: Konsolidace historických omítkových vrstev v 2. NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích pomocí vápenné nanosuspenze CaLoSiL, Zprávy památkové péče, č. 2, 122–128 (2012) .
2. Machačko L. et al.: Průzkum a restaurování historických omítek ve 2. NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích, Litomyšl 2011. Restaurátorská zpráva. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování.
3. Bayer K.: Chemicko-technologický průzkum omítek v ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích, 2009. In: Machačko L. et al., Průzkum a restaurování historických omítek ve 2. NP ambitu bývalého kláštera Rosa Coeli v Dolních Kounicích, Litomyšl 2011. Restaurátorská zpráva. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování.
4. Drdácí M. et al.: Testing of CaLoSiL treatment effects on historic rendering at Rosa Coeli monastery in Dolní Kounice. Technická zpráva. ÚTAM Praha 2010.
5. Macounová D.: Restaurování vápencové sochy anděla z domu čp. 48 v Kutné Hoře s využitím nanosuspenzí na bázi hydroxidu vápenatého pro konsolidaci organodetrického vápence. Rozšířená restaurátorská zpráva. Litomyšl, 2011. Bakalářská práce. Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Mgr. Art. Jakub Ďoubal.

Nanočástice stříbra – biocidní ochrana historických materiálů

Radek Žouželka, Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v.v.i., AV ČR

Úvod

Antibakteriální aktivita stříbra je známa již po staletí. Již od dob antického Řecka a Říma se používaly stříbrné nádoby na uchovávání a konzervaci vody i jiných tekutin, protože zajišťovaly jejich zdravotní nezávadnost. Panovníci jedli ze stříbrného nádobí, aby posílili své zdraví konzumací malého množství tohoto kovu. Od 19. do počátku 20. století bylo koloidní stříbro používáno v mikrobiologii a v lékařství. Krystalický dusičnan stříbrný tzv. pekelný kamínek se používal k léčbě bradavic. S objevem penicilinu roku 1928 A. Flemingem ustupuje do pozadí, protože výroba penicilinu byla značně levnější a množství potřebné k léčbě bylo několikanásobně nižší. Hojně užívání antibiotik v druhé polovině 20. století přineslo i jeden významný negativní aspekt, a sice vznik rezistence bakterií. Proto se opět výzkum obrací k nanočásticím stříbra, u nichž zatím nebyla objevena jakákoliv získaná rezistence patogenních bakterií. Zároveň bylo zjištěno, že antibakteriální aktivita úzce souvisí s velikostí nanočástic. Malé částice mají větší povrch, s čímž zřejmě souvisí jejich vyšší antibakteriální aktivita. Nanočástice stříbra ničí několik set druhů bakterií, plísni a virů, zatímco antibiotika jen nepatrný počet.

Nanočástice stříbra jsou využívány k povrchové úpravě různých materiálů, např. textilií, z nichž se při praní mohou dostat do životního prostředí a narušit tak biologickou rovnováhu. Toxický účinek je pozorován na nejnižší taxonomické úrovni, u prokaryotických a jednoduchých eukaryotických organismů. Na konci 20. století byla objevena povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS), kdy signál jediné molekuly na adsorbované na povrchu nanočástice je zesilován.

V principu lze nanočástic kovů připravit dvěma způsoby. První možností je metoda dispergační, kdy pomocí mletí, rozbíjení či rozrušování dochází ke zmenšování částic až na nanometrové rozměry. Z mnoha důvodů, jako např. pro značnou heterogenitu produktu nebo kontaminaci získaných částic, není tato metoda příliš vhodná. Častěji používanou je metoda kondenzační, při které dochází chemickou redukcí rozpustné sloučeniny stříbra k tvorbě zárodků, které při dosažení kritické velikosti dále rostou na stabilní nanočástice stříbra.

V současnosti se v Centru pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií ÚFCH JH AV ČR zabýváme přípravou biocidních prostředků na bázi nanočástic kovů (Ag, Cu) poskytujících preventivní ochranu povrchů ošetřovaných materiálů. Snadnou přípravu nanočástic stříbra představuje metoda redukce diamminostříbrného kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ cukry, tedy přírodními látkami, což je významné vzhledem k netoxicitě vůči životnímu prostředí. Navíc lze určitým způsobem modifikovat velikost částic změnou

koncentrace reakčních složek a podmínek, při nichž reakce probíhá. Pro praktické aplikace není ovšem primárně připravená vodná disperze nanočástic stříbra příliš vhodná pro agregační nestabilitu zejména vůči přídavku elektrolytu, proto je nutná jejich stabilizace povrchově aktivními látkami nebo polymery.

Předmětem tohoto sdělení je přehled aplikací nanočástic stříbra na prokaryotních organismech a metodika přípravy nanočástic stříbra používaná v Centru pro inovace.

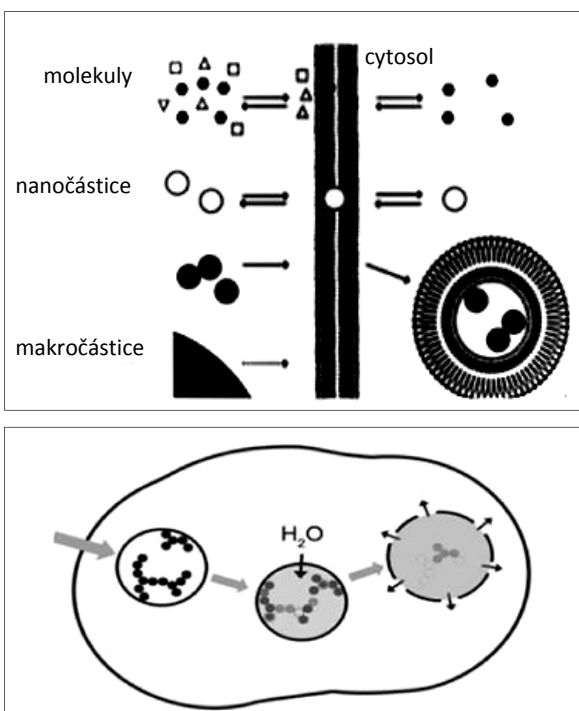
Mechanismy

Vůči vnějšímu prostředí jsou organismy chráněny buněčnou stěnou nebo buněčnou membránou složenou z lipidů. Nanočástice proto mají omezenou možnost, jak se dostat dovnitř buňky. Organické molekuly vstupují do buňky difuzí.

Bylo publikováno, že nanočástice stříbra mohou proniknout buněčnou stěnou organismu prostřednictvím membránových váčků (vesikulů), což jsou relativně malé vnitrobuněčné struktury obklopené fosfolipidovou membránou. Jakmile jsou tyto vesikuly uvnitř buňky, pronikne do nich voda v důsledku zvýšeného osmotického tlaku a tento útvar praskne. Uvolněné nanočástice stříbra následně interagují s $-SH$ skupinami proteinů, čímž dojde k inaktivaci proteinů účastnících se důležitých metabolických pochodů a usmrcení bakterie. [1]

Celý proces probíhá podle schématu na obr. 1.

Další způsob, jak mohou nanočástice nevratně poškodit buňku je proražením buněčné stěny. Velmi malé koloidní částice se chaoticky a neuspořádaně pohybují v důsledku Brownova pohybu. Hnací silou toho pohybu je difúze, při které dochází k samovolnému vyrovnání koncentrací v systému. Systém tedy směřuje do rovnováhy. Nanočástice



Obr. 1 Transport nanočástic stříbra do buňky bakterie [1]

o velikosti jednotek nanometrů se pohybují velkou rychlostí a při nárazu do buňky dojde k protržení buněčné stěny, čímž buňka přestane plnit své potřebné funkce a zanikne. Dosažení ještě větší účinnosti lze pomoci pulsů o určité vlnové délce nebo zvýšením teploty, kdy se částice stává ještě pohyblivější.

Zajímavou metodou usmrcení mikroorganismů je adsorpce nanočástic na povrchu buňky. Velmi malé částice o velikosti 1–5 nm při adsorpci na povrchu buňky uvolňují v důsledku oxidačního působení buňky značné množství stříbrných iontů, které mohou difundovat nanopóry v buněčné stěně dovnitř do buňky a následně inaktivovat proteiny, což vede k zániku buňky.

V současné době je široce diskutované téma, jaký je vlastní mechanismus biocidního účinku nanočástic a zda se liší od mechanismu působení stříbrných iontů. Z praktického hlediska je velmi důležité porovnání účinnosti nanočástic a stříbrných iontů. Zde však zatím nebylo dosaženo obecně přijímané shody. Dospět k experimentálně průkaznému jednotnému názoru je značně obtížné, protože aktivitu ovlivňuje řada faktorů, které nelze jednoznačně eliminovat. Každý připravený vzorek má určitou střední velikost nanočástic a distribuci jejich velikostí, která bývá značně široká. Na velikosti nanočástic závisí koncentrace stříbrných iontů v roztoku, které vznikají oxidací kovových částic. S klesající velikostí částice se stále více jejich atomů nachází na povrchu a méně v jejím objemu. Takže částice o velikosti jednotek nanometrů má až 50 % atomů na povrchu. Oxidaci těchto částic dochází k uvolnění velkého počtu iontů. Z nanočástic o velikosti 1 nm je tak uvolněno 50 % atomů ve formě iontů. Naproti tomu u částic o velikosti 15 nm je to méně než 1 %. Důležitým kritériem někdy bývá kromě velikosti také tvar nanočástic. Nanočástice tvaru trojúhelníku bývají u některých kmenů bakterií účinnější v jejich hubení v porovnání s nanočásticemi tvaru koule. [2] Obecně lze říci, že nanočástice stříbra mají srovnatelnou nebo lepší antibakteriální aktivitu než iontové stříbro.

Aplikace

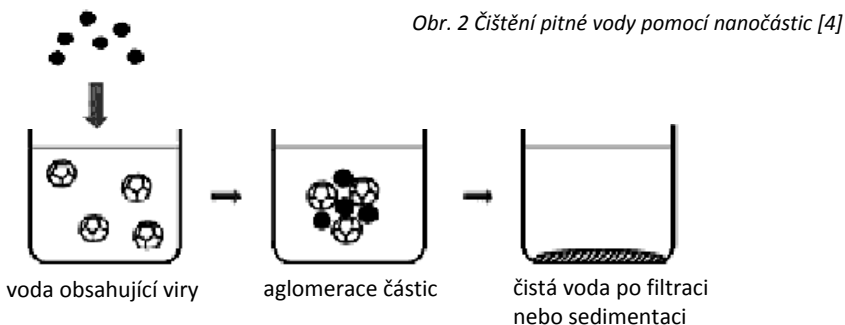
Kromě bakterií byly nanočástice stříbra testovány i na plísních (*Candida spp*), kde se stanovovala jejich fungicidní aktivita. [3] U nanočástic stabilizovaných surfaktanty a polymery byla fungistatická koncentrace výrazně nižší než u nestabilizovaných částic. V jiné studii byly použity nanočástice Ag nanosené na částicích oxidu křemičitého pro zkoumání fungicidní aktivity. Jako testovaný organismus byla zvolena plíseň *Botrytis cinerea* způsobující značné škody na vinicích či v ovocných školkách. [4] Fungicidní aktivita nanočástic stříbra byla prokázána proti plísní *Candida spp*. Tato plíseň je původcem plísňových infekcí, které mohou způsobovat otravu krve. Fungistatická aktivita nestabilizovaných nanočástic stříbra o velikosti 25 nm byla prokázána v koncentraci 0,21–1,69 µg/ml v závislosti na druhu *Candida*. U nanočástic stabilizovaných surfaktanty a polymery byla fungistatická koncentrace výrazně nižší, než u nestabilizovaných částic. Pohybovala se v rozmezí 0,054–0,84 µg/ml v závislosti na druhu. [3]

Trepka velká je nálevník žijící ve znečištěných vodách, jeho laboratorní chov není složitý a díky svým rozměrům je dobře pozorovatelný pod optickým mikroskopem. Toxickým znečištěním u organismu nejdříve dojde k omezení pohybu, následně dochází k úplnému zastavení a odumření organismu. Postupem času dojde k úplnému rozložení. Proto je jim v současné době věnována pozornost při studiu toxicitě různých nanočástic v souvislosti s jejich účinky na životním prostředí. [5]

Jak již jednou bylo řečeno, důležitou roli při antibakteriálním efektu hraje velikost částic. 25 nanometrové částice připravené modifikovaným Tollensovým procesem s použitím maltosy jako redukčního činidla vykazovaly velmi dobré účinky. Antibakteriální aktivita byla testována na G–pozitivních i G–negativních bakteriích zahrnujících i multirezistentní kmeny jako je např. methicilin–rezistentní *Staphylococcus aureus*. [6]

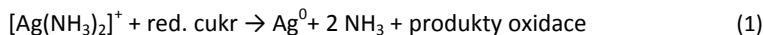
Byly také provedeny studie zkoumající antibakteriální vlastnosti stříbra v kombinaci s antibiotiky. Kombinací působení nanočástic stříbra spolu s antibiotiky bylo dosaženo zvýšené účinnosti antibiotik (Ampicillin, Kanamycin, Erythromycin, Chloramphenicol). Získané hodnoty MIC nanočástic stříbra byly 30, 35, 80 a 65 (µg/ml) pro *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Staphylococcus aureus* a *Micrococcus luteus*. [7]

Jiná aplikace je založena na odstranění virů např. z pitné vody, do níž se přidají nanočástice. Míra adsorpce velkých biomakromolekul (virů) na povrch nanočástic je tak velká, že se tato metoda využívá při technologickém čištění vody. Po naadsorbování dochází ke shlukování nanočástic a virů, až dojde k jejich „vypadnutí“ z roztoku.



Příprava disperzí nanočástic stříbra v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského

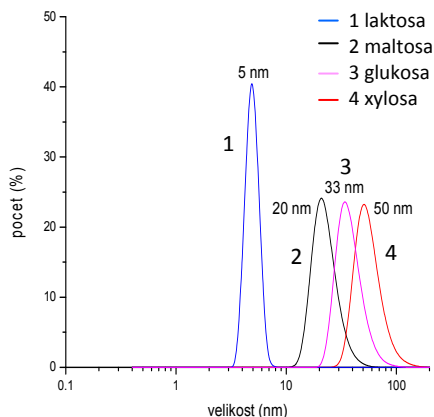
Nanočástice stříbra byly připraveny modifikovaným Tollensovým procesem podle rovnice:



Při této reakci vznikají komplikované produkty oxidace, avšak oxidační mechanismus redukujících cukrů není přesně znám. Při reakci se z komplexu uvolňuje amoniak a z toho důvodu byla hodnota pH v roztoku cca 10,5. Tento způsob přípravy nanočástic

stříbra je netoxický s ohledem na životní prostředí, protože využívá pouze přírodní látky. Jako redukční látky byly vybrány 3 druhy cukrů, z nichž každý má jiné redukční vlastnosti. Obecně jsou za lepší redukční činidla považovány disacharidy, jejichž prostřednictvím lze připravit částice v rozmezí jednotek až desítek nanometrů v závislosti na změně reakčních podmínek. Velikost připravených nanočástic sahá od jednotek nanometrů po desítky (obr. 3).

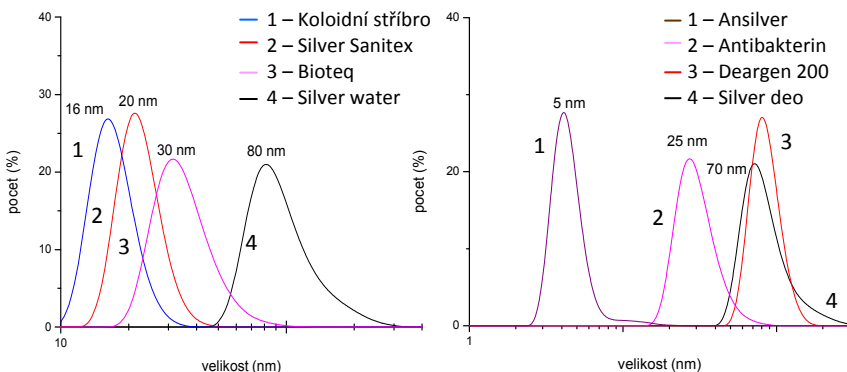
Obr. 3 Distribuce velikostí nanočástic stříbra připravených redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ různými cukry



Na obr. 4 a v tab. 1 jsou uvedeny distribuce velikostí nanočástic stříbra a koncentrace stříbra v několika komerčních přípravcích obsahujících nanočástice stříbra. Je patrné, že mezi nimi jsou značné rozdíly v obou parametrech. Bude proto velmi důležité zjistit korelace mezi vlastnostmi přípravků (kromě stříbra mohou obsahovat i další látky).

Tabulka 1 Přehled velikosti a koncentrace částic stříbra u různých komerčních přípravků

Produkt	Max. distribuce velikosti částic [nm]	Konc. Ag [$mg \cdot l^{-1}$] (AAS, VŠCHT)
Koloidní stříbro	20	5,9
Silver Sanitex	25	5,42
Silver Protect	70	–
Silver Water	50–300	3,69
Deargen–200	70–100	–
Antibakterin Strong	3–5	42,5
Ansilver Profisan	5–10	–
BIOTEQ – Nano Ag	30	6660
Laktosový koloid	5	23,7
Maltosový koloid	20	23,2
Xylosový koloid	50	23,4
Glukosový koloid	33	–



Obr. 4 Velikostní distribuce částic stříbra u různých komerčních přípravků

Závěr

Redukci stříbrných iontů cukry je možno připravit částice stříbra o různé velikosti. Aby takto připravené nanočástice byly použitelné v biocidních prostředcích, bude nutno věnovat pozornost jejich stabilizaci, aby byla zachována jejich aktivita i v reálné prostředí, kde jsou vystaveny účinku např. různých elektrolytů, což může vést k jejich aglomeraci či deaktivaci vlivem např. chloridových aniontů vedoucí k vysrážení nerozpustného chloridu stříbrného.

V současné době byly zahájeny testy biocidního účinku připravených nanočástic na vybraných druzích řas na Ústavu biochemie a mikrobiologie FPBT VŠCHT.

Literatura

1. Stark V.J.: *Angeandte Chemie International Edition*, 50: 1242–1258 (2011).
2. Sotiriou G. A., Pratsinis S. E.: *Environ. Science and Technology*, 44, 5649–5654 (2010).
3. Panáček A., Kolář M., Večeřová R., Pucek R., Soukupová J., Kryštof V., Hamal P., Zbořil R., Kvítek L.: *Biomaterials* 30, 6333–6340 (2009).
4. Seong–Dae O., Seung–ho L., Seong–Ho C., In–Soo L., Yun–Mi L., Jong–Han C., Hae–Jun P.: *Physicochemical Engineering and Aspects*, 275, 228–233 (2006).
5. Vaníčková M. et al.: *Chemické listy*, 104, 945–949 (2010).
6. Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Virender K. S., Nevěčná T., Zbořil R.: *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16248–16252 (2006).
7. Fayaz A. M., Balaji K., Girilal M., Yadav R., Kalaichelvan P. T., Venketesan R.: *Nanomedicine*, 6, 103–109 (2010).

Publikovaný výzkum byl proveden v rámci projektu NAKI č. DF11P01OVV012 Ministerstva kultury České republiky

Biocidní účinnost prostředků na bázi nanočástic stříbra

Pavína Adámková, Jana Říhová Ambrožová, Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha

Problematika biodeteriorace povrchu substrátů

Vlivem přítomnosti sinic, řas, mikromycet, lišejníků a mechorostů dochází k estetickému poškození budov, k jejich funkční degradaci a charakteristickému vegetačnímu zbarvení [1]. Nejčastějšími kolonizátory substrátů jsou jednobuněčné sinice (*Gloeocapsa*, *Chroococcus*) a vláknité sinice (*Phormidium*), jednobuněčné řasy (*Chlorella*, *Chlorococcum*, *Stichococcus*) a vláknité řasy (*Klebsormidium*). Kolonizace substrátů lišejníky je dána charakterem stélky a její schopností pronikat povrchem substrátu a schopností odolávat extrémním výkyvům teplot a obsahu vody v prostředí. Navíc přistupuje i fakt toho, že lišejník je tvořen fykobiontem a mykobiontem, které dávají organismu zcela specifické vlastnosti [2,3].

V závislosti na fyzikálních charakteristikách povrchu kamene (mramor, vápenec, travertin, dolomit, pískovec a žula apod.), mikroklimatu a podmínkách prostředí je ovlivněna kolonizace cílovými organismy. Bakterie, sinice a řasy kolonizují substráty jako první, čímž vzniká biofilm a podklad pro další troficky významné organismy [4]. Na vytvořeném organickém materiálu biofilmů se vyživují heterotrofní organismy, které využívají zdroj uhlíku a dusíku a intracelulární produkty uvolněné lýzí buněk řas a sinic. Kolonizace kamene závisí přímo na porozitě, drsnosti, hygroskopicitě a vzlínavosti vodního sloupce, které ovlivňují dostupnost vody pro mikroorganismy. Navíc přistupují fyzikální a chemické vlivy, které biodeterioraci synergisticky umocňují [5].

Představení projektu

Výzkum projektu č. DF11P010VV012 je zaměřen na řešení úkolů tématické priority Materiály a technologie pro záchranu a zachování kulturního dědictví Programu NAKI. Jedním z jeho cílů je vývoj nových materiálů a nanotechnologií, které by byly na bázi biocidních prostředků o zvýšené účinnosti a zároveň byly šetrné k ošetřovanému materiálu i k životnímu prostředí.

Nanotechnologie a nanočástice

Nanotechnologie vychází z předpokladu, že každý povrch má své specifické vlastnosti a prostřednictvím nanovrstev je možné tyto vlastnosti modifikovat. Pokud se aplikuje nanotechnologie do přípravků a materiálů, prodlouží se jejich životnost a usnadní i údržba. Povrchy materiálů se tak stávají mechanicky i chemicky odolné, snižuje se sací schopnost materiálu či jsou chráněny proti korozi. Ošetřený povrch nedovoluje bakteriím a plísním jejich usazování a plochy jsou tak dlouhodobě čisté a hygienicky nezávadné.

Současné nanotechnologie využívají různé prvky a sloučeniny, často jsou využívány kovové částice (stříbro, zlato, měď, zinek, titan), které se jako nanočástice aplikují v nanovrstvě na povrch ošetřovaného materiálu nebo se aplikují ve formě částic rozptýlených v roztoku. Při aplikaci zvolených kovových částic se uvažuje oligodynamický efekt, který je vlastností kovů bránit růstu a množení virů, bakterií, řas, mikromycet a parazitů. Nanočástice je útvar, jehož alespoň 1 rozměr leží pod hranicí 100 nanometrů („*nano*“ je obecně označení pro 10^{-9} . Nanometr je tedy 10^{-9} m, nebo jinak 1 miliontina milimetru.) Množství nanočástic se obvykle udává v ppm (tj. „*parts per million*“), což znamená, že 1 díl připadá na milion dílů (roztoku, vody, apod.), např. 1 ppm stříbra je tedy 1 mg v jednom kg vody. Nanočástice mají zajímavé vlastnosti závislé na jejich velikosti, mají extrémně velkou plochu povrchu, která poskytuje lepší kontakt s mikroorganismy. Čím jsou částice menší, tím silnější je jejich katalytická aktivita. Přesto se mnoho studií příliš nezabývá vztahem mezi velikostí nanočástic a jejich působením na eukaryotické buňky.

Nanočástice stříbra byly jedny z prvních nanočástic kovů, které vstoupily na komerční trh. Výrobci využívají antimikrobiální vlastnosti nanočástic stříbra jejich přidáním do čistících prostředků, hraček, oblečení a nátěrů uvnitř praček, čímž se nanomateriály dostávají vymýváním do prostředí prostřednictvím odpadních vod a jinými cestami. Jakékoliv technologie a aplikace je doporučeno využívat s rozmyslem a s rozvahou. Opakované dávkování nanočástic do ekosystému může vést k významnému ovlivnění biocenóz [6].

Stříbro a jeho působení

Stříbro, jako kov, je v podstatě inertní, nicméně i přes to reaguje např. s vodou, čímž se ionizuje. Ionizované stříbro je velmi reaktivní, váže se na tkáňové proteiny a způsobuje strukturální změny v bakteriálních buněčných stěnách a jaderných membránách eukaryotických buněk, což vede k deformaci a následné smrti buňky [7].

Stříbro je přírodní antibiotikum, dezinfekční látka a kosmetikum, antibakteriální vlastnosti stříbra jsou závislé na jeho množství a míře jeho uvolnění.

Stříbro se v prostředí (či organismech) vyskytuje v různých formách – jako stříbro kovové, iontové (soli stříbra, Ag^+ a částečně AgH), koloidní (suspenze nanočástic rovnoměrně rozptýlených ve vodním prostředí či na hydrofilním nosiči), částicové (bez elektrického náboje), apod. Různé formy výskytu mají i různé mechanismy účinku na vystavené organismy, který lze pozorovat na morfologických a strukturních změnách buňky. Iontové stříbro působí rychle, nicméně jeho zásoba se brzy vyčerpá (obvykle během několika dní), naproti tomu kovové částice podléhají chemické reakci, kterou se mění na iontovou formu pomalu (až 200 dní). Při aplikaci částice nebo nanočástice se významně uplatňuje dostupný povrch částice. Například v případě stříbra má 1 gram čistého kovu (tvaru kuličky) povrch $10,6 \text{ cm}^2$. Pokud bude 1 gram tvořený nanočásticemi o průměru 10 nm, pak jejich povrch bude dohromady $600\,000 \text{ cm}^2$. Tento obrovský nárůst plochy dovoluje i při pomalé tvorbě stříbrných iontů dosažení dostatečné koncentrace.

Stříbrné nanočástice vykazují efektivní antibakteriální působení díky neobyčejně velkému povrchu, což umožňuje lepší kontakt s mikroorganismem. Předpokladem je, že rozdíly v akutní toxicitě budou významně ovlivněny rozdílnou velikostí nanočástic, chemickým složením a typem organismu.

Stříbro při styku s organismem reaguje s buněčným povrchem, s bílkovinami, navazuje se většinou na respirační proteiny (enzymy) obsahující thiolové skupiny, a tím blokuje buněčné dýchání [8]. Pozitivně nabitě ionty stříbra jsou pro mikroorganismy vysoce toxické, vykazují vysokou afinitu k negativně nabitým bočním skupinám biologických molekul, jako jsou sulfohydryl, karboxyl, fosfáty a jiné nabitě skupiny nacházející se v mikrobiálních buňkách [9]. Tento princip působení je i důvodem, proč si patogenní organismy nemohou na přípravky a preparáty s koloidním stříbrem vyvinout rezistenci [10]. Stříbro reaguje s aminovými, imidazolovými, fosfátovými a karboxylovými skupiny membrán či enzymů, čímž způsobují jejich denaturaci [11]. Proces blokace fosfátu vlivem přítomného stříbra byl popsán u bakterie *Escherichia coli*, u které stříbro způsobilo postupné uvolňování fosfátu, manitolu, sukcinátu, prolinu a glutaminu z buněk [12].

Pokud stříbro pronikne dovnitř buňky, reaguje buňka bakterie na koncentraci stříbra změnou tvaru DNA (struktura s nízkou molekulární hmotností v centru buňky), zhuštěním její formy a neschopností její replikace, čímž se zastaví růst buňky a nastává buněčná smrt. V podstatě se v tomto případě částice stříbra chovají jako magnet, který přitahuje částice DNA k sobě [13]. Stříbro se může ukládat v buňce, v cytoplazmě, v organelách, v mitochondriích, při vyšších koncentracích pozměňuje morfologii buněk. Významně deaktivuje fyziologické funkce, mezi které patří syntéza buněčných stěn, buněčný transport a povrchová aktivita enzymů, syntézu a transkripci nukleových kyselin (DNA, RNA), proteosyntézu, funkci bílkovin, apod. [9]. Lze tudíž konstatovat, že toxicita a účinky stříbra jsou ve své podstatě neselektivní. Stříbro vykazuje antimikrobiální aktivitu proti širokému spektru lékařsky zajímavých mikroorganismů včetně bakterií, hub a kvasinek [9]. Toxicita stříbra je jiná pro nebuděčné a buděčné organismy, prokaryotické a eukaryotické organismy, jednobuděčné a mnohubuděčné organismy, aerobní a anaerobní organismy (koloidní stříbro je účinnější na anaerobní mikroorganismy), jiná je pro producenty, destruenty a konzumenty.

Preparáty se stříbrem a jejich účinnost

Pro potřeby řešeného projektu byl prozkoumán trh s dostupnými komerčními výrobky řady firem, reklamujících přítomnost nanočástic stříbra, koloidního či iontového stříbra (viz tabulka 1). Nabízené produkty mají často atest na deklarovanou účinnost eliminace patogenních organismů, bakterií a plísní, nicméně testy na řasách a vyšších organismech většinou doložené nejsou. Zdrojem informací o charakteru, specifikaci a použití přípravků, byly získány z volně dostupných portálů web stran společností. Deargen-200 je zahraniční výrobek používaný k dezinfekci vody. Koloidní stříbro, Silver Water a Antibakterin Strong distribuují kosmetické firmy či firmy zabývající se zdravím a životním

stylem. Silver Sanitex, Silver Protect, Bioteq jsou určeny pro technické aplikace na ošetření povrchů apod. Výsledky z níže uvedeného testování nejsou placenou či neplacenou reklamou, nebo doporučením pro použití přípravků.

Tabulka 1 Komerčně dostupné a vybrané přípravky s částicemi stříbra

Popis produktu	Specifikace, složení a dostupnost	Použití
Deargen-200	Komplexní ionty stříbra. Složení koncentráту: destilovaná voda, elektrolytické ionty stříbra, ligandy a synergické potravinářské látky kyselina citronová, peroxid vodíku, aj. Koncentrace stříbra je 200 mg·l ⁻¹ .	
Koloidní stříbro	Čisté metalické stříbro suspendované v čisté lékařské vodě. Velikost částic od 1,5 do 5 nm. Dodáván v koncentraci 10 ppm .	Aplikuje se na suchý a čistý povrch ve vzdálenosti 20 cm, spotřeba je 10 až 20 ml/m ² , doba působení 24 hodin.
Silver Water	Přírodní kosmetika bez parfemace a jakýchkoliv chemických přísad.	
Antibakterin Strong	Dodává se v objemu 500 ml, obsahuje koncentraci stříbra 40 ppm	Používá se vně (ekzémy bakteriálního původu, kožní plísně), lze použít i k dezinfekci povrchů (pracovní desky kuchyňských linek, WC), k vystříkání bot, ap.
Silver Sanitex	Neobsahuje isopropylalkohol. Vyrábí se v koncentracích 10 a 30 ppm (dle použití).	Balení o obsahu 500 ml vystačí na plochu cca 15 až 20 m ² zasaženého prostoru.
Silver Protect	Přípravek je alkoholovou směsí speciálních nanoaditiv, obsah VOC je 100 %.	Aplikuje se v množství 100 až 150 ml/m ² na povrch nástřikem. <i>Přípravek není komerčně dodáván.</i>

Vybrané preparáty byly postupně aplikovány nejprve v reálném prostředí na beton (popř. maltu), různé porozity, sklonu (vzhledem k terénu), plast (i polykarbonát), kámen, hliník (popř. kov), kanadský šindel (střešní krytina vyrobená z organických vláken a bitumenu – živice), dřevo. Tímto způsobem byla předběžně zjištěna eliminace již vytvořeného fototrofního nárůstu různé velikosti plochy, mocnosti vrstvy a stáří. Testované přípravky Silver Sanitex a Silver Protect byly velmi účinné nejen po několika dnech expozice, ale i po delší době vystavení ploch, jimi ošetřených a ponechaných působení povětrnostních podmínek (i po 9 měsících po ošetření lze konstatovat, že aplikace přípravku byla velmi účinná k eliminaci řasového, mechového či lišejníkového nárůstu).

Jelikož se přípravky se stříbrem při testech přímé aplikace na plochy, porostlé mikroorganismy, v reálném prostředí osvědčily, přistoupilo se k laboratornímu testování účinnosti s cílem zjištění inhibiční koncentrace (IC₅₀, EC₅₀), viz tabulka 2 a obr. 1 a 2.

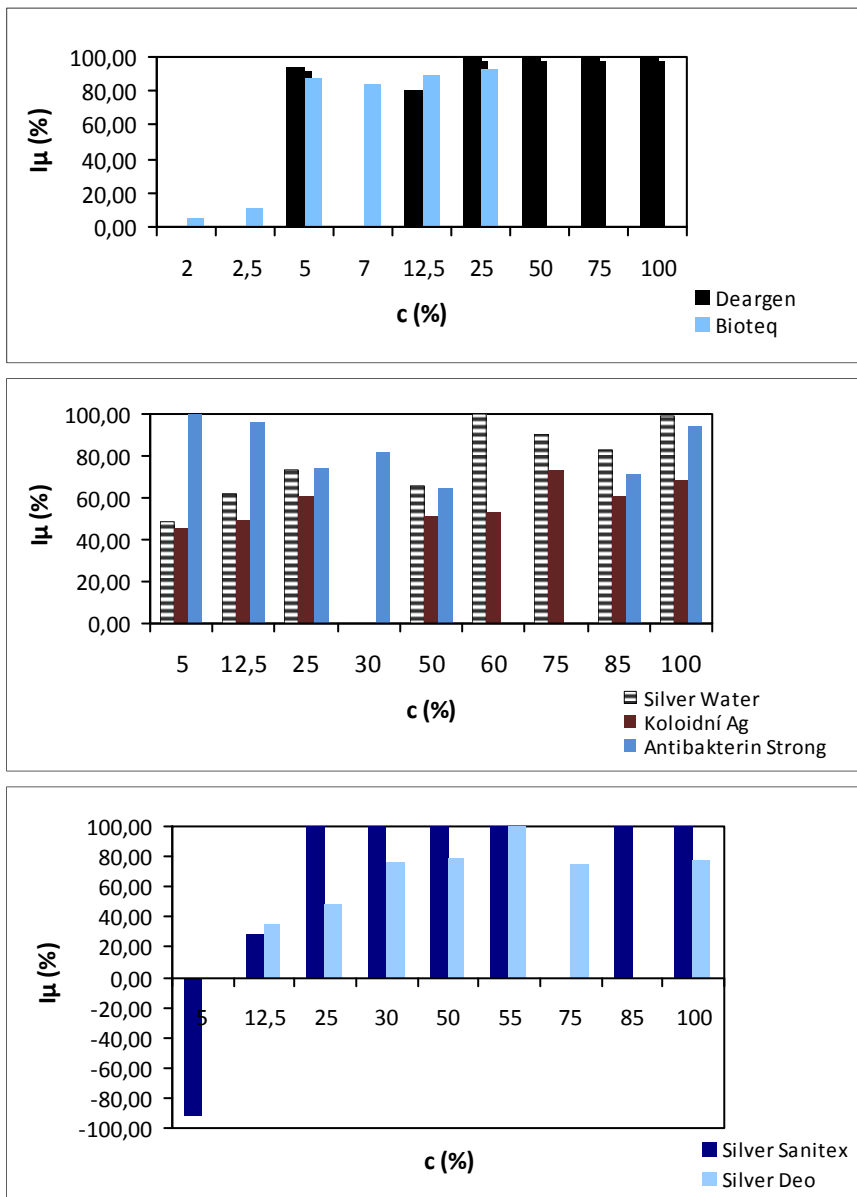
Tabulka 2 Výsledky stanovení inhibičních testů komerčních přípravků s řasou *Scenedesmus quadricauda*

	Deargen-200	Koloidní Ag	Silver Water	Antibakterin Strong	Silver Sanitex	Silver Deo	Bioteq
EC_{50}	1,7 [mg/l]	0,35 [ppm]	1,7 [%]	781 [ppm]	$2,0 \cdot 10^{-9}$ [g/kg]	0,023 [%]	0,034 [ppm]
KI	[1,6; 1,8]	[0,3; 0,4]	[-5,0; 5,7]	[780; 782]	[-1,6; 1,6]	[-0,8; 0,8]	[-0,4; 0,5]
EC_5	0,2	$1,35 \cdot 10^{-4}$	1,0	$248 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,12	$2,3 \cdot 10^{-3}$
EC_{95}	17,9	$60 \cdot 10^3$	3,0	2,5	$3,8 \cdot 10^{-9}$	0,04	0,62

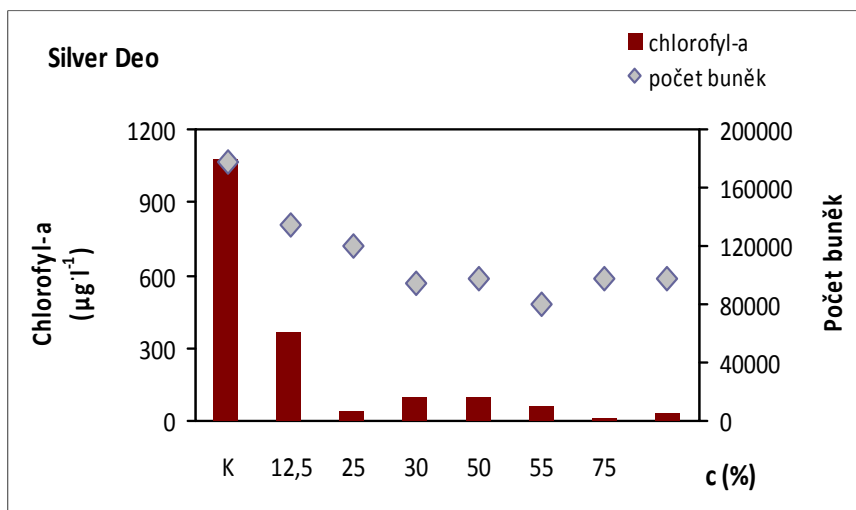
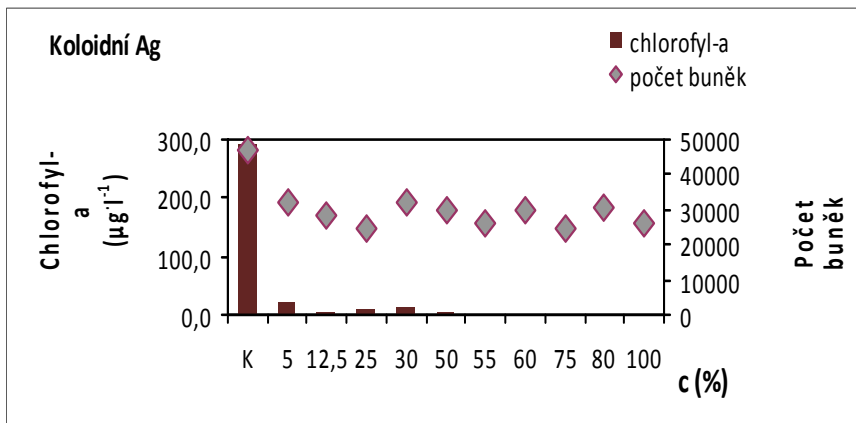
EC_{50} = tzv. efektivní středně účinná koncentrace, při které je inhibováno 50 % nasazených testovacích organismů (v tomto případě suspenze řas); KI = konfidenční interval, tzv. interval spolehlivosti stanovené hodnoty; EC_5 = koncentrace, při které je inhibováno 5 % nasazených testovacích organismů; EC_{95} = koncentrace, při které je inhibováno 95 % nasazených testovacích organismů

Nakolik je účinná deklarovaná složka stříbra v preparátu, jaká je její koncentrace a do jaké míry je aplikovatelná na povrchy, bylo nutné prověřit při laboratorních testech s kulturami řas. Z dostupné literatury bylo zjištěno, jaké druhy řas, ze skupiny chlorokokálních či vláknitých řas, nejčastěji kolonizují povrchy. Při úvaze přípravy řasového testu, jeho průběžného vyhodnocení (počítat buňky nebo vlákna) a konečné zjištění střední účinné inhibiční koncentrace (zjistit z počtu buněk nebo jen na základě inhibice růstu koncentrace chlorofylu-a) byla zvolen modelový organismus *Desmodesmus* (*Scenedesmus*) *quadricauda* kmen Greifswald 15 ze sbírky řas BÚ AVČR Třeboň. Tato řasa v systematickém přehledu patří mezi tzv. zelenivky (*Chlorophyceae*) řádu *Chlorellales*, jedná se o chlorokokální řasy (jednobuněčné zelené řasy), které se často vyskytují ve volné vodě i v nárostech na povrchu smáčených či ve vodě ponořených předmětů. Je organismem, který nevytváří odpočinková stádia, dobře se kultivuje, při testech je podstatně jednoduchý způsob vyhodnocení míry odezvy na zkoušenou látku a interpretace výsledků. *Scenedesmus quadricauda* je také organismem, na kterém byl vyvinut původní řasový test toxicity a test na stanovení trofického potenciálu vody.

Test toxicity na řasách spočívá ve zjištění inhibice růstu buněk řas vystavených působení zvolené látky (koncentrace). Po dobu 96 hodin se denně prošetřuje vzorek testované látky s nasazeným organismem pod mikroskopem na rastru počítací komůrky, čímž se zjistí počet buněk (či cenobii) v objemu 1 ml. Ze zjištěných počtů buněk (či cenobii) řas v průběhu testu se zjistí inhibice růstu a případná IC_{50} . Při pozorování buněk řas pod mikroskopem je patrná destrukce buněk, průnik částic stříbra dovnitř buněk, deformace protoplastu, adsorbce částic apod. Testy se doplňují informací o vitalitě organismů na základě fluorescence fotosyntetických pigmentů pod fluorescenčním nástavcem mikroskopu. Důležitou informací je i stanovení koncentrace chlorofylu-a (podle ISO 10 260), který udává nepřímou informaci o biomase organismu. Koloidní ani iontové stříbro nemá vliv na zastoupení fotosyntetických barviv a případnou interferenci při stanovení koncentrace chlorofylu-a [14].



Obr. 1. Porovnání inhibice jednotlivých přípravků



Obr. 2 Stanovení koncentrace chlorofylu-a
nahore – u účinného přípravku Koloidní Ag, dole – u méně účinného přípravku Silver Deo

Aplikovaný test toxicity (účinnosti inhibice růstu řas) byl modifikován na základě ISO 8692. Modifikace spočívá ve volbě jiného typu zředovací vody, výchozí koncentraci řasového inokula (20 tisíc cenobii, cenobium je mnohobuněčný útvar, jedná se o seskupení dceřiných buněk s počtem odpovídajícím 2^n) a objemu testovaného roztoku (25 ml). Aby se předešlo případné reakci preparátu se zředovacím médiem, a tím pádem i případné interferenci složek v roztoku, byl zvolen Knoppův roztok. Vyšší koncentrace řasového inokula v menším objemu testovaného roztoku zaručuje správné

výsledky stanovení koncentrace chlorofylu-a na začátku testu, přesnější výpočet inhibice růstu a možnost více sad paralelního stanovení v rámci jednoho testu.

Závěr

Testované komerčně dostupné přípravky s částicemi stříbra vykazovaly účinnost eliminace fototrofních nárostů na exponovaných plochách. Laboratorními testy inhibice růstu řas a případné eliminace fototrofních organismů bylo zjištěno, že nejvyšší toxicitu vykazuje přípravek, který obsahuje nanočástice stříbra s větší reakční plochou než ostatní částice. Koloidní stříbro je ve vodném roztoku méně stabilní než nanostříbro a jeho účinky v porovnání např. s přípravkem Silver Water, jsou nižší. Nanočástice stříbra pronikaly do buněk a způsobovaly celkový rozpad buněčné struktury. Další přípravek s obsahem nanočástic stříbra, Silver Sanitex, byl také vysoce účinný, avšak v porovnání s Deargenem se projevoval méně. U Deargenu se účinky projeví již po 24 hodinách aplikace i v těch nejnižších koncentracích, kdežto účinky přípravku Silver Sanitex byl v nejnižších koncentracích spíše stimulační. V důsledku intracelulárního rozpouštění dochází k toxickému působení nanočástic uvnitř buňky, a tak mohou být napadeny i vnitřní orgány (popř. orgány). V rámci vodní expozice bylo již dříve prokázáno, že nanočástice mohou být více toxické než odpovídající ionty. Z přípravků obsahující koloidní stříbro byl vysoce účinný přípravek Antibakterin Strong.

Řešené téma je velmi perspektivní a do budoucna je zapotřebí provést další laboratorní testy se suspenzemi stříbra, nanočástic i koloidních částic a zjistit tak účinek formy, typu, koncentrace stříbra apod. Kromě laboratorních testů s řasami v roztoku bude nutné přistoupit i k ověření účinku látek na plochy porostlé modelovými organismy. Naším cílem je vypracování i vhodné metodiky pro případné ověřování účinnosti přípravků na kontaktních plochách. Dalším krokem bude přímá aplikace v reálném prostředí s nárosty organismů na plochách staveb.

Současně se vyvíjí nové preparáty obsahující různé formy stříbra (velikost, koncentrace v ppm, apod.) a dále se modifikuje i vhodná, snadno proveditelná, opakovatelná a v praxi snadno aplikovatelná metodika kontaktních testů.

Použitá literatura

1. Ortega-Calvo J. J., Ariño X., Hernandez-Marine M., Saiz-Jimenez C.: Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms. *Science of the Total Environment*, 167, 329–341(1995).
2. Prieto B., Silva B., Rivas T., Wierzchos J., Ascaso, C.: Mineralogical transformation and neof ormation in granite caused by the lichens *Tepromela atra* and *Ochrolechia parella*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 40, No 24 191–199 (1997).
3. Ascaso C., Wierzchos J., Castello R.: Study of the biogenic weathering of calcareous litharenite stones caused by lichen and endolithic microorganisms. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 42, 29–38 (1998).

4. Bolívar F. C., Sánchez-Castillo P. M.: Biomineralization processes in the fountains of the Alambra, Ganada, Spain. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 40, 205–215 (1997).
5. Miller A. Z., Dionisio A., Macedo M. F.: Primary bioreceptivity: a comparative study of different Portuguese lithotypes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 57, 136–142 (2006).
6. Panyala N.R., Peña-Méndez, E.M. Havel J.: Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health?, *Journal of applied biomedicine*, 6, č. 3, 117–129 (2008).
7. Lansdown A.B.: Silver. I: Its antibacterial properties and mechanism of action, *Journal of Wound Care*, 11, č. 4, 125–130 In : Rai, M., Yadav, A., Gade, A.: Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances*, 27, č. 1, 76–83 (2009).
8. Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt, K., Kouri J. B., Ramirez J. T., Yacaman M. J.: The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, č. 10, 2346–2353 (2005).
9. Prnka T., Šperlík K.: *Bionanotechnologie, nanobiotechnologie, nanomedicína*. 1. vyd. Ostrava: Repronis, 2006. 177 s. ISBN 80-7329-134-7.
10. http://www.h-poradna.cz/koloidni_stribro.php (on-line, 12.04.2012)
11. Percival S. L., Bowler P. G., Russell D.: Bacterial resistance to silver in wound care, *Journal of Hospital Infection*, 60, č. 1, 1–7 (2005).
12. Rai M., Yadav A., Gade A.: Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, č. 1, 76–83 (2009).
13. Liao S. Y., Read D. C., Pugh, W.J., Furr J. R., Russell A. D.: Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions. *Letters in Applied Microbiology*, 25, č. 4, s. 279–283 (1997).
14. Vyslyšelová P.: *Studium interakce nanočástic stříbra s fotosyntetickými pigmenty zelených řas*. Bakalářská práce, UP Olomouc, 2010.

Publikace byla vytvořena v rámci projektu NAKI č. DF11P01OVV012 Ministerstva kultury České republiky

Projekt NANOFORART

Fakulta restaurování Univerzity Pardubice a Gema Art Group testují nové nano-materiály určené k ochraně kulturního dědictví

Univerzita Pardubice a Gema Art Group patří mezi hlavní partnery projektu aplikovaného výzkumu NANOFORART. NANOFORART je mezinárodní tříletý projekt financovaný Evropskou unií s celkovým rozpočtem 2 900 000 €. Přidělená částka ve výši 256 000 € bude českými partnery projektu využita zejména pro spolupráci na vývoji a testování nanomateriálů včetně aplikačních možností na autentických objektech. Projekt NANOFORART přispěje tak díky široké mezinárodní a mezioborové spolupráci k vývoji nových konzervačních technologií a k rozšíření možností péče o kulturní dědictví.

Hlavním cílem projektu NANOFORART je vyvinout a uvést na trh funkční materiály vycházející z moderních nanotechnologií, které naleznou své uživatele jak mezi kulturními institucemi, tak i mezi jednotlivými restaurátory po celém světě. Do projektu se pod vedením italského výzkumného centra CSGI (Center for Colloid and Surface Science) se sídlem ve Florencii zapojilo 15 institucí z Itálie, Dánska, Španělska, Velké Británie, Německa, Francie, Slovenska, Mexika a České republiky.

Hlavním přínosem projektu bude vývoj nanodisperzí, micelárních roztoků, mikroemulzí a gelů, které nabídnou nové a zároveň velmi šetrné možnosti konzervování-restaurování a ochrany uměleckých děl. Výzkumná činnost projektu bude zaměřena na vývoj snadno použitelných metod využívajících nano-materiály k čištění a zpevňování kamene, historických omítek a nástěnných maleb. Zvláštní pozornost je rovněž věnována využití nanomateriálů při odkyselování a konzervaci papíru a pergamenu. Společným cílem je připravit materiály a technologie bez negativního dopadu na lidské zdraví nebo životní prostředí.

Druhá část projektu klade důraz na sdílení a přenos technologií mezi hlavními partnery projektu, díky kterému bude možné uskutečnit standardizaci aplikačních postupů, komercializaci nově vyvinutých materiálů a technologií a v neposlední řadě také vyhodnotit jejich ekologickou nezávadnost. Od svého počátku je projekt zaměřen na zavedení nano-materiálů do konzervátorské a restaurátorské praxe a k jejich rozšíření mezi koncové uživatele. Důležité místo v projektu proto zaujímají muzea a jiné kulturní instituce, které budou nově vyvinuté materiály a technologie nejen testovat a pro své potřeby využívat, ale v rámci uvedení těchto materiálů do praxe i proškolovat zájemce z řad odborných restaurátorů či konzervátorů.

Více informací o projektu lze získat na jeho internetových stránkách:
www.nanoforart.eu, případně na adrese petra.lesniakova@upce.cz

UPCEFR – Fakulta restaurování Univerzity Pardubice
partner projektu NanoforArt č. 7, Česká republika

GEMA – GEMA, Gema Art Group
partner projektu NanoforArt č. 13, Česká republika

Fakulta restaurování Univerzity Pardubice je od roku 2005 jedním ze dvou univerzitních pracovišť, které zabezpečuje výchovu vysokoškolsky vzdělaných restaurátorů.

Hlavní náplní práce společnosti *Gema Art Group* je restaurování a konzervace památkově chráněných objektů. Spolupráce obou institucí poskytuje ideální propojení mezi vývojovou, výzkumnou a aplikační složkou projektu. Fakulta uplatňuje své zkušenosti především z oblasti mezioborového systematického výzkumu a z řešení jiných národních i mezinárodních projektů. Za klíčovou úlohu společnosti *Gema Art Group* lze považovat odzkoušení nově vyvinutých nanomateriálů a technologií v rámci restaurátorské praxe na vybraných památkových objektech.

Informace o všech hlavních partnerech projektu na: www.upce.cz/fr/, www.gemaart.cz/

Obsah

Možnosti využití nanomateriálů v památkové péči	5
<i>Petr Kotlík, VŠCHT Praha</i>	
Micelární roztoky a mikroemulze pro čištění historických materiálů	10
<i>Jiří Rathouský, Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v.v.i., AV ČR</i>	
Laboratorní použití micelárních roztoků a mikroemulzí při čištění historických materiálů.....	18
<i>Markéta Škrdlantová, Anna Fialová, Klára Drábková, Petr Kotlík, Ústav chemické technologie restaurování památek VŠCHT Praha</i>	
Nanovápná pro konsolidaci porézních materiálů – principy, mechanismy.....	23
<i>Jiří Rathouský, Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v.v.i., AV ČR</i>	
Testování „nanosuspenzí“ na bázi hydroxidu vápenatého v rámci projektu Stonecore	32
<i>Luboš Machačko, Jana Dunajská, Dana Macounová, Karol Bayer , Fakulta restaurování Univerzita Pardubice, Litomyšl</i>	
Nanočástice stříbra – biocidní ochrana historických materiálů	38
<i>Radek Žouželka, Centrum pro inovace v oboru nanomateriálů a nanotechnologií, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v.v.i., AV ČR</i>	
Biocidní účinnost prostředků na bázi nanočástic stříbra	44
<i>Pavlna Adámková, Jana Řihová Ambrožová, Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha</i>	
Projekt NANOFORART	53

Odborný garant semináře:

Petr Kotlík, ÚCHTRP VŠCHT Praha, kotlik.p@vscht.cz, tel.: 220 443 684

Organizační garant semináře:

*Společnost pro technologie ochrany památek, Valdštejské nám. 3, 118 01 Praha 1,
STOP, P. O. Box 101, 274 01 Slaný
Tel.: 312 520 730, 724 029 206, stop@volny.cz, http://wstop.colweb.cz/*

Sborník přednášek z odborného semináře
Společnosti pro technologie ochrany památek

Editor Olga Kotlíková

© STOP 2012