

Biokoroze anorganických materiálů

Bc. Petra Plášková

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Petra PLÁŠKOVÁ
Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí
Téma práce: Biokoroze anorganických materiálů

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma. V úvodu definujte terminologii používanou v této problematice. Dále se v práci zaměřte na: typy prostředí pro studium biokoroze; zástupce mikroorganismů podílejících se na biokorozi; metody sledování průběhu biokoroze a hodnotící kritéria rozsahu znehodnocení anorganického materiálu.
2. Na základě literární studie navrhnete typ prostředí pro studium biokoroze anorganických materiálů – geopolymérů, zvolte vhodnou metodiku a hodnotící kritéria rozsahu biokoroze. Jako studovaný materiál použijte geopolymery, standardní a plněné odpadní surovinou. Zvolené testy realizujte, proveďte vzájemné srovnání vzorků vzhledem k druhu plniva a výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Richard Wasserbauer, *Biologické znehodnocení staveb*, první vydání, Nakladatelství Arch, 2000, ISBN 80-86165-30-2 R. Kumar, A. V. Kumar, *Biodeterioration of Stone in Tropical Environments*, 1999 by the J. Paul Getty Trust, ISBN 0-89236-550-1 Stávající monografická a časopisecká literatura na ÚIOZP Literární databáze dostupné online na síti UTB

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

19. února 2008

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2008

Ve Zlíně dne 19. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
pověřený ředitel ústavu

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá studiem biokoroze a fotodegradace geopolymerů. Jako testovaný materiál byly použity 3 typy geopolymerů (jeden bez plniva, dva s přidavkem plniv – mletý pískovec a odpadní slévárenský písek). Biokoroze byla sledována ve vodném aerobním prostředí bez inokulace a nebo za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu a také v půdním prostředí. Pro studium fotodegradace bylo využito UV záření. Pro zhodnocení míry poškození testovaných materiálů vlivem biokoroze a fotodegradace byla stanovena pevnost v tlaku, mrazuvzdornost, nasákavost, také byla použita gravimetrie a byly pozorovány makroskopické změny na povrchu geopolymerů. Celkově se biokorozi ani fotodegradaci nepodařilo během 105 dní prokázat. Bylo zjištěno, že je doba pro posouzení změn ve vlastnostech materiálu vlivem biokoroze nedostačující. Makroskopické změny, které by mohly být způsobeny biokorozí, byly pozorovány pouze na povrchu vzorků uložených v půdě. Vzorky bez plniva byly znehodnoceny nejvíce. U vzorků vystavených vodnému aerobnímu prostředí se směsnou mikrobiální kulturou v podobě aktivovaného kalu nedošlo vlivem působení mikroorganismů k žádným změnám, pouze se potvrdil vysoký stupeň abraze v důsledku intenzivní aerace. Z provedených testů také vyplývá, že se s přidavkem plniva zlepšila nasákavost a mrazuvzdornost vzorků, ale zhoršila se naopak pevnost v tlaku a abraze povrchu.

Klíčová slova: biokoroze, biodeteriorace, biodeteriogeny, geopolymer, fotodegradace, biotické prostředí

Abstract

This diploma thesis researches geopolymer biocorrosion and photodegradation. There were used 3 geopolymer types (one completely pure geopolymer and two others containing milled sandstone and used foundry sand). First group of geopolymer samples was put into the aquatic aerobic medium without any inoculation. Second geopolymer samples group was put into aquatic aerobic medium containing microbiological mixture being likely an activated sludge and the last group of samples was put into the soil environment. Photodegradation process using UV rays as the main degradation source was used too. For

finding the amount of biocorrosion these physical properties were investigated and measured: compression strength, freeze-thaw resistance, moisture absorption capacity and gravity surveying. Moreover geopolymer surfaces were observed for visible macroscopic changes. Altogether biocorrosion and photodegradation were not proved. It was found out that research time period was too short for seeing any material characteristics changes. Only macroscopical changes which could be caused by biocorrosion were located on geopolymer surfaces. The most significant degradation could be seen on pure samples without any filling. No changes could be found on samples left in an activated sludge. For these samples there were found only a high degree of abbreasion caused by intensive aeration. As it could be seen from measurements, geopolymer samples containing any type of filling were more freeze-thaw resistente and their moisture absorption capacity increased too. On the contrary compression strength decreased for these samples and surface abbreasion worsened.

Keywords: biocorrosion, biodeterioration, biodeteriogens, geopolymer, photodegradation, biotic environment

Velice děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, podnětné připomínky a čas, který mi věnovala. Dále děkuji za ochotu a všestrannou pomoc mému konzultantovi Ing. Romanu Slavíkovi a také celému kolektivu z Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí.

Děkuji také svým rodičům a přátelům za podporu při studiu.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucí diplomové práce a vedoucího katedry v souladu s licenční smlouvou. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně 16.5. 2008

.....

Petra Plášková

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 BIOKOROZE OBECNĚ	10
2 BIODETERIOGENY	11
2.1 BAKTERIE.....	11
2.2 PLÍSNĚ (MIKROMYCETY).....	15
2.3 ŘASY	16
2.4 HOUBY	17
2.5 LIŠEJNÍKY	18
2.6 MECHY.....	19
2.7 VYŠŠÍ ROSTLINY	20
2.8 PTACTVO.....	21
3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIOKOROZI	22
4 STUDIUM BIOKOROZE	24
4.1 METODY PRO ODBĚR VZORKŮ PRO MIKROBIOLOGICKOU IDENTIFIKACI.....	24
4.1.1 Otiskové metody	24
4.1.2 Stěrové metody.....	25
4.1.3 Seškrábání povrchové vrstvy.....	25
4.2 METODY PRO DŮKAZ A IDENTIFIKACI MIKROORGANISMŮ	25
4.2.1 Mikroskopické metody.....	25
4.2.2 Mikrobiologické metody	26
4.3 JINÉ TECHNIKY	31
4.3.1 Úbytek hmotnosti	31
4.3.2 Absorpce vody.....	31
4.3.3 Rtuťová porozimetrie (MIP)	32
4.3.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	33
4.3.5 Mössbauerova spektroskopie (MS).....	33
4.3.6 Další techniky.....	33
5 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE	35
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
6 POUŽITÉ SUROVINY, CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	37
6.1 SUROVINY PRO PŘÍPRAVU GEOPOLYMERŮ	37
6.2 CHEMIKÁLIE.....	37
6.3 ROZTOKY A JEJICH PŘÍPRAVA	39
7 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	43
8 TESTOVANÝ MATERIÁL	45

8.1	SUROVINY PRO PŘÍPRAVU ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK GEOPOLYMERŮ	45
8.1.1	Aktivovaný kaolin (metakaolin).....	45
8.1.2	Vysokopecní granulovaná struska.....	45
8.1.3	Draselné vodní sklo (KGW).....	46
8.1.4	Mletý pískovec	46
8.1.5	Slévárenský písek	46
8.2	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK GEOPOLYMERŮ	47
9	METODY PRO HODNOCENÍ BOKOROZE ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ	48
9.1	BOKOROZE V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ.....	48
9.2	STUDIUM BOKOROZE ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ VE VODNÉM AEROBNÍM PROSTŘEDÍ.....	51
9.3	FOTODEGRADACE.....	54
10	KRITÉRIA PRO HODNOCENÍ MÍRY BOKOROZE	55
10.1	PEVNOST V TLAKU.....	55
10.2	MRAZUVZDORNOST.....	56
10.3	NASÁKAVOST	56
10.4	ÚBYTEK HMOTNOSTI	56
10.5	MAKROSKOPICKÉ ZMĚNY NA POVRCHU	57
11	VÝSLEDKY A DISKUZE	58
11.1	VLIV BOKOROZE A FOTODEGRADACE NA PEVNOST V TLAKU	58
11.2	VLIV BOKOROZE A FOTODEGRADACE NA MRAZUVZDORNOST MATERIÁLU.....	61
11.3	VLIV BOKOROZE A FOTODEGRADACE NA NASÁKAVOST	65
11.4	HODNOCENÍ BOKOROZE A FOTODEGRADACE POMOCÍ GRAVIMETRIE.....	68
11.5	MAKROSKOPICKÉ ZMĚNY NA POVRCHU VLIVEM BOKOROZE.....	71
	ZÁVĚR	75
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	77
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	83
	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
	SEZNAM TABULEK.....	87

ÚVOD

Samovolné a vzájemné působení mezi materiálem a prostředím, které má za následek znehodnocování materiálu, je označováno pojmem koroze. Dochází k rozrušování kovových či nekovových organických i anorganických materiálů. Toto rozrušování se může projevit změnou vzhledu až po úplný rozpad materiálu. Koroze může probíhat ve vzduchu, ve vodě, v půdě a v různých chemických látkách. Pokud dochází k poškození fyzikální struktury materiálu vlivem různých sil a tlaků (vně i uvnitř) souvisejících většinou se změnami teploty, působením vody a vodných roztoků solí, vlivem nových minerálů, mechanickými vibracemi a abrazí povrchu hovoříme o korozi fyzikální. Děje při nichž se mění chemické složení materiálu nebo některé jeho složek reakcí s okolím (nečistoty z atmosféry, ze vzlínající vody) označujeme pojmem chemická koroze. Výsledkem probíhající chemické koroze je zpravidla změna barvy, změna objemu, ale hlavně změna rozpustnosti napadené složky. Pokud jsou však korozní jevy vyvolané či podmíněné živými organismy jedná se o korozi biologickou – biokorozi. [1]

Názory na vliv živých organismů jako jednoho z činitelů způsobujících nežádoucí změny vlastností stavebních materiálů se vyvíjely postupně. Zatímco u organických látek (např. dřeva) o nebezpečí poškození účinkem bakterií, hub či hmyzu již dlouho nikdo nepochybuje, v případě anorganických látek je dosud někdy jejich destrukční účinek podceňován. Přispívá k tomu i fakt, že v praxi lze obvykle pouze obtížně odlišit účinky biokoroze na tyto materiály od jiných korozních dějů. Mnohdy jsou proto děje vyvolané biokorozí přičítány dějům abiotickým. Avšak ve 40. letech minulého století za války v Jihovýchodní Asii bylo poprvé pozorováno selhání vojenské techniky v prostředí vlhkých tropů prokazatelně způsobené mikroorganismy. Následující praktické zkušenosti, laboratorní práce i stále se rozvíjející znalosti v průběhu dalších let toho, co živé organismy k životu potřebují, však jednoznačně ukazují na nezanedbatelné možnosti živých organismů podílet se na poškozování hmoty i u anorganických staveních materiálů. [2]

Z výše uvedených poznatků je patrné, že studiu biokoroze stavebních materiálů a především nově vyvíjených materiálů by měla být věnována pozornost, a proto je cílem této diplomové práce ověřit odolnost anorganického polymeru (geopolymeru) vůči biologické korozi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BOKOROZE OBECNĚ

Biokoroze (biodeteriorace) je každá změna vlastností materiálů způsobená životními pochody organismů [3]. Studují se nejen mechanismy znehodnocení výrobků, ale rovněž jejich ochrana, zvýšení životnosti a spolehlivosti [2].

V procesu biokoroze se aktivně uplatňuje biodeteriogen (organismus působící nežádoucí změny materiálu) a pasivně technický materiál, který může, ale nemusí, být substrátem [2,4]. Jedná se o otevřený systém, protože neživý materiál se není schopen napadení aktivně bránit [3].

Při biokorozi se uplatňují různé formy interakce biodeteriogen – materiál [3]. Nejjednodušší interakce spočívá v prostém osídlení technických výrobků společenstvem mikroorganismů. Důsledkem těchto interakcí jsou změny materiálů funkční (mechanické, elektrické, optické, chemické) a morfologické (barevné skvrny, důlková koroze - pitting, fibrilace - rozvláknování). [2,4]

Při vzniku a průběhu biokoroze se přihlíží k podmínkám vnějšího prostředí (makroklimatu), ale i k podmínkám, které panují bezprostředně na styku materiál – biodeteriogen (mikroklima). Zatímco existenci biodeteriogenů v daném prostředí ovlivňuje makroklima, napadení materiálů určitým druhem biodeteriogenů může ovlivnit mikroklima. [2,4]

Většina prací se zabývá vztahem jednotlivých biodeteriogenů k určitému materiálu či k jeho jednotlivým složkám. Při biodeterioraci se však většinou uplatňuje celý komplex biodeteriogenů. Některé organismy působí jako biodeteriogen, jiné jsou pouze členy specifického společenstva a materiál nijak neovlivňují. [2,4]

Podle prostředí je biokoroze dělena na atmosférickou, půdní, ve vodě a biokorozi ve speciálním prostředí. [2]

Biokoroze se u materiálů projevuje mechanicky (fyzikálně) nebo chemicky. Mechanicky je materiál poškozován v důsledku přímé aktivity organismů, jejich pohybem nebo růstem. Chemické poškození je možné rozdělit na asimilační a disimilační. Chemická asimilační biodeteriorace je asi nejběžnějším druhem biodeteriorace. Materiál je pro biodeteriogeny potravou. Chemické disimilační poškození nastává, když je materiál poškozován produkty metabolismu (např. organickými kyselinami či oxidem uhličitým). [5,6]

2 BIODETERIOGENY

Mezi živé organismy způsobující biokorozi patří bakterie, řasy, houby (plísňe), lišejníky, mechy, vyšší rostliny i živočichové. [1]

2.1 Bakterie

V prostředí byla identifikována celá řada bakterií podílejících se na deterioraci kamene – nitrifikační, sírné, desulfurikační, železité, manganaté, silikátové, aktinomycety, sinice, aj.

Nitrifikační bakterie

Warscheid a kol. identifikovali bakterie rodu *Nitrosomonas* a *Nitrobacter* na křemenci (písčítá hornina ze stmelěných zrn křemene – SiO_2) a mastku ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) [7]. Wasserbauer ve své práci [2] uvádí, že nitrifikační bakterie také způsobují vyluhování vápenaté složky stavebního kamene, ten se pak stává poréznějším a postupně ztrácí soudržnost. K tomuto procesu dochází v důsledku dvoufázového průběhu nitrifikace. V prvním stupni se amoniakální dusík oxiduje na dusitany pomocí bakterií rodu *Nitrosomonas*, *Nitrosobolus*, *Nitrospira* a *Nitrosovibrio*. Ve druhém jsou vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany mikroorganismy *Nitrobacter*. Vzniklé kyseliny pak reagují s vápenatými složkami stavebních materiálů za vzniku dusitanu nebo dusičnanu vápenatého [2].

Nitrifikační bakterie můžeme nalézt v půdě, ve vodě (v kalech), ale i na holém povrchu vápenců vysoko nad zónou rostlinstva. [2]

Zdrojem dusíku může být amoniak v dešťové vodě, v půdě, v organických zbytcích apod. [1].

Sírné bakterie

Sírné bakterie jsou významnými škůdci stavebního i dekoračního kamene a fasád historických objektů [2]. Byly např. identifikovány Voutem na pískovci a andezitu¹ [8].

Sírné bakterie jsou aerobní, a proto se většinou nacházejí v povrchových vrstvách materiálu. Tyto bakterie postupně oxidují síru v nižším oxidačním stupni na kyselinu sírovou [1]. Vzniklá kyselina sírová může reagovat se složkami kamene za vzniku síranů, což se projevuje jako krusta na povrchu kamene. Sírany mohou být rozpuštěny dešťovou vodou, transportovány do pórů kamene a tam při rekrystalizaci vytváří expanzní tlaky, které mají za následek odlupování materiálu. Zvláště citlivé jsou vápenaté materiály. [9]

Sírné bakterie vegetují na anorganických substrátech, vyskytují se v půdě, ve vodě a všude tam, kde je dostatečná vlhkost a přítomnost zdrojů síry. Zdrojem síry a sírných sloučenin jsou prach, ptáčí trus a soli obsahující síru [1,2].

Mezi hlavní zástupce patří *Thiobacillus thioeparus*, *T. denitrifikans*, *T. thiooxidans*, *T. thermophilus*, *T. concretivorus*, *T. novellus* [2].

Desulfurikační bakterie

Voute zaznamenal bakterie rodu *Desulfovibrio* na pískovci [8]. Tyto bakterie redukují sloučeniny obsahující síru ve vyšším oxidačním stupni až na sulfan. Kyslík, který při tom získají, využívají pro svůj růst. Jejich korozní aktivita spočívá v přísunu sírných sloučenin pro další oxidaci sírnými bakteriemi [2].

Vyskytují se v půdě, odkud pronikají se spodní vodou do pórů stavebního materiálu [1]. Stále častěji jsou detekovány na fasádách historických budov, kde doprovází sírné, nitrifikační a denitrifikační bakterie [2].

Mezi zástupce náleží *Desulfovibrio desulfuricans*, *D. vulgaris*, *D. gigas* a *D. afrikans*, *Desulfotomaculum nigrificans*, *D. ruminis* a *D. orientis* [2].

¹ Vulkanická hornina obsahující plagioklasy, hlavně andesin (50-70 % $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 30-50 % $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), amfiboly (směsné bazické křemičitany Ca, Fe, Mg a Na), biotit ($\text{K}(\text{Mg,Fe,Mn})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$) a pyroxeny ($(\text{Ca,Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ s obsahem Al a alkalických kovů)

Železité a manganaté bakterie

Koestler a Santoro a Wolters a kol. zjistili, že tyto bakterie přispívají k rozpouštění kationtů a vytváří na povrchu anorganického materiálu skvrny. [9] Např. kmen *Thiobacillus* je schopen oxidovat i sloučeniny síry až na sírany [1]. Obecně železité i manganaté bakterie získávají energii při oxidaci minerálů obsahujících železo či mangan.

Mezi zástupce patří *Ferrobacillus ferrooxidans* a *Thiobacillus ferrooxidans*. [1]

Silikátové bakterie

Patří zde řada odlišných druhů chemoorganotrofních bakterií. Jejich společným znakem je větší produkce organických kyselin (kyselina jantarová, citronová, jablečná, šťavelová, fumarová a další) vedoucí k acidolýze anorganických substrátů. [2]

Jejich význam pak prudce vzrostl se stoupajícím znečištěním ovzduší, protože jsou schopné rozkládat široké spektrum průmyslových uhlovodíků, vznikajících při dopravě a z domácích topenišť. [2]

Často se vyskytují na hrubozrnných pískovcích s příměsí uhličitánů a jílových materiálů pro jejich pufrční kapacitu a vysokou permeabilitu pro vodní páru. Protože jemnozrnné pískovce udržují vlhkost déle než hrubozrnné žije řada druhů i na nich. Na dolomitických vápencích je růst mikroflóry potlačován kvůli nevhodným vlhkostním podmínkám. [2]

Tyto bakterie snáší i vysoké koncentrace solí. Na solných výkvětech se nachází kokoidní a koryneformní mikroflóra, jejíž kmeny lze zařadit mezi halofilní, halotolerantní či dokonce extrémě halotolerantní bakterie (*Micrococcus halobius*, *Corynebacterium sp.*) [2]

Chemoorganotrofní bakterie ovlivňují zvětrávací proces dvěma cestami [2,4]:

1) Exkrecí organických kyselin

Organické kyseliny způsobují vyluhování pojiva, uvolnění minerální struktury a její transformaci (biogeodynamický vliv). Důležitou roli hrají při tomto procesu jílovité materiály, které ovlivňují svým povrchem, osmotickými vlastnostmi a sorpční aktivitou metabolickou aktivitu bakterií. V závislosti na povrchu minerálů stoupá produkce kyseliny

glukonové, glykolové, oxalocetové, α -oxoglukonové, α -oxoglutarové, citronové, šťavelové a vzrůstá intenzita rozkladu kalcitu. [2,4]

2) Exkrecí extracelulárních polymerů (EPS)

Uplatňuje se zde biogeofyzikální vliv. Extracelulární polymery vedou ke změně porozity a permeability kamene. K exkreci dochází při asimilaci alifatických a aromatických uhlovodíků. Nejprve jsou asimilovány uhlovodíky $C_{15} - C_{17}$, později delší řetězce. [2,4]

Extracelulární polymery způsobují pokles povrchového napětí vody, což urychluje kapilární přenos vody kamenem. Vyšší vlhkostí kamene je urychlena aktivita mrazových cyklů. [2]

Mezi silikátové bakterie patří řada půdních a rhizosférních bakterií – *Bacillus circulans*, *B. mucilaginosus*, *B. licheniformis*, *B. pumilus*, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens*, *P. oxalicus*, *P. putida*, *P. aeruginosa*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes spp.* [2].

Např. Cepero a kol. [10] identifikovali na Kubě na vápenci bakterie rodu *Bacillus a Micrococcus*.

Aktinomycety

Např. Hybert [9] identifikoval na písčivci v Kambodži v prostředí vlhkých tropů aktinomycety rodu *Streptomyces*. Často se vyskytují s houbami, řasami a nitrifikačními bakteriemi. Laboratorní experimenty ukázaly, že produkují kyseliny (např. šťavelovou, citrónovou), které mohou rozpouštět vápence, hydrolyzovat silikátové minerály a nebo pomocí chelatačních účinků odstraňovat kationty, což má za následek narušení základní strukturní mříže. [9] Některé aktinomycety produkují melanin a od něj odvozená barviva, která mohou zabarvovat povrch materiálu [11].

Mezi další druhy aktinomycet vyskytujících se na určitých površích patří *Nocardia*, *Microspolyspora*, *Micromonospora* či *Microelloribosporium*, ty nalezl Aranyanak [12].

Sinice (cyanobakterie)

Poškozují kamenné památky tím, že vytváří na jejich povrchu různé barevné biofilmy, které působí neesteticky. Dále se na těchto „slizkých“ biofilmech zachytávají prachové částice, pyly, oleje a uhelný prach, což vede k tvorbě krust a patin, které se jen těžko odstraňují (Hueck-van der Plas, Fogg a kol., Saiz-Jimenez, Wilderer a Characklis). Hyvert, Danin a Saiz-Jimenez říkají [9], že sinice způsobují i přímé fyzikální a chemické poškození.

Biovrstva vytvořená sinicemi vytváří mikroklíma, kde se jako vedlejší produkty dýchání a fotosyntézy uvolňují kyseliny. Viles a Tiano zjistili [9], že tyto kyseliny pak rozpouštějí a naleptávají minerály, hlavně uhličitany.

Řada vědců také zjistila, že během cyklů vysoušení a zvlhčování vznikají tlaky, které způsobují uvolňování minerálních zrn z povrchů kamenů. Navíc přispívají k růstu hub a jiných bakterií, které mají vyšší destruktivní potenciál. [9]

Hyvert [9], který studoval porůstání andezitu v Indonésii, identifikoval sinice rodu *Anabaena*, *Aphanothece*, *Gloeocapsa*, *Nostoc*, *Scytonema*, *Stigonema*, *Tolypothrix* a další. Tesneco [13], který se zaměřil na mramor a pískovec v Indii, našel rody *Chroococcus*, *Gloeocapsa*, *Lyngsya*, *Microcystis* a jiné. Hale [14] identifikoval na vápenci v Guatemale rody *Oscillatoria* a *Phormidium*.

2.2 Plísně (mikromycety)

Práce, které studovaly barevné změny na stavebním a dekoračním kameni, přinesly zajímavé výsledky. Myslelo se, že červené, žluté, hnědé a černé depozity na mramorech a vápenci jsou sádrové krusty s příměsí hmyzu, sazím nebo jako výsledek nesprávného restaurátorského zásahu uskutečněného zvláště v průmyslových oblastech. Tyto barevné změny jsou ale nalézány i v čistých zemědělských oblastech. Pomocí analýz bylo zjištěno, že barevné změny spojené s minerálními depozity jsou ovlivněny zvláštními, kvasinkám podobnými mikroorganismy a společenstvem mikroskopických hub. Potvrdilo se, že částice na kameni podobné sazím jsou ve skutečnosti buňky mikroorganismů, které patří zejména k čeledi *Dematiaceae*. Tyto mikroorganismy žijí nejčastěji v půdě, ale i na dřevu, listech rostlin a ochranných nátěrech. Vytvářejí huminové a polyfenolické látky, které způsobují tmavé zabarvení skal a stavebního kamene. [2,4]

Korozní aktivita mikromycet (plísní) spočívá v tom, že přispívají ke zpráškování dekoračního kamene, a to především rozpouštěním, rekrystalizací a redepozicí kalcitu. Mikromycety ovlivňují demineralizaci kamene a vyluhování iontů tím, že produkují organické kyseliny, které působí jako chelatizační agens (komplexolýza). Některé práce ukazují, že mikromycety přispívají ke zvětrávání kamene víc, než nitrifikační či sírné bakterie. Mikromycety penetrují kámen, pronikají hyfami podél zvětralých minerálů a změkčují zrna kalcitu a dolomitu. [2]

Mezi zástupce patří *Alternaria tenuis*, *Cladosporidium cladosporioides*, *Alternaria sp.*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Verticillium* a další. [2]

2.3 Řasy

Na pískovci byla objevena řasa rodu *Pleurococcus* v Kambodži v roce 1964 pány Fusey a Hyvert [9]. V roce 1972 studoval Hyvert [9] osídlení andezitu v Indonésii a zjistil, že se na něm nachází velké množství řas rodů *Navicula*, *Pinnularia*, *Nitzchia*, *Caloneis*, *Achnautes*, *Cymbella*, *Oocystis*, *Trentopohlia* a *Chlorococcum*.

Hale [14] studoval vápenec v roce 1980 v Guatemale a identifikoval na něm rody *Dermococcus* a *Trentopohlia*. V tom samém roce Wee a Lee [15] v Singapuru našli na vápenci *Naviculu*.

Řasy nepříznivě působí na stavební materiály tím, že produkují různé metabolity, především organické kyseliny. Tyto kyseliny buď přímo rozpouští jednotlivé složky kamene, nebo zvyšují jejich rozpustnost ve vodě a umožňují migraci solí v kameni [9]. Při dýchání uvolňují oxid uhličitý, který napadá uhličitanové složky materiálu a způsobuje jejich rozpuštění ve formě hydrogenuhličitanu [2]. Jain, Mishra a Singh [9] zjistili, že řasy produkují i proteiny, které působí jako chelatační činidla a přispívají k rozpouštění. Bell, Lang a Mitchell potvrdili ve své práci [9], že řasy vytváří sacharidy, které podporují růst bakterií.

Za příznivých podmínek vytvářejí rozsáhlé barevné povlaky o různé tloušťce a konzistenci [2]. Na osvětlených a relativně suchých površích vytváří řasy tenké, tvrdé, někdy zelené, ale spíše šedé až černé patiny. Na stinných a vlhkých místech se objevují patiny tlusté, želatinové, různých barev (zelené, namodralé, žluté, oranžové, fialové i

červené) [9]. Řasy dobře rostou na povrchu, v pórech i prasklinách kamene, případně kámen penetrují. [2]

Materiál může být narušován expanzními silami, které vznikají, když řasy prorůstají do pórů staveb a za příznivých podmínek se zde množí a zvětšují svůj objem. Jelikož řasy zachytávají velké množství prachu, objevují se na fasádě jako špinavé mokvající skvrny. Spolu s vlákny hub a bakteriemi tvoří krustu, která produkuje sliz. Řasy přispívají k rozrušování kamene i zadržováním vody v krustě. V zimním období dochází k zamrznání této vody, což způsobuje oddrolování kamene. [1,2]

Na stavebním kameni můžeme nalézt zástupce jako je *Haematococcus*, *Hantzschia* a *Chlorella*. Řasa rodu *Nostoc* byla objevena na pojivu. [2]

2.4 Houby

Anorganické materiály sami o sobě k růstu hub nepřispívají [9]. Živnou půdou jsou pro houby organické látky vyskytující se na površích stavebních objektů. Dostatečná vlhkost, teplota mezi 20 – 30°C a slabě kyselé pH jsou pro jejich růst optimální. [1]

Vegetativní aparát hub zvaný mycelium, se skládá z rozvětvených vláken – hyf, které mohou pronikat do pórů stavebních materiálů. Objemové změny související s obsahem vody ve tkáních jsou příčinou mechanického narušení stavebních materiálů. Houby rovněž produkují různé organické kyseliny (kyselinu šťavelovou, octovou, jantarovou, vinnou a další), které reagují s některými složkami stavebních materiálů a rozkládají je. [1]

Houby přispívají k rozkladu vápenců, silikátových minerálů (slídy a ortoklasu) a minerálů obsahujících hořčík a železo (olivín, pyroxen a biotit). Caneva a Salvatori [16] zjistili, že kyseliny produkované houbami pracují jako chelatační činidla, která vyluhovávají kationty vápníku, železa či hořčíku z povrchu kamenů. May a kol. zjistili [17], že mramor, vápenec, žula a čedič jsou poškozovány kyselinou citrónovou a šťavelovou.

Laboratorní experimenty ukázaly, že bazické horniny jsou vůči napadení houbami citlivější než horniny kyselé. [9]

Fusey a Hyvert [9] identifikovali v roce 1966 v Kambodži na pískovci houby *Cladosporidium sp.* a *Culvularia sp.*. V roce 1972 v Indonésii prováděl Hyvert [9]

průzkum biokoroze andezitu a objevil na něm houby *Aspergillus elegans*, *A. flavus*, *A. niger*, *Cladosporium cladosporoides*, *C. sphaerospermum*, *Cunninghamella eschinulata*, *Curvularia lutana*, *Fusarium roseum*, *Gliocladium virens*, *Penicillium multicolor*, *P. lilacium* a *Rhizopus arrhizus*.

Tecneco [13], který prováděl výzkum v Indii v roce 1976, zjistil, že se na mramoru a pískovci vyskytují *Alternaria sp.*, *Aspergillus flavus*, *A. nidulans*, *A. niger*, *Curvularia lutana*, *C. verrugulosa*, *Fusarium sp.*, *Humicola grisea*, *Macrophoma sp.* a *Penicillium notatum*.

V letech 1983 – 1984 v Indii identifikoval Marthur [18] houbu *Candida albicans* na čediči a *Lipomyces neoformans* na kamenu a pískovci.

V roce 1992 Warscheid a kol. [7] v Brazílii identifikovali na mastku a křemenci *Cladosporium sp.*, *Penicillium crustosum* a *P. glabrum*. Ve stejném roce prováděli průzkum Cepero a kol. [10] na Kubě. Zaměřili se na vápenec a mramor. Na obou našli houby *Aspergillus flavus*, *A. niger*, *A. versicolor*, *Aureobasidium sp.*, *Fusarium roseum* a *Penicillium frequentans*. Na vápenci navíc objevili *Cephalosporium sp.* a *Monilia sp.*

2.5 Lišejníky

Lišejníky snášejí extrémní teploty (-268 – 100°C) a přežívají i dlouhá období sucha. Jejich optimální pH se pohybuje mezi 5 – 6, hraniční hodnoty jsou 2 – 9. Vyskytují se na skalách, stavebním a dekoračním kamenu, mramoru, vápenci, cihlách, betonu, osinkocementu i omítkách. [2]

Rozlišujeme lišejníky epilitické, které rostou na povrchu kamenů, a endolitické, které se nacházející na vnitřní vrstvě kamenů [9].

Lišejníky produkují organické kyseliny, které leptají stavební materiál. Vytváří i tzv. lišejníkové kyseliny mezi něž patří celá řada látek s chelatizačními účinky jako je kyselina salicylová, citronová, vinná, lekanorová, lobarová, evernová apod. Ty napadají uhličitánové a jiné složky stavebních materiálů a podílejí se na uvolňování iontů Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} a dalších. [1] Při dýchání uvolňují oxid uhličitý, který se uvnitř stélek přeměňuje na kyselinu uhličitou, která též přispívá k chemické biokorozi [9].

Houbová vlákna lišejníků aktivně vrůstají do pórů. Velké množství vody je zadržováno tkání houbových vláken, jejíž objem v závislosti na obsahu vody značně kolísá. To má za následek mechanické rozrušování staveb. [1]

Houbová polovina lišejníku produkuje kromě jiných kyselin i kyselinu šťavelovou. Se stoupajícím stářím lišejníku se zvyšuje akumulace šťavelanů v lišejníku. Uhlíčitán vápenatý nacházející se v kameni je rozpustný ve vodě a snáze podléhá účinkům kyseliny šťavelové. V důsledku toho mohou lišejníky proniknout do kamene a stát se endolitickými. Singh a Sinha [19] zjistili, že výsledkem reakce kyseliny šťavelové s ionty kovů minerálů je nerozpustná šťavelová krusta. Mnoho autorů [9] našlo krystalky monohydrátu šťavelanu vápenatého, dihydrátu šťavelanu vápenatého, dihydrátu šťavelanu hořečnatého a dihydrátu šťavelanu manganatého na rozhraní mezi kamenem a lišejníkem.

Řadou autorů byl pozorován na mramorových památkách v Evropě tzv. pitting, který je autory přisuzován endolitickým lišejníkům. Zvětrávání žulových soch v Indii způsobené růstem lišejníků potvrdil ve své práci i Gayathri. [9]

Na andezitu Hyvert [9] objevil roku 1972 v Indonésii lišejníky rodu *Bacidia*, *Biatoria*, *Endocarpon*, *Ephebe*, *Peltigera*, *Placynthium*, *Porila*, *Septotrema*, *Thermucis*, *Verrucaria*, *Laboria*, *Parmelia* a *Rocella*. V roce 1980 studoval Hale [14] osídlení vápence. V Guatemale a Hondurasu objevil na vápenci rody *Blastenia*, *Chiodecton*, *Leptotrema*, *Phyllopsora*, *Coccocarpia*, *Collema*, *Dirinaria*, *Parmeliella*, *Parmotrema* a *Physcia*. Některé další řasy objevil jen v Guatemale nebo jen v Hondurasu.

Gayathri [20] v roce 1982 v Indii identifikoval na žule řasy *Parmelia* a *Rocella*.

Singh a Upreti [21] se zaměřili na vápenc a vápenaté omítky. Jejich práce probíhali v Indii v roce 1991. Identifikovali řasy rodů *Arthrospira*, *Bacidia*, *Endocarpon*, *Peltula* a *Phylliscum*. V roce 1993 pak Singh a Sinha [19] zkoumali pískovec, na němž našli rody *Candellaria*, *Dirinaria*, *Heterodermia*, *Pyxine* a další.

2.6 Mechy

V různých dutinkách, prasklinkách a prohlubních, ve kterých je nashromážděno i jen malé množství humusu, se po určité době objeví mechy [1]. Zvláště příznivé jsou pro ně porézní a pro vodu a soli propustné substráty jako jsou omítky a malty [2]. Mechy většinou

nalezneme na dolních partiích zdí, kde je vysoká vlhkost. Hybert [9] zjistil, že růst mechů příznivě ovlivňuje přítomnost jílu v kameni.

Korozi stavebních materiálů podporují tím, že mají velkou schopnost zadržovat vodu. Jejich vyživovací orgány se nazývají rhizoidy. Ty prorůstají do struktury stavebních materiálů, transportují tam vodu, což má za následek postupné odlupování povrchu kamene ve vrstvách silných až 0,5 cm. Navíc také produkují některé organické kyseliny, které jsou příčinou přímé chemické koroze kamenů. [1,2]

Mezi typické zástupce mechů osídlující zdivo patří *Tortulla brevissima*, *Didymodon luridus* a *Bryum caespiticium* [2].

Např. Hybert [9] zkoumal v roce 1972 v Indonésii osídlení andezitu a identifikoval na něm mechy rodu *Barbula*, *Haplozia*, *Aongstroemia* a *Ectropothecium*.

Porůstání vápence mechy zkoumal i Hale [14] v roce 1980 v Guatemale a Hondurasu. Výsledkem byla identifikace množství mechů rodů *Barbula*, *Bryum*, *Frullania*, *Calymperes*, *Plagiochila* a dalších.

2.7 Vyšší rostliny

Na stavební kámen působí hlavně pomocí tlaků, které vyvíjí kořenový systém. Tyto tlaky mohou dosahovat hodnoty 25 – 30 MPa. Kořeny většinou neproniknou do neporušené hmoty, ale pronikají do stavby pojivem (maltou či omítkou) nebo vnikají do spár, štěrbin či prasklin. Kompaktní zóny mohou narušit za spolupůsobení vody a mrazu. [1,2]

Biochemické znehodnocení materiálů vyplývá z acidity kořenů. Kyselost kořenových špiček je udržována vrstvou vodíkových iontů, které mohou být vyměňovány za jiné kationty, které jsou pro rostlinu živinou. Kořeny rostlin produkují uhlovodíky, aminokyseliny, amidy a kyseliny (vinnou, citrónovou, šťavelovou). [9] Vytváří také huminové kyseliny, které napadají uhličitany, vytěsňují z nich oxid uhličitý a tvoří Ca^{2+} nebo Mg^{2+} soli, které jsou zpravidla rozpustnější než původní sloučeniny. [1]

Hyvert [9], který zkoumal v roce 1972 v Indonésii andezit, na něm našel rostliny jako je pryšec, plavuň vidlačka a další. V roce 1993 zjistili Giantomassia kol. [22], že v Myanmaru roste na pískovci fíkus rumphii, *Capparis flavikans* a *Capparis horrida*.

2.8 Ptactvo

Ptáci mohou škodit tím, že z omítek a měkkého kamene vyzobávají drobné kaménky, které jim pomáhají v trávení. [2]

Dalším problémem je ptačí trus. Ten obsahuje anorganické i organické látky, které mohou sloužit jako potrava pro jiné živé organismy (bakterie, řasy, houby atd.) a nebo mohou být vyluhovány deštěm a mohou pronikat do pórů stavebních materiálů. [1]

Kromě hejn holubů se můžeme setkat s koloniemi jiříček, vlaštovek a v blízkosti vodních ploch i s racky. [1]

3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BOKOROZI

Nejvýznamnějšími faktory ovlivňující šíření mikrobů jsou teplota a vlhkost. Dalšími důležitými faktory jsou pH, živiny, světlo a antropogenní vlivy (přítomnost SO₂, CO₂, H₂S, NH₄ atd.). [2]

Růst a vývoj každého druhu organismu probíhá nejlépe v určitém optimálním teplotním rozmezí (při optimální růstové teplotě). Tato teplota se nemusí shodovat s optimální teplotou pro rozkladné procesy materiálů. Při nižší než optimální teplotě se růst zpomaluje tím více, čím se teplota blíží k určité minimální hodnotě. Jakmile klesne teplota pod minimální růstovou teplotu, růst se zastaví a časem začnou organismy odumírat. Zvyšuje-li se teplota nad optimální rozmezí, růst se opět zpomaluje. Je-li překročena maximální růstová teplota, růst se zastavuje. [2,23]

Podle teploty dělíme organismy na psychofilní, mezofilní, termofilní a extrémně termofilní. Většina biodeteriogenů projevujících se při biokorozi stavebních materiálů patří mezi mezofilní druhy. Do této skupiny náleží většina mikromycet, řas, dřevokazných hub a kvasinek. [2]

Obsah vody v pevných hygroskopických materiálech se vyjadřuje pomocí součinitele hygroskopické rovnováhy a_w , což je poměr tlaku vodní páry v hygroskopickém materiálu ku tlaku vodní páry v čisté vodě. Pro vyjádření vlhkosti vzduchu se používá relativní vlhkost ϕ . Ve stavebních materiálech rostou mikroby při hodnotách a_w v rozsahu 0,60 – 0,99. Základním zdrojem vlhkosti ve stavebních konstrukcích je, kromě vzlínání půdní vlhkosti a průniku deště, kondenzace. [2]

Účinky teploty a relativní vlhkosti se vzájemně ovlivňují. Hranice vlhkostního minima se snižuje tím více, čím se teplota blíží optimální hodnotě. [23]

Optimální pH pro růst mikroorganismů se pohybuje mezi hodnotami 4 a 10. Většina bakterií upřednostňuje neutrální pH. Existují však i bakterie, které rostou i při pH 0 (např. sírné bakterie). Mikroorganismy jsou schopny pH substrátu výrazně měnit tím, že produkují různé kyseliny či zásady. Vliv těchto vyloučených látek je pak při biokorozi velmi významný. [2]

Podle zdrojů živin třídíme organismy do různých skupin (autotrofní x heterotrofní, chemotrofní x fototrofní, atd.) [1] Na stavebním kameni často rostou oligotrofní

organismy, kterým na rozdíl od kopiotrofů stačí pro růst jen malé množství živin. Jsou schopny využít stopy živin obsažených v prachu, dešti a kondenzátu. [2] Většina biodeterioženů stavebního materiálu patří mezi saprofyty, kteří se živí odumřelou organickou hmotou. [1]

Podle vztahu ke kyslíku lze mikroorganismy dělit na striktně aerobní, striktně anaerobní, fakultativně anaerobní a mikroaerofilní [24]. Většina mikroorganismů podílejících se na biokorozi stavebních materiálů se řadí mezi striktně aerobní [2].

Působení antropogenních činitelů může mít na biokorozi pozitivní, ale i negativní vliv. Vysoké koncentrace CO₂ (30 až 40%) inhibují sporulaci mikromycet, růst však nezastavují. Typičtí zástupci způsobující biokorozi stavebních materiálů *Penicillium glaucum* a *Fusarium sp.* rostou dobře i při koncentraci CO₂ 80%. Některé heterotrofní bakterie mohou také využívat CO₂ tak, že ho vážou na organické sloučeniny. Musí mít ale k dispozici uhlík ve formě organických látek, které slouží pro stavbu těl. [2]

Oxid siřičitý rozrušuje vitamin B₁ nezbytný pro růst mikroorganismů. Využívá se jako konzervační prostředek, který je zvláště účinný proti plísním a kvasinkám. Amoniak a sulfan jsou jedovaté pro živočichy, ale některé druhy autotrofních bakterií je využívají jako zdroj energie. [2]

Stejně jako antropogenní činitelé má i sluneční záření na biokorozi různý vliv. Některé organismy ke svému životu světlo potřebují, jiné ne. Pokud bakterie nejsou chráněny organickými látkami (sliz, pigment), působí na ně přímé sluneční paprsky destruktivně. Účinek může být zvyšován některými na buňkách vázanými barvivy, které způsobují fotosenzibilaci. Významným činitelem při letálním účinku slunečního záření jsou UV paprsky. V oblasti vlnových délek 260 – 270 nm jsou UV paprsky nejučinnější, protože jsou pohlcovány nukleovými kyselinami. [2]

4 STUDIUM BIOKOROZE

4.1 Metody pro odběr vzorků pro mikrobiologickou identifikaci

4.1.1 Otiskové metody

Tato technika pochází z klinické mykologie a stavební materiál se při ní neničí a ani se neznečišťuje. [25]

Rozlišujeme otiskovací metody přímé a nepřímé. U přímé otiskovací metody jde o přímý otisk vyšetřované plochy stavebního materiálu na bakteriologickou živnou půdu. Pro tento účel existují misky různých tvarů a velikostí, u nichž vždy bakteriologická živná půda převyšuje okraje misek. Nevýhodou těchto metod je velká spotřeba živných půd a problémy při transportu, při němž může dojít ke znečištění odebraných kultur. [2]

Při nepřímých otiskovacích metodách se většinou používají zvlhčené sterilní filtrační papíry, nebo sterilní průhledné lepicí pásky. Ty se přitisknou na zkoumanou plochu a pak se na určitou dobu přiloží na pevnou kultivační půdu. [2] Lepicí pásku je možné po opatrném odstranění z povrchu zkoumaného materiálu umístit do sterilní skleněné vzorkovnice, která se udržuje v sterilním boxu až do příjezdu do laboratoře. Lepicí pásky jsou pak nařezány na malé kousky. Některé se využijí pro mikroskopii, z jinými se provádí kultivační testy. [25,26] Lze také využít mikrobity, což jsou komerčně vyráběné proužky, na nichž je nanesená příslušná živná půda. Detekční proužek je při převozu uložen v plastovém obalu a před otiskem se ponoří do sterilní destilované vody a pak se ihned pomocí sterilní pinzety či tyčinky přitiskne na zkoumanou plochu. Po otisknutí se okamžitě vrátí do plastového obalu, který se parotěsně zataví nad plamenem. Takto získané vzorky se kultivují přímo v plastových obalech 3 – 5 dnů při teplotě 25°C. [2]

Mezi výhody nepřímých metod patří snadný transport, komerční výroba, možnost otiskovat i nerovné povrchy a použití různých chemických indikátorů. Nevýhodou všech otiskovacích metod je nekvantitativní přenos mikroorganismů s povrchu zkoumaného materiálu. [2]

4.1.2 Stěrové metody

Patří mezi metody informativní. Stěr se provádí z plochy studovaného materiálu o velikosti 10 x 10 cm ve dvou na sebe kolmých směrech pomocí sterilního vatového tamponu namotaného na špejli a zvlhčeného fyziologickým roztokem, glukózovým bujónem nebo sladinou. Tamponem se při odběru vzorku otáčí, aby se využila celá jeho plocha. Tampon se pak vloží do kultivačního média, ve kterém se pak přímo provádí kultivace. Pokud dochází k viditelnému růstu, médium se vyočkuje na pevné živné půdy. [2,26]

4.1.3 Seškrábání povrchové vrstvy

Vzorkování je možné provést seškrábáním povrchové vrstvy materiálu pomocí sterilního skalpelu do asi 1 mm hloubky. Takto získané vzorky se suspendují ve fyziologickém roztoku a po desetinném ředění se naočkují na Petriho misky s různými agary (pro aerobní heterotrofní bakterie, pro kvasinky, pro sinice, pro Chlorophyty, pro nitrifikační a pro sírné bakterie) a inkubují se. [26]

4.2 Metody pro důkaz a identifikaci mikroorganismů

4.2.1 Mikroskopické metody

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM), enviromentální rastrovací elektronový mikroskop (ESEM)

Rastrovací elektronovou mikroskopií je často pozorováno mikrobiální osídlení kamenných vzorků. [25,27-32] Pomocí SEM je však možné sledovat nejen mikroorganismy, ale i patiny [29,33], tvorbu krystalů [25] a jiné změny způsobené organismy.

Tým Nele De Belieho (Ghent univerzita, Belgie) aplikoval tyto techniky pro výzkum betonu, malty a vápence. Cílem SEM/ESEM bylo určit přítomnost mikroorganismů na vzorcích, dostat první představu o typu mikroorganismů a pozorovat tvorbu krystalů. Pro studium morfologie a charakterizaci přítomných krystalů bylo autory využito i mikroprvkové analýzy (EDX). Bakterie rodu *Thiobacillus* na betonových kanalizačních rourách a lišejníky na betonu byly pozorované pomocí ESEM. [25]

Rastrovací elektronová mikroskopie se často používá v kombinaci s mikroprvkovou analýzou (EDX nebo EDS). Pomocí technik SEM-EDX se prokázalo, že krystaly sádry přítomné na betonu byly vytvořeny reakcí uhličitanu vápenatého s kyselinou sírovou vyprodukovanou *Thiobacilli*. A také byla objevena přítomnost krystalů zvaných ettringit. [25] Také změna množství křemíku, železa, sodíku, manganu, vápníku, síry a hliníku ve stavebním kameni byla pozorovaná pomocí SEM-EDS. [30]

Optická mikroskopie

Tým Nele De Belieho (Ghent univerzita, Belgie) analyzoval pomocí optické mikroskopie beton, maltu a vápenec. Cílem práce bylo určit do jaké hloubky se biodeteriorace projevuje, pozorovat působení biogenních kyselin, dále pozorovat tvorbu uhličitanu a studovat přítomnost mikrotrhlin. Pro studium pórů a trhlin využili fluorescenční mód. Vzorky byly před použitím fluorescenční mikroskopie naimpregnované epoxidovou pryskyřicí obsahující fluorescenční barvivo. [25]

Ve studii Sarró a kol. [34] byly identifikovány pomocí optické mikroskopie řasy, mechy a houby. I v dalších studiích bylo využito optické mikroskopie – pro pozorování mikroorganismů [29] a patin [33].

4.2.2 Mikrobiologické metody

Identifikace mikroorganismů

Identifikace mikroorganismů a jejich klasifikace jsou založeny na tvaru buněk, typu stěny (Gramovo barvení) a metabolismu. Jako identifikační biochemické znaky byly vybrány takové schopnosti, které jsou dobře zjištělné a jsou poměrně stálé. Tyto znaky nazýváme fenotypické. K určení evolučních vztahů a příbuznosti druhů se používá porovnání nukleotidových sekvencí DNA a rovněž sekvencí 16S ribosomální RNA, které patří mezi znaky genotypové. Pro identifikaci je také možné použít metody imunochemické, které jsou založeny na schopnosti proteinů tvořících bičíky nebo povrchové struktury bakterií (jedná se o antigeny) reagovat se specifickou protilátkou, za vzniku komplexu antigen-protilátka, který bývá indikován různými způsoby. V současnosti nabývá na významu určení specifických genů pomocí polymerázové řetězové reakce

(PCR), která umožňuje získat výsledky o hodně rychleji než standardní kultivační metody. [35]

Křížový roztěr

K získání čistých kultur ze směsných vzorků a také ke kontrole čistoty kultur se používá křížový roztěr [25,36]. K jeho provedení postačí Petriho miska se správně vybranou živnou půdou a bakteriologická klička. Před každým použitím se klička sterilizuje vyžháním v plameni a nechá se zchladnout. [36]

Do očka sterilní kličky se nabere suspenze vzorku a rozetře se u okraje Petriho misky ve formě oválné pecky. Bakteriologická klička se znovu vyžhává a po ochlazení se z pecky roztírá série čar po obvodu misky. Opět se provede sterilizace kličky a roztírá se druhá série čar tak, aby byla kolmá k první sérii. Třetí série čar se rozetře sterilní bakteriologickou kličkou kolmo k druhé sérii čar. Petriho miska se přikryje a kultivuje se za optimálních růstových podmínek 24 hodin – 28 dnů v závislosti na rychlosti růstu vzorku. [25,36]

Po inkubaci mohou být kolonie prozkoumány pouhým okem nebo pomocí mikroskopu. Pokud je kultura čistá, začne se identifikovat. Jestli se na Petriho misce nachází více druhů kolonií, provede se s každou z nich znovu křížový roztěr. [25]

Kultivace mikroorganismů

Kultivace se provádí proto, abychom udrželi mikroorganismy živé a abychom získali větší množství buněčné hmoty k mikrobiologickým, biochemickým a genetickým studiím. Nejdříve je nutné vytvořit živnou půdu, pak ji naočkovat a následně inkubovat. [35]

Ke kultivaci se využívají sterilní živné půdy (médiá), které musí vyhovovat všem nárokům příslušného mikroorganismu na výživu, pH, osmotický tlak a dalším požadavkům. Důležitými parametry živných půd jsou dostatek vody a přítomnost potřebných živin v optimálních koncentracích, které slouží jako zdroj energie, uhlíku, dusíku, fosforu a ostatních biogenních a stopových prvků. Podle účelu rozlišujeme půdy univerzální, na nichž se rozmnožují velké skupiny mikroorganismů, selektivní, zvýhodňující růst určité skupiny mikroorganismů, a diagnostické obsahují substrát, který

využívá pouze určitá skupina mikroorganismů. Diagnostické půdy můžeme využít k identifikaci mikroorganismů. Pro očkování (inokulaci) sterilních živných půd se používají sterilní pipety, sterilní špičky automatických dávkovačů či bakteriologické kličky. Pomocí těchto nástrojů se živé buňky (inokulum) přenesou asepticky na živnou půdu. Po zaočkování půdy se mikroorganismy inkubují při jejich optimálních růstových podmínkách. Doba inkubace bývá různá. [35,36]

Detekce biomolekul (DB)

Buňky mohou být detekovány a kvantifikovány analýzou specifických biologických molekul jako jsou proteiny, fosfolipidy, nukleové kyseliny, chlorofyl a enzymy. Většinou se nejedná o destruktivní techniky a barevné změny způsobené aktivitou dýchacích enzymů mohou být užívány pro kvantifikaci mikrobiálního biofilmu na povrchu kamenů. [25]

DNA analytické metody

Techniky analýza specifických nukleových kyselin a polymerázová řetězová reakce (PCR) se začaly aplikovat na stavební materiály teprve nedávno. Tyto speciální techniky umožňují identifikovat mikroorganismy in-situ nebo ex-situ s vysokou citlivostí. Oproti kultivačním metodám jsou to techniky poměrně rychlé a umožňují identifikaci mikroorganismů, které nemohou růst v umělých kultivačních médiích. Většina těchto metod neumožňuje počítání mikrobiálních buněk. Výjimku tvoří FISH (fluorescenční in-situ hybridizace), která využívá fluorescenční gen, který umožňuje pozorovat mikroorganismy pod mikroskopem. [25]

Ve studiích [37-39] využili metodu amplifikace DNA pomocí polymerázové řetězové reakce. Základem úspěšné reakce je použití neporušeného úseku DNA, který má být amplifikován (pomnožen). Velmi důležitým předpokladem pro úspěšnou reakci je také navržení vhodných primerů tak, aby byla zajištěna specifita reakce. Návrh primerů i programování reakčních kroků vychází z obecné znalosti struktury DNA. [35]

V práci Sanchez-Moral a kol. byla pomocí PCR pomnožena sekvence genu 16S rRNA. Byly využity bakteriální nebo sinicové primery. Mikrobiální diverzita byla pak zobrazena pomocí denaturační gradientové gelové elektroforézy (DGGE). [37]

Verstraete a jeho tým (Ghent University, Belgie) použili molekulové techniky pro určení mikrobiálního společenství na betonových zdích kanalizačních stok. Genetický otisk prstu mikroflóry z korodovaných betonových kanalizačních stok byl získán denaturační gradientovou gelovou elektroforézou (DGGE) fragmentu genu 16S rRNA. Charakterizací mikrobiálního osídlení byly identifikovány tyto druhy: *Thiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus sp.*, *Mycobacterium sp.* a různé heterotrofní organismy patřící mezi α -, β -, γ -*Proteobacteria*, *Acidobacteria* a *Actinobacteria*. [25]

Imunologické metody (IM)

Protilátky označené detekčními molekulami, jako jsou fluorescenční barviva nebo enzymy, mohou být použity pro určení počtu specifického mikroorganismu. Tyto metody se již dlouho používají v lékařství, ale pro výzkum stavebních materiálů jsou poměrně vzácné. Navíc oproti technikám založených na DNA, které jsou v současné době velmi populární, nenabízí žádné výhody. [25]

Fluorescenční barvení buněk (FCS)

Aby byly bezbarvé mikrobiální buňky viditelné pod mikroskopem, je možné buňky zbarvit různými barvivy (např. akridinová oranž a DAPI (4,6-diamidin-2-fenylindol)). To pak umožňuje počítání mikrobiálních buněk a určení jejich tvaru. Většinou jsou buňky při barvení zabity, ale existují i fluorescenční barviva, která umožňují odlišit živé buňky od mrtvých. Některé mikroorganismy jsou autofluorescenční, a proto je můžeme pozorovat bez barvení. Jedná se o fotosyntetické organismy (např. řasy a sinice). [25]

Aby mikroorganismy fluoreskovaly, je možné do nich vkládat geny pro fluorescenci. Nejčastěji se pro tento účel využívá fluorescenční zelený protein. [25]

Tým Nele De Belieho (Ghent univerzita, Belgie) použil tuto techniku pro určení přítomnosti živých mikroorganismů na betonu a kameni. Pro barvení mikroorganismů použily „life/dead“ barvení (L-13152, Molecular Probes, Leiden, Nizozemí). Toto barvení umožňuje pod fluorescenčním mikroskopem rozlišit živé organismy od mrtvých. Živé organismy, jejichž buněčná membrána je neporušená, se barví zeleně a mrtvé organismy, které mají poškozenou buněčnou membránu, se barví červeně. 25 μ l barviva se aplikuje přímo na 1 cm^2 povrchu vzorku a takto upravený vzorek se inkubuje 10 minut ve tmě. Pak se prozkoumá pod epifluorescenčním mikroskopem. Bylo zjištěno, že mikroorganismy

využívají beton jako substrát a že některé produkují kyselinu sírovou. Výhodou této techniky je, že nám umožňuje určit přítomnost a životaschopnost mikroorganismu. [25]

Metody pro zjišťování počtu mikrobiálních buněk

Pro zjišťování počtu mikrobiálních buněk existují různé metody. Je možné využít kapalné, ale i pevné vzorky. Mikroorganismy se z povrchu pevného vzorku nejdříve seškrábnou, setřou štětcem či odstraní pomocí ultrazvukového chvění, nebo se pozorují přímo na pevném vzorku pomocí elektronové či epifluorescenční mikroskopie. [25]

Provádí se přímé počítání buněk v různě upravených preparátech v počítacích komůrkách (Helbertova počítací komůrka) či ve fixovaném nátěru. Je možné využít i elektronické počítání buněk založené na změně vodivosti či nefelometrické stanovení počtu mikroorganismů, které je založeno na intenzitě světla odraženého od jednotlivých buněk. Taktéž se využívají kultivační metody. Tak-zvaná desková neboli plotnová metoda spočívá v zjišťování počtu vyrostlých kolonií na ztužených půdách. Druhou možností, jak vyjádřit počet mikroorganismů, je stanovení buněčné hmoty. Existují metody přímé (vážkové stanovení buněčné sušiny, stanovení obsahu dusíku v buněčné hmotě, stanovení obsahu bílkovin v promyté buněčné hmotě), ale i nepřímé (volumetrická metoda, stanovení zákalu pomocí turbidimetrie). [35]

Pro vyjadřování počtu mikroorganismů ve vzorcích se obvykle používá výrazu CFU.g^{-1} nebo CFU.ml^{-1} . CFU znamená počet jednotek tvořících kolonie (Colony Forming Units) a používá se proto, že ne z každé buňky při kultivačních metodách naroste kolonie a proto, že některé kolonie byly vytvořeny z více neoddělitelných buněk. [36]

Například ve studii [40] byl pro určení počtu mikroorganismů vzorek kamene rozemlet a 1 g rozemletého vzorku byl suspendován v 10 ml 0,01% Tween 80 a 0,9% NaCl roztoku a třepán 1 hodinu. Tento roztok se naočkoval na BRII médium pro heterotrofní bakterie a na DRBC a Czapek-Dox média pro houby. Inkubace proběhla při pokojové teplotě. Počet heterotrofních bakterií a vláknitých hub byl vyjádřen pomocí CFU. Počet fototrofních mikroorganismů byl určen pomocí stanovení nejpravděpodobnějšího počtu mikroorganismů (MPN). [40] MPN spočívá v sériovém desítkovém zředění vzorku a ve zjištění, ve kterých zředěních již nedošlo k růstu. [35]

4.3 Jiné techniky

4.3.1 Úbytek hmotnosti

Je to velmi jednoduchá a přímá měřicí metoda. Lze ji použít při hodnocení kvantitativního znehodnocení materiálů po testech mechanických, chemických, ale i mikrobiologických. Tato technika byla využita týmem Nele De Belieho (Ghent univerzita, Belgie). Cílem výzkumu bylo měření úbytku hmotnosti betonových a kamenných vzorků vystavených působení mikroorganismů. Zjistili, že beton z portlandského cementu odolával lépe, než beton ze struskového cementu. Vysvětlili to tím, že vzorky ze struskového cementu byly rychleji osídleny mikroorganismy, a proto i rychleji podlehly jejich působení.

Sledovali také působení biogenní kyseliny sírové na různé betonové vzorky. Vzorky betonu byly vyrobeny z různých cementů (portlandský cement/vysokopecní struskový cement), s přidávkem různých plniv (vápenec/šterk) a různými výrobními postupy. Výsledky z výše zmíněného studia ukázaly, že beton, který měl jako plnivo vápenec ukázal menší degradační hloubku a úbytek hmotnosti než beton s inertními plnivy. Příčinou je to, že vápenec místně vytvořil ochrannou vrstvu, což bylo potvrzené mikroskopickou analýzou erodovaných povrchů. [25]

Stanovení úbytku hmotnosti prováděli i ve studii [27]. Před zvážením se vzorky sušily při 60°C do konstantní hmotnosti (mezi dvěma následujícími váženými nesměl být rozdíl více než 0,5 mg). Stejná procedura byla provedena po odebrání vzorků z testovaného prostředí. [27]

4.3.2 Absorpce vody

Tým Nele De Belieho (Ghent Univerzita, Belgie) používal tuto techniku pro studium betonu. [25]

Absorpce vody je proces, při kterém je kapalina nasátá do pórovitého materiálu působením kapilární síly. Kapilární sání závisí na objemu pórů a jejich geometrii, a na saturační úrovni kamene. Absorpce vody je důležitý transportní mechanismus blízko povrchu, a může proto souviset se stálostí povrchové vrstvy. [25]

Modifikovaná verze sorpčních testů je založena na Belgických standardech NBN B 05-201 a používá se pro posouzení účinku mikrobiologicky vyprodukované vrstvy uhličitanu vápenatého na absorpci vody betonem či kamenem.

Kapilární absorpce vody je srovnávána s plnou saturací pod vakuem. [25]

4.3.3 Rtuťová porozimetrie (MIP)

Tato technika byla využita na České technické univerzitě v Praze (ČR) pro analýzu betonu, kamene, keramiky, malty, korodovaného betonu, zvětralého kamene a jiných materiálů. [25]

Rtuťová porozimetrie je založena na jevu kapilární deprese, která se projevuje tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti, která ji nesmáčí (tj. úhel smáčení je větší než 90°), může rtuť vniknout do jejich pórů pouze účinkem vnějšího tlaku. Tento tlak musí být tím větší, čím užší póry mají být zaplněny. Princip měření spočívá ve sledování závislosti vloženého tlaku na úbytku rtuti v nádobce, z níž je rtuť vytlačována do pórů měřeného materiálu. Úbytek rtuti a zjištění tzv. intruzního objemu se určuje například ze změny kapacity kondenzátoru. [41]

Zkoumané vzorky musí splňovat několik podmínek – musí být stálé při evakuaci pod $10 \mu\text{m Hg}$ sloupce i při vysokých tlacích do 200 Mpa (resp. 400 Mpa), nesmí reagovat se rtuťí a smáčecí úhel musí být větší než 90° . [41]

Pro stanovení se používá kusový, ale i práškový materiál. Problémem je u práškových materiálů korekce na objem rtuti vyplňující prostor mezi jednotlivými zrny materiálu. Pro urychlení analýzy je vhodné odstranit ze vzorku vlhkost a další naadsorbované plyny. Vzorek je po analýze znehodnocen, neboť je kontaminován rtuťí. Stanovená distribuce pórů závisí na použitém modelu, takže se vlastně jedná o distribuci pórů v modelovém prostředí válcových neprotínajících se pórů. Nelze proto brát výsledky absolutně. [41]

Rtuťové porozimetrie patří mezi rychlé a poměrně jednoduché metody a slouží k charakterizaci struktury pevných porézních materiálů. [41] Nevýhodou je použití vysokého tlaku. Je nutné zjistit, jak se bude daný materiál za tak vysokého tlaku chovat. [25]

4.3.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Nele De Belie (Ghentu univerzita, Belgie) aplikoval tuto techniku na určení složení krystalů vytvořených mikroorganismy. Mezi analyzovanými materiály se nacházel beton, malta a kámen. XRD například odhalila, že krystaly vytvořené na vzorcích betonu obsahují octan vápenatý, různý vápenatý acetát hydrát a vápenatý laktát hydrát. Také krystaly uhličitanu vápenatého vytvořené bakteriemi *Bacillus sphaericus* byly vyšetřovány XRD. Technika umožňuje získat mineralogické složení degradačních produktů. [25]

Ve studii [34] byla XRD použita pro mineralogický rozbor kamene, patin a produktů koroze. Mineralogický rozbor mramoru ve studii [42] byl proveden pomocí XRD. Ve studii [43] se betonové vzorky rozemlely na kulovém mlýně a následně se analyzovaly rentgenovou difrakcí.

4.3.5 Mössbauerova spektroskopie (MS)

Tuto techniku využili pánové Herrera a Anleo z univerzity Medellin v Kolumbii pro výzkum zvětralých kamenů z kostela Veracruz v Medellin. [25]

Při Mössbauerově spektroskopii dopadá na vzorek svazek gama fotonů a detektor sleduje intenzitu prošlého nebo odraženého paprsku v závislosti na energii gama svazku, která se mění v úzkém rozsahu pohybem zdroje pomocí lineárního motoru. Dopplerův jev pak způsobí změnu energie dopadajících fotonů. Svazek gama musí mít energii odpovídající jaderným přechodům zkoumaného vzorku.

Mössbauerova spektroskopie poskytuje kompletní, in situ měření, nedestruktivní, trojrozměrnou identifikaci degradačních produktů.

4.3.6 Další techniky

M. R. Silva a kol. (Univerzita v Brazílii) využili pro studium biodeteriorace betonu soubor šesti technik – chemickou analýzu (CA), termogravimetrii (TG), diferenční termickou analýzu (DTA), rentgenovou difrakční analýzu (XRD), rastrovací elektronovou mikroskopii v kombinaci s mikroprvkovou analýzou (SEM/EDX) a mineralogický rozbor (MC).

Tyto techniky podávají informace o materiálu a podmínkách biodeteriorace. Pomocí DTA a XRD je možné identifikovat amorfní a krystalické sloučeniny, včetně produktů

biodeteriorace. SEM/EDX umožňuje pozorovat přítomnost těchto sloučenin, strukturu materiálů, přítomnost mikroorganismů a charakterizovat morfologii těchto mikroorganismů. Pomocí MC je možno identifikovat biodeteriorační mechanismy. [25]

Vzorky byly odebrané z poškozených betonových konstrukcí, které byly vystaveny třem různým podmínkám prostředí (teplota -5°C až 35°C a relativní vlhkost vzduchu 8 až 100%) po dobu 7 až 30 let. Přestože byly podmínky dosti odlišné, vyskytovaly se na vzorcích stejné mikroorganismy jako rozsivka řasy, Actinomycéty, *Thiobacillus*, *Cladosporium*, prvoci atd. [25]

Pomocí mineralogického rozboru byl ověřen váhový úbytek křemene způsobený přítomností rozsivky v betonu, která křemen využívala jako zdroj živin. Dále byly identifikovány v analyzovaných betonových konstrukcích biodegradační produkty jako ettringit, sádra a jiné sírany. [25]

Práce autorů potvrdila, že je kombinace více technik pro studium biodeteriorace betonu velmi významná. Jako nejvýznamnější se ukázala SEM/EDX. Vlastní studii je však nutné doplnit o mikrobiologické testy identifikace mikroorganismů. [25]

Z dostupné literatury vyplynulo, že se na biokorozi anorganických materiálů podílejí různé organismy. Nejvýznamnějšími faktory ovlivňující biokorozi jsou teplota a vlhkost. Protože většina organismů podílejících se na biokorozi patří mezi mezofilní druhy a preferuje dostatečnou vlhkost, probíhala většina studií v prostředí vlhkých tropů. Z dostupné literatury také vyplynulo, že pro studium biokoroze ani pro zhodnocení míry poškození testovaných materiálů vlivem biokoroze neexistují normované metody. Nejpoužívanější technikou však byla rastrovací elektronová mikroskopie. Studie týkající se biokoroze geopolymérů nebyla nalezena.

5 STANOVENÍ CÍLŮ A METODIKA PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo posoudit odolnost geopolymery vůči biokorozi v biotickém prostředí. Druhým cílem bylo ověřit odolnost geopolymery vůči fotodegradaci. Účelem práce je ověřit, zda je materiál vhodný pro stavbu např. okrasných zahradních zídek, jezírek apod.

Na základě literární studie a vzhledem k potenciální aplikaci materiálu proto bylo jako testovací prostředí zvoleno jednak vodné aerobní prostředí za přítomnosti aktivovaného kalu z čistírny městských odpadních vod. Aktivovaný kal představuje směsnou mikrobiální kulturu, ve které je zastoupena celá řada mikroorganismů a tudíž se tak jeví jako vhodný biologický materiál pro počáteční studie biokoroze. Druhým testovacím prostředím bylo půdní prostředí, kde biologický materiál představovala zahradní půda, taktéž jako zástupce směsných mikrobiálních kultur.

Pro zhodnocení míry poškození testovaných materiálů vlivem biokoroze v biotickém aerobním prostředí a fotodegradace bylo zvoleno stanovení pevnosti v tlaku, mrazuvzdornosti, nasákavosti, gravimetrie a byly sledovány makroskopické (morfologické) změny na povrchu vzorků.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ SUROVINY, CHEMIKÁLIE A ROZTOKY

6.1 Suroviny pro přípravu geopolymérů

- Kaolin (Střeleč-N) – ST 71, Sklopísek Střeleč, a.s., Mladějov, ČR
- Vysokopecní struska – Vysokopecní granulovaná struska velmi jemně mletá – SMŠ 420, Kotouč Štramberk, spol. s r.o., Ženklava, ČR
- Slévárenský písek – ŽDAS, a.s., Žďár nad Sázavou, ČR

6.2 Chemikálie

- draselné vodní sklo (vodný roztok křemičitanu draselného) – Koma spol. s r.o., Ústí nad Labem, ČR
- hydroxid draselný p. a. (KOH) – Penta, Chrudim, ČR
- chlorid draselný p. a. (KCl) – Lachema n.p. Brno, ČR
- peroxodisíran draselný p. a. ($K_2S_2O_8$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- kyselina askorbová ($C_6H_8O_6$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- kyselina amidosulfonová p. a. (NH_2SO_3H) – Lachema n.p. Brno, ČR
- tetrahydrát molybdenanu amonného p. a. $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ – Lachema n.p. Brno, ČR
- hemihydrát vinanu antimonylo-draselného p. a. ($SbOKC_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- dihydrogen fosforečnan draselný p. a. (KH_2PO_4) – Lachema n.p. Brno, ČR
- kyselina sírová p. a. (H_2SO_4) – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, ČR
- hydroxid sodný p. a. (NaOH) – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, ČR
- fenolftalein p. a. ($C_{20}H_{14}O_4$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- uhličitan draselný p. a. (K_2CO_3) – Lachema n.p. Brno, ČR
- hydrogenuhličitan sodný p. a. ($NaHCO_3$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- bromid draselný (KBr) – Lachema n.p. Brno, ČR

- bromičnan draselný p. a. (KBrO_3) – Lachema n.p. Brno, ČR
- síran amonný p. a. $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ – Lachema n.p. Brno, ČR
- oxid rtuťnatý p.a. (HgO) – Lachema n.p. Brno, ČR
- síran draselný p. a. (K_2SO_4) – Lachema n.p. Brno, ČR
- heptahydrát síranu hořečnatého ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – Penta, Chrudim, ČR
- chlorid vápenatý (CaCl_2) – Lachema n.p. Brno, ČR
- hexahydrát chloridu železitého ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- síran amonný $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, ČR
- dihydrogenfosforečnan draselný (KH_2PO_4) – Lachema n.p. Brno, ČR
- hydrogenfosforečnan draselný (K_2HPO_4) – Lachema n.p. Brno, ČR
- dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- kyselina boritá (H_3BO_3) – Lachema n.p. Brno, ČR
- tetrahydrát molybdenanu amonného $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ – Lachema n.p. Brno, ČR
- heptahydrát síranu kobaltnatého ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- tetrahydrát síranu manganatého ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, ČR
- pentahydrát síranu měďnatého ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- heptahydrát síranu zinečnatého ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, ČR
- heptahydrát síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – Lachema n.p. Brno, ČR
- hycol E – Tanex Jaroměř a.s., ČR

6.3 Roztoky a jejich příprava

3,75 M Kyselina sírová

Do 80 ml destilované vody bylo opatrně přidáno 20,8 ml 96 % H_2SO_4 .

5,0 M Hydroxid sodný

V 350 ml destilované vody bylo za chlazení postupně rozpouštěno 100 g NaOH. Po ochlazení byl roztok přelit do 500 ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku.

2,0 M Hydroxid sodný

V 350 ml destilované vody bylo za chlazení postupně rozpouštěno 40 g NaOH. Po ochlazení byl roztok přelit do 500 ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku.

Roztok fenolftaleinu – 1%

V 50 ml 90% spektrálního ethanolu bylo rozpuštěno asi 0,5 g fenolftaleinu.

Roztok molybdenanu

14,4 ml koncentrované kyseliny sírové (96%) bylo za chlazení a míchání přidáno ke 30 ml destilované vody. Po ochlazení na 20°C byly ke směsi přidány roztoky a+b+c a 100 ml odměrná baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku.

Roztok a

1,00 g kyseliny amidosulfonové $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ byl rozpuštěn v 10 ml destilované vody.

Roztok b

1,25 g tetrahydrátu molybdenanu anonného $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno ve 20 ml destilované vody.

Roztok c

V 10 ml destilované vody bylo rozpuštěno 0,0345 g hemihydrátu vinanu antimonylo-draselného $\text{SbOKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Roztok kyseliny askorbové – 10%

2,00 g kyseliny askorbové byly rozpuštěny v 18 ml destilované vody.

Zásobní roztok fosforečnanu o koncentraci PO_4^{3-} 200 mg.l^{-1}

0,14329 g dihydrogenfosforečnanu draselného vysušeného při 105°C bylo rozpuštěno v destilované vodě, doplněno touto vodou na objem 500 ml a konzervováno 1 ml chloroformu.

Pracovní roztok fosforečnanu o koncentraci PO_4^{3-} 10 mg.l^{-1}

5 ml zásobního roztoku fosforečnanu o koncentraci 200 mg.l^{-1} PO_4^{3-} bylo pipetováno do 100 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Kalibrační roztoky – standardy pro stanovení fosforu

Do 25 ml odměrných baněk bylo postupně nadávkováno 0,0 – 0,2 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 – 6,0 – 7,0 – 8,0 ml pracovního roztoku fosforečnanu o koncentraci 10 mg.l^{-1} PO_4^{3-} . Dále byla přidána destilovaná voda na objem cca 20 ml. Následně bylo přidáno 1,5 ml roztoku molybdenanu, promícháno a přidáno 0,5 ml roztoku kyseliny askorbové. Roztoky byly po doplnění vody po rysku ponechány 10 minut v klidu. Standardy obsahovaly 0,0 – 0,1 – 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5 – 3,0 – 3,5 – 4,0 mg.l^{-1} PO_4^{3-} .

Katalytický roztok

V roztoku vytvořeného 20 ml destilované vody s 5 ml koncentrované kyseliny sírové byly rozpuštěny 2 g HgO. Bylo přidáno 134 g K_2SO_4 a 650 ml destilované vody. Po přidání 200 ml koncentrované H_2SO_4 , důkladném promíchání a ochlazení bylo doplněno destilovanou vodou na objem 1 litru.

Anodový roztok

V 1 litru teplé destilované vody bylo rozpuštěno 200 g KBr, 100 g NaHCO_3 a 8 g K_2CO_3 . Výsledné pH = 8,6 až 8,8 bylo upraveno přidávkem K_2CO_3 .

Katodový roztok

10 g KBrO_3 bylo rozpuštěno v 80 ml destilované vody a bylo přidáno 20 ml anodového roztoku.

Zásobní roztok amoniakálního dusíku o koncentraci 1000 mg.l^{-1}

1,17925 g síranu amonného, vysušeného při 105°C do konstantní hmotnosti, bylo rozpuštěno v destilované vodě a doplněno v odměrné baňce na objem 250 ml.

Pracovní roztok A o koncentraci 500 mg.l⁻¹

100 ml zásobního roztoku bylo pipetováno do 200 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Pracovní roztok B o koncentraci 50 mg.l⁻¹

10 ml zásobního roztoku bylo pipetováno do 200 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Standardní (kalibrační) roztoky pro stanovení dusíku

Byly připraveny ředěním pracovního roztoku A. Do 25 ml odměrných baněk bylo pipetováno 25 – 20 – 15 – 10 – 5 – 4 – 3 ml pracovního roztoku A a doplněno destilovanou vodou po rysku. Takto připravené standardy obsahovaly 500 – 400 – 300 – 200 – 100 – 80 – 60 mg.l⁻¹ dusíku.

Další standardy byly připraveny ředěním pracovního roztoku B. Do 25 ml odměrných baněk bylo pipetováno 25 – 20 – 15 – 10 – 5 – 4 – 3 – 2 – 1 ml pracovního roztoku B a doplněno destilovanou vodou po rysku. Standardy obsahovaly 50 – 40 – 30 – 20 – 10 – 8 – 6 – 4 – 2 mg.l⁻¹ dusíku.

Zásobní roztoky pro přípravu biomédia

Zásobní roztoky pro přípravu biomédia byly připraveny rozpuštěním následujících chemikálií v 1 l destilované vody.

a) 22,5 g heptahydrátu síranu hořečnatého

b) 27,5 g chloridu vápenatého

c) 0,25 g hexahydrátu chloridu železitého

d) 10 g síranu amonného

e) Fosfátový pufr pH = 7,5

8,5 g dihydrogenfosforečnanu draselného

21,75 g hydrogenfosforečnanu draselného

44,7 g dodekahydrátu hydrogenfosforečnanu sodného

f) Roztok stopových prvků

0,75 g kyseliny borité

0,05 g tetrahydrátu molybdenanu amonného

0,18 g heptahydrátu síranu kobaltnatého

0,5 g tetrahydrátu síranu manganatého

0,05 g pentahydrátu síranu měďnatého

0,1 g heptahydrátu síranu zinečnatého

3 g heptahydrátu síranu železnatého

Příprava biomédia

Do odměrné baňky o objemu 1 litr bylo nalito asi 500 ml destilované vody. Bylo přidáno po 1 ml zásobních roztoků a), b), c) a f). Dále bylo nadávkováno 20 ml zásobního roztoku e) a 5 ml zásobního roztoku d). Obsah baňky byl promíchán a doplněn destilovanou vodou po rysku.

7 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

- Analytické váhy – Scaltec SBC 32, Scaltec Instruments, Německo
- Předvážky – Scaltec SPB 52, Scaltec Instruments, Německo
- Elektrická programovatelná muflová pec – MP 05-1.1, Martínek, Výroba a servis laboratorních pecí, Kladno, Česká republika
- Kulový mlýn – Mlýn kulový laboratorní – LAC, Česká republika
- Vrtulové míchadlo – Heidolph RZR 2020, Německo
- Hnětací stroj – Kenwood KM50, Velká Británie
- Hnětací stroj – Kitchenaid Artisan 5KSM150, Německo
- Vibrační stolek – Trystom V-95, Trystom spol. s r.o. Olomouc, Česká republika
- Posuvné měřidlo digitální 150 mm – přesnost 0,01 mm 14007, Jiangsu S. Ltd., Čína
- Hydraulický lis – H-62 Trystom spol. s r.o., Olomouc, Česká republika
- Elektrická teplovzdušná trouba – MORA 524, Česká republika
- Notebook HP – Hewlett Packard, USA
- Kamera – Model No. PD 1170, Creative Labs Inc., Korea
- Vysavač – ETA Tiro, Česká republika
- Mraznička – ARDO, Itálie
- Vzduchovací motorek – TESLA Elstroj, Praha, Česká republika
- Teploměr – MULTI-THERMOMETER
- Kjeldahlizační hnízda, Sklárný Kavalier, n.p. Sázava, závod Votice, Česká republika
- Coulometrický titrátor s biamperometrickou indikací bodu ekvivalence
- Coulometr SL-02, JZD agrokombinát Slušovice, Česká republika
- Elektroda platinová – kombinovaná Ept 42, JZD agrokombinát Slušovice, Česká republika

- Elektroda platinová – generační katoda s můstkem Ept 32, JZD agrokombinát Slušovice, Česká republika
- Elektroda platinová – generační anoda Ept 41, JZD agrokombinát Slušovice, Česká republika
- Elektromagnetická míchačka POLAMED, type MM5, Polsko
- Topné laboratorní hnízdo LTHS 250, Brněnská druztva, v.d. Brno, Česká republika
- Spektrometr – HELIOS ε, Thermo Spectronic
- Analyzátor celkového uhlíku SSM-5000A, Shimadzu Corp., Japonsko
- Analyzátor celkového organického uhlíku TOC-5000A, Shimadzu Corp., Japonsko
- Centrifuga – Rotanta 460R, Hettich Zentrifugen, Švýcarsko
- Elektromagnetická míchačka – MM2A, Laboratorní přístroje Praha, Česká republika
- Vzduchovací motorek – HP 6000, ATMAN
- Laboratorní sušárna – UM200, Memmert, Německo
- Ponorný pH metr – Checker, Portugalsko
- Laboratorní pH-ionometr – inoLab pH / ION 735, Weilheim, Německo
- Rychlovarná konvice – Odelia, Tefal, Francie
- Vysokotlaká rtuťový výbojka RVK 400 – Tovos, n.p. Praha, Česká republika
- Fotoaparát – Olympus, Japonsko

8 TESTOVANÝ MATERIÁL

8.1 Suroviny pro přípravu zkušebních tělísek geopolimerů

8.1.1 Aktivovaný kaolin (metakaolin)

Základní surovinou pro výrobu geopolimerů byl komerčně dostupný křemičitý jíl – ST 71. Jedná se o málo plastickou kaolinickou surovinu s vysokým obsahem rozptýleného, velmi jemného křemenného písku s hlavním podílem frakce do 40 μm . Chemické složení je uvedené v tabulce 1. [44]

Tab. 1. Chemické složení kaolinu [44]

Složka	Obsah [%]
SiO ₂	69,98 – 78,81
Al ₂ O ₃	17,87 – 22,66
Fe ₂ O ₃	0,32 – 0,53
TiO ₂	0,25 – 0,30
CaO	0,06
MgO	0,06 – 0,09
K ₂ O	0,34 – 0,43
Na ₂ O	0,01 – 0,05

Kaolin byl aktivovaný v programovatelné muflové peci při teplotě 750°C po dobu 6 hodin. Dosáhlo se tak úplné přeměny kaolinitu na metakaolinit.

8.1.2 Vysokopecní granulovaná struska

Pro zvýšení pevnosti tělísek geopolimerů byla do směsi přidávána průmyslově dodávaná vysokopecní granulovaná struska velmi jemně mletá – SMŠ 420. Tato struska se vyrábí semletím vysušené vysokopecní granulované strusky, která splňuje požadavky dle ČSN EN 197-1. Velmi jemně mletá granulovaná struska je práškové latentně hydraulické pojivo, které můžeme aktivovat portlandským cementem, vápnem, sádrrou a roztoky alkalických sloučenin. [45]

Chemické složení strusky bylo zjištěno pomocí RTG analýzy. Výsledky odpovídají rozsahům uvedeným výrobcem a jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2. Chemické složení strusky

Složka	Výsledek RTG analýzy [hm. %]	Rozsah udaný výrobce [hm. %]
SiO ₂	36,52	28 – 45
Fe ₂ O ₃	0,41	< 1,5
Al ₂ O ₃	6,43	4 – 17
CaO	41,47	26 – 45
MgO	10,58	4 – 15
SO ₃	0,42	< 3,5
MnO	0,38	
Na ₂ O	0,30	
K ₂ O	0,45	
Cl ⁻	0,05	< 0,1

8.1.3 Draselné vodní sklo (KGW)

Pro přípravu alkalického roztoku bylo použito komerčně dostupné draselné vodní sklo, jehož chemické složení (SiO₂ = 26,9 %, K₂O = 14,6 % a H₂O = 58,5 %) bylo zjištěno pomocí konduktometrické titrace. [46]

Pro přípravu tělísek bylo použito draselné vodní sklo s molárním poměrem K₂O/SiO₂ 0,6. Roztok byl připraven smícháním 883 g komerčně dostupného draselného vodního skla a 117 g hydroxidu draselného.

Protože kaolin je sám o sobě drahý materiál byly vzorky A a B vyrobeny s přidavkem níže uvedených plniv.

8.1.4 Mletý pískovec

Jako jedno z plniv byl použit mletý pískovec – vzorky A. Jedná se o konglomerát obsahující jílovec a pískovec, který byl odebrán v Karpatské soustavě (magurská soustava, račanská jednotka) z oblasti Horní Lhoty [47]. Materiál byl před použitím vysušen při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti a pomlet a homogenizován na kulovém mlýně.

8.1.5 Slévárenský písek

Druhým použitým plnivem byl odpadní slévárenský písek – vzorky B. Chemické složení nepoužitého slévárenského písku je uvedeno v tab. 3. Až 90 % odpadního

slévárenského písku tvoří křemičitý písek poměrně stejnorodé zrnitosti. Dále se v něm může nacházet bentonit, vodní sklo, jíl, grafit, zbytky pryskyřice a uhelný prach, které jsou přidávány pro zpevnění slévárenského písku nebo tvoří znečištění použitého formovacího písku. [48,49]

Tab. 3. Chemické složení slévárenského písku [50]

Složka	Obsah [hm. %]	Složka	Obsah [hm. %]
SiO ₂	96,00 – 97,00	K ₂ O	0,60 – 0,90
Al ₂ O ₃	1,50 – 2,50	MnO	0,003 – 0,010
Fe ₂ O ₃	0,07 – 0,25	P ₂ O ₅	0,01 – 0,02
CaO+MgO	0,15 – 0,60	TiO ₂	0,017 – 0,040
Na ₂ O	0,15 – 0,35	S	0,01

8.2 Příprava zkušebních tělísek geopolimerů

Nejdříve byly smíchány práškové komponenty, pak bylo k této směsi přidáno draselné vodní sklo a nakonec byla za stálého míchání v hnětači přilita destilovaná voda. Tato směs byla míchána po dobu 10 minut. Poté byla směs převedena do uzavíratelných plastových vzorkovnic válcového tvaru. Vzorkovnice se směsí byly přikládány na vibrační stolek, čímž došlo k odstranění vzduchových bublin. Poté byly vzorkovnice uzavřeny a po 24 hodinách byly uzávěry odšroubovány. Směs byla při laboratorní teplotě ve vzorkovnicích ponechána 7 dní a takto vzniklé zkušební tělíska tvaru válce byly připraveny k dalšímu použití.

Jako testovaný materiál byly využity tři různé typy geopolimerů. Z navážek uvedených v tab. 4 bylo připraveno cca 15 zkušebních tělísek geopolimerů o rozměru cca 55 x 27 mm.

Tab. 4. Složení testovaných vzorků

	Standard	Vzorek A	Vzorek B
Kaolin	400 g	200 g	200 g
Struska	150 g	75 g	75 g
Draselné vodní sklo	200 g	100 g	100 g
Destilovaná voda	150 g	75 g + 54 g	75 g + 27 g
Mletý pískovec	-----	450 g	-----
Slévárenský písek	-----	-----	450 g

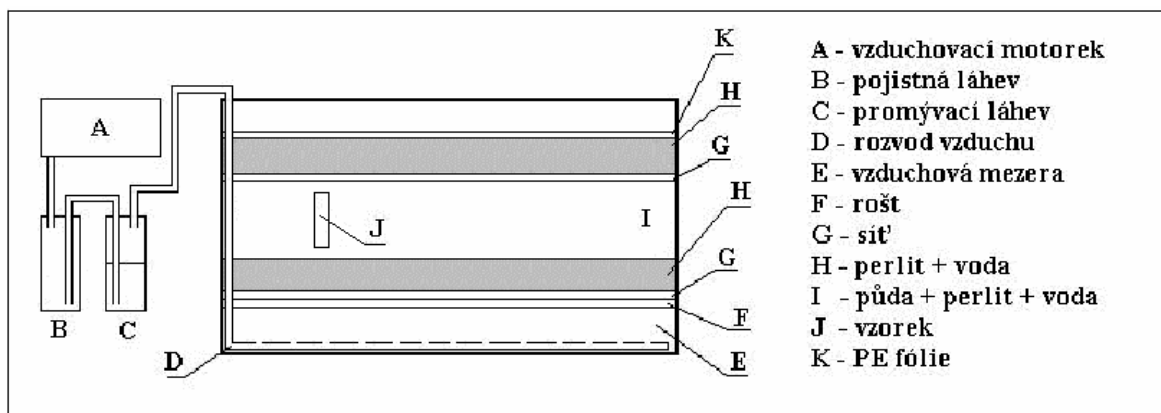
9 METODY PRO HODNOCENÍ BOKOROZE ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ

9.1 Biokoroze v půdním prostředí

Pro studium biokoroze anorganických materiálů (geopolymerů) v půdním prostředí bylo navrženo uspořádání půdního reaktoru podle Rizzarelliho a kol. [51]. Jako biologický materiál byla využita zahradní půda přeseťá přes síto o velikosti ok 1 x 1 cm. Průměrná vlhkost půdy byla 50 % a pH vodního výluhu 5,98. Dále byl změřen obsah celkového uhlíku, dusíku a fosforu. Půda obsahovala 3,294 % uhlíku, 1,96 mg.g⁻¹ dusíku a 9,9 μg.g⁻¹ fosforu. Teplota se během testů pohybovala kolem 23°C.

Půdní reaktor

Reaktor byl poskládán z několika vrstev. Naspodu se nacházel prázdný prostor (E), který sloužil pro zajištění aerobních podmínek během testu (D). Nad tímto prostorem se nalézal nosný rošt (F) s inertního materiálu. Na roštu byla rozprostřena síťka (G), která bránila propadávání vyšších vrstev. Další vrstvou (H) bylo 650 g perlitu navlhčeného 1300 ml destilované vody (poměr perlitu : vody = 1 : 2). Druhá sypká vrstva (I) byla vytvořena smícháním 16 kg půdy a 1300 g perlitu zvlhčeném 1300 ml destilované vody (poměr perlitu : vody = 1 : 1). Tato vrstva byla překryta síťkou (G), a následovalo opět 650 g perlitu navlhčeného 1300 ml destilované vody (H). Aby se omezilo vypařování vody, byla poslední vrstvou fólie z inertního materiálu (K). Schéma reaktoru je znázorněno na obr. 1.



Obr. 1. Schéma půdního reaktoru [52]

Perlit sloužil k udržování vlhkosti a k lepšímu provzdušňování půdy. Horní vrstva perlitu byla jednou týdně zvlhčována 200 ml destilované vody. Vzduch byl vháněn do reaktoru pomocí vzduchovacího motorku (A). Průchodem přes vodní promývačku (C) bylo zajištěno jeho zvlhčení. Půda byla provzdušňována každou hodinu 15 minut.

Tělíska ve tvaru válečků byla uložena ve vrstvě (I) složené z půdy a navlhčeného perlitu. Byla umístěna na výšku tak, aby pod nimi i nad nimi byla minimálně 1 cm vrstva půdy s perlitem. Vzorky byly rovnoměrně rozmístěny v pěti řadách po šesti vzorcích. Podle časových možností byly pro odběr vzorků zvoleny intervaly 63, 84 a 105 dní od umístění do testovacího prostředí. Po vyjmutí z reaktoru byla tělíska omyta, jemně mechanicky očištěna (odstranění zbytkové biomasy) a opláchnuta destilovanou vodou. Následně byla sušena do konstantní hmotnosti při laboratorní teplotě. Poté byla podrobena dalším analýzám.

Stanovení pH půdy

Do Erlenmayerovy baňky bylo naváženo 10 g půdy, přidáno 50 ml 0,2 M KCl, zamícháno a ponecháno 24 hodin v klidu. Suspenze pak byla přefiltrována přes filtrační papír a byla změřena hodnota pH.

Stanovení sušiny půdy

Na předem zváženou Petriho misku bylo naváženo cca 10 g půdy. Petriho miska s půdou byla zvážena a sušena při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti. Po vysušení byla chlazená v exikátoru a zvážena. Z jednotlivých hmotností byla vypočtena sušina půdy.

Stanovení celkového uhlíku

Stanovení celkového uhlíku v půdě bylo provedeno na přídavném zařízení SSM 5000A (Solid Sample Modul). Na keramickou lodičku bylo naváženo přibližně přesně 500 mg vzorku. Vzorek byl spálen v proudu kyslíku v žíhací trubici při 900°C za působení katalyzátoru $\text{CoO}_3 + \text{Pt}$. Vznikající oxid uhličitý byl detekován na NDIR detektoru.

Stanovení veškerého rozpuštěného fosforu v půdě

Veškerý rozpuštěný fosfor byl stanoven jako orthofosforečnan po oxidační mineralizaci půdního vzorku s kyselinou sírovou a peroxodisíranem draselným. Jedná se o sumu $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$. [53]

V prostředí kyseliny sírové docházelo k reakci s molybdenanem anonným za vzniku kyseliny molybdátosfosforečné. Reakce byla katalyzována antimonitými ionty. Redukcí kyselinou askorbovou přecházel žlutý komplex na fosfomolybdenovou modř. [53]

Analytickou koncovkou bylo měření na spektrometru při vlnové délce 700 nm v 1 cm kyvetách. Získané hodnoty absorbance byly zpracovány metodou lineární regrese. [53]

Postup

Do tří mineralizačních baněk o objemu 250 ml byl navážen 1 g vzorku půdy, bylo přidáno 10 ml 3,75 M H_2SO_4 a 1,5 g peroxodisíranu draselného. Bylo zakryto nálevkou s krátkým stonkem a mineralizováno 2 hodiny v topném hnízdě, dokud silně zahuštěná směs nebyla čirá. Po ochlazení bylo přidáno asi 10 ml H_2O , 10 ml 5 M NaOH, 2 kapky roztoku fenolftaleinu a neutralizováno do slabě růžového zbarvení 2M NaOH. Poté byla přidána kapka kyseliny sírové na odbarvení roztoku ($\text{pH} < 8,2$). Vzniklý zákal byl oddělen filtrací a filtrát byl převeden do 100 ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku. Do připravených 25 ml odměrných baněk bylo pipetováno 20 ml vzorku, přidáno 1,5 ml roztoku molybdenanu, promícháno a přidáno 0,5 ml roztoku kyseliny askorbové. Po doplnění vodou po rysku bylo ponecháno 10 minut v klidu. Poté byla změřena absorbance vzorků na spektrometru při vlnové délce 700 nm v 1 cm kyvetách. Získané hodnoty byly vyhodnoceny metodou kalibrační přímky. [53]

Stanovení celkového organicky vázaného dusíku v půdě

Mineralizace dle Kjeldahla

Půda byla mineralizována v prostředí koncentrované kyseliny sírové a dusík v ní obsažený byl převeden na amonný ion. Reakce probíhala za zvýšené teploty, čehož bylo dosaženo přidávkem síranu draselného a katalytického působení rtuťnatých iontů. [54]

Postup

Do mineralizační Kjeldahlizační baňky o objemu 100 ml byl vložen 1 g půdy, bylo přidáno 50 ml katalytického roztoku a jedna skleněná perla (proti utajenému varu). Kjeldahlizační baňky opatřené nálevkou byly umístěny na písečné lázni a byla zapnuta topná hnízda. Během varu docházelo ke zmenšování objemu a následnému ztmavnutí až zčernání mineralizované směsi, která se postupně vyčiřila. Po vyčiření bylo mineralizováno ještě 10 – 15 minut, načež byla písečná lázeň vypnuta. Po zchladnutí byl obsah kjeldahlizační baňky rozpuštěn v malém množství destilované vody, převeden do 50 ml odměrné baňky a doplněn po rysku. [54]

Připravené mineralizáty byly podrobeny coulometrické titraci s biamperometrickou indikací a získané hodnoty byly zpracovány metodou kalibrační přímky. [54]

Veškeré analýzy byly vždy prováděny min. 3x vedle sebe.

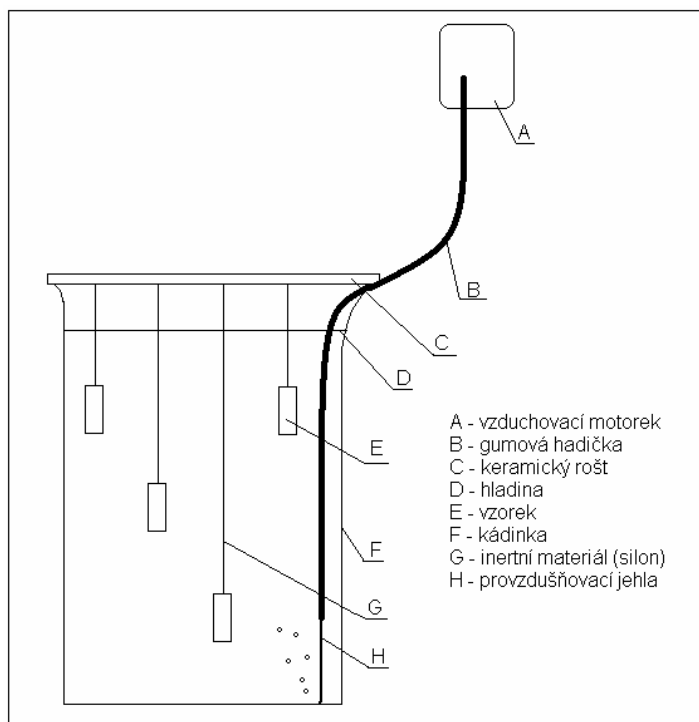
9.2 Studium biokoroze anorganických materiálů ve vodném aerobním prostředí

Biokoroze studovaných materiálů byla sledována ve vodném aerobním prostředí bez inokulace a nebo za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z čistírny městských odpadních vod Malenovice. Ten byl nejdříve zbaven hrubých nečistot filtrací přes síto, dále byl třikrát dekantován pitnou vodou a nakonec byl provzdušňován 24 hodin. Inokulum bylo připraveno tak, že bylo odebráno vypočtené množství aktivovaného kalu z fermentoru, na centrifuze byla při 3000 ot.min⁻¹ po dobu deseti minut oddělena biomasa od supernatanu. Po odstranění supernatanu byla biomasa suspendována v připraveném biomédiu.

Reaktor pro testy ve vodném prostředí

Pro sledování biokoroze ve vodném prostředí byla využita 10 l kádinka (obr. 2.), ve které byly vzorky pomocí inertního materiálu (silonu) zavěšeny na děrovaném keramickém roštu tak, aby se nedotýkaly stěn kádinky, ale i mezi sebou. Vzorky byly ponořeny do kalu o sušině okolo 500 mg.l⁻¹ a také do destilované vody bez přídavku inokula (bez inokulace).

Aerobní prostředí a míchání kalu bylo zajištěno pomocí provzdušňovací jehly, do níž byl vzduch vháněn vzduchovacím motorkem přes silikonovou hadičku.



Obr. 2. Schéma aerobního reaktoru pro sledování biokoroze ve vodném aerobním prostředí

V určitých časových intervalech (63, 84 a 105 dní) byly vzorky odebírány. Po vyjmutí z testovaného prostředí byla tělíska omyta, jemně mechanicky očištěna (odstranění zbytkové biomasy) a opláchnuta destilovanou vodou. Následně byla sušena do konstantní hmotnosti při laboratorní teplotě. Poté byla podrobena dalším analýzám.

U kádinek s kalem bylo jednou týdně a při každém vzorkování stanovováno pH, TOC a sušina kalu. PH se na začátku pokusu díky vyluhování alkalických složek z tělísek zvýšilo až na hodnotu 10,91. I přes relativně vysokou toleranci aktivovaného kalu ke změnám pH bylo pH sníženo přidáním kyseliny na hodnotu 7. Vzhledem k pozvolnému vyluhování alkalických složek se v průběhu testu pH ustálilo a pohybovalo se okolo hodnoty 9. Sušina kalu se pohybovala okolo 500 mg.l⁻¹. Pokud sušina klesla, byla zvýšena přidáním nové biomasy. Každý týden byl do kalu přidáván bílkovinný hydrolyzát (hycol E, Tanex Jaroměř a.s., ČR), který sloužil jako organický zdroj živin pro mikroorganismy. Pomocí stanovení celkového organického uhlíku bylo zjišťováno, zda mikroorganismy bílkovinný hydrolyzát využívají a tím byla ověřena mikrobiální aktivita aktivovaného kalu.

U kádinek s destilovanou vodou bez přídavku inokula bylo každý týden a při každém vzorkování měřeno pH. Ze začátku pH stoupl až na hodnotu 12,54. Postupně se snížilo a ustálilo se kolem 10,2.

Stanovení pH vodného prostředí

Pro měření pH kalu či destilované vody byl používán ponorný pH metr. Po nakalibrování pH metru pomocí dvou tlumivých roztoků o pH vyšším a nižším než je pH měřeného vzorku byl pH metr ponořen do kádinky s kapalinou a byla odečtena hodnota pH.

Stanovení sušiny aktivovaného kalu

10 ml suspenze aktivovaného kalu (AK) bylo zfiltrováno vakuovou filtrací přes předem zvážený filtrační papír (o plošné hmotnosti $85 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$). Filtrační papír s filtračním koláčem byl sušen při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti. Po zchladnutí v exikátoru byl zvážen a byla vypočtena sušina AK. Stanovení bylo vždy prováděno 3x vedle sebe.

Stanovení organického uhlíku

Přibližně 10 ml kalu bylo zfiltrováno přes filtrační papír promytý vroucí destilovanou vodou. V takto připraveném vzorku byl stanovován celkový organický uhlík (TOC) na analyzátoru uhlíku Shimadzu TOC 5000A.

Množství TOC bylo dáno rozdílem celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (IC). Stanovení TC bylo založeno na oxidaci veškerého uhlíku ze vzorku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při 670°C v proudu kyslíku. Vzniklý oxid uhličitý byl veden do NDIR detektoru (Non-disperse infrared detector), kde signál vznikající absorpcí příslušné vlnové délky byl registrován jako plocha píku přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku. Při stanovení IC byl vzorek dávkován v proudu kyslíku na inertní nosič s kyselinou fosforečnou, kde docházelo k vytěsňování CO_2 . Detekční koncovka byla shodná jako u stanovení celkového uhlíku.

9.3 Fotodegradace

Pro studium fotodegradace byly vzorky umístěny na přístroji UV – test, který byl zkonstruován na fakultě technologické UTB ve Zlíně. Tělíska geopolymérů byla pomocí drátku zavěšena na kruhové kovové kleci ve vzdálenosti 0,5 m od zdroje záření. Zdrojem ultrafialového záření byla vysokotlaká rtuťová výbojka RVK 400. Jednoletá expozice na UV – testu, představuje přibližně devítiletou expozici při přirozeném slunečním záření. Teplota, při které pokusy probíhaly, se pohybovala kolem 25°C.

Odběry vzorků byly prováděny po 63, 84 a 105 dnech. Tyto doby na UV – testu odpovídají přibližně dobám 1,5, 2 a 2,5 roku při běžných slunečních podmínkách.

Ke všem výše uvedeným testům byla pro srovnání použita zkušební tělíska umístěná volně na vzduchu při laboratorní teplotě. Pokusy s těmito pracovními nazývanými srovnávacími tělíska byly prováděny souběžně s tělíska vystavenými působení prostředí. Navíc s nimi byly provedeny testy po sedmi dnech od výroby.

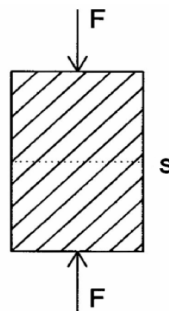
10 KRITÉRIA PRO HODNOCENÍ MÍRY BIKOROZE

Z dostupné literatury vyplynulo, že pro studium rozsahu biokoroze stavebních materiálů neexistují normované metody. Proto byly pro zhodnocení míry poškození testovaných materiálů vlivem biokoroze v biotickém aerobním prostředí a fotodegradace zvoleny následující analýzy.

10.1 Pevnost v tlaku

Stanovení pevnosti v tlaku bylo provedeno podle normy ČSN EN 14617-15 popisující zkušební metody pro umělý kámen [55].

Nejdříve byl změřen u jednotlivých vzorků tvaru válce průměr pomocí digitálního posuvného měřidla. Poté byly pomocí smirkového papíru odstraněny nerovnosti vzniklé při tuhnutí vzorků. Takto připravené vzorky byly vloženy do hydraulického lisu a měřila se síla potřebná k jejich rozdrcení (obr. 3.) Stupnice hydraulického lisu byla snímána kamerou napojenou do počítače. Ze záznamů byly odečteny síly potřebné k rozdrcení vzorků.



Obr. 3. Schéma zkoušky pevnosti v tlaku [55]

Pevnost v tlaku byla vypočtena dle vzorce (1):

$$p = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot d^2} \quad (1)$$

kde: p – pevnost v tlaku (tlak vyvíjený na vzorek) [Pa]

F – síla potřebná k porušení soudržnosti vzorku [N]

d – průměr tělíška tvaru válce [m]

10.2 Mrazuvzdornost

Norma ČSN EN 14617-5 pro umělý kámen sloužila jako předloha pro stanovení mrazuvzdornosti [55].

Vzorky byly nejdříve ponořeny na 24 hodin do vody, aby nasákly vodu. Pak byly vloženy na 2 hodiny do mrazáku (teplota $-20 \pm 5^\circ\text{C}$) a poté na 2 hodiny do vody laboratorní teploty ($20 \pm 5^\circ\text{C}$). Po absolvování 25 cyklů zmrazování a rozmrazování byly vzorky vysušeny při laboratorní teplotě a byla provedena zkouška pevnosti v tlaku (viz odstavec 9.1).

Dle normy má být prováděno 50 cyklů, avšak z časových důvodů bylo zvoleno pouze 25 cyklů.

10.3 Nasákavost

Stanovení nasákavosti bylo prováděno podle normy ČSN 725010. Zkušební tělísko bylo ponořeno do vodní lázně a po 24 hodinách byla zjištěna jeho hmotnost. Poté byl vzorek vysušen při teplotě $105 \pm 5^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti a zvážen. Nasákavost je poměr objemu vody pohlcené zkušebním tělesem k hmotnosti vysušeného tělesa. Výpočet nasákavosti δ [%] byl proveden podle vzorce (2):

$$\delta = \frac{(m_n - m_s)}{m_s} \cdot \frac{100}{\rho_n} \quad (2)$$

kde: m_n – hmotnost vzorku nasyceného kapalinou, váženého na vzduchu [g]

m_s – hmotnost suchého vzorku, váženého na vzduchu [g]

ρ_n – hustota kapaliny použité k sycení [$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] [56]

10.4 Úbytek hmotnosti

Jak již bylo zmíněno v odstavci 7.2 byla směs ponechána 7 dní při laboratorní teplotě ve vzorkovnicích. Před umístěním tělísek do testovacího prostředí, byla tělíška zvážena. Z důvodu vyžrávání materiálu nemohlo být stanovení úbytku hmotnosti provedeno podle běžných pravidel, to znamená, že se tělíška před zvážením nevysušila při vyšší teplotě do konstantní hmotnosti.

Nejedná se tedy o úbytek hmotnosti způsobený například působením mikroorganismů, ale spíše úbytek hmotnosti, způsobený vyzráváním materiálu. Tato skutečnost byla brána v úvahu při vyhodnocení vlastních experimentů. Po vyzvednutí z testovaného prostředí byla tělíska vysušena při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti.

Úbytek hmotnosti byl počítán podle následujícího vzorce (3):

$$\text{úbytek hmotnosti} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

kde: úbytek hmotnosti – o kolik % se snížila hmotnost [%]

m_1 – hmotnost před umístěním do testovacího prostředí [g]

m_2 – hmotnost po vyjmutí z test. prost. a vysušení do konst. hmotnosti [g]

10.5 Makroskopické změny na povrchu

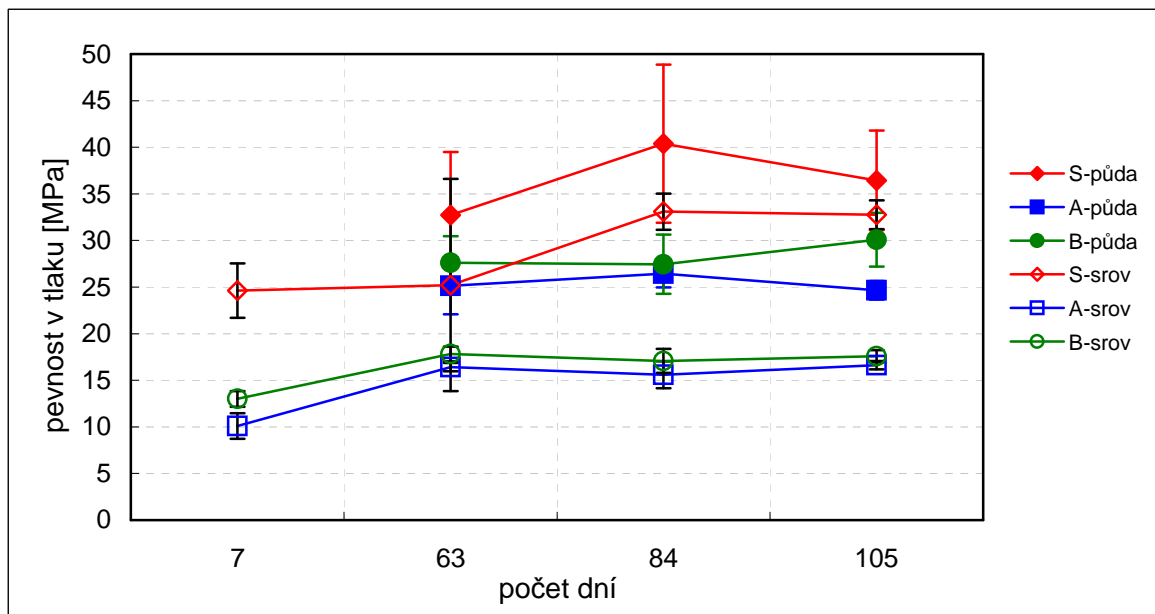
Dále byly sledovány makroskopické změny na povrchu vzorků. Byly sledovány pouhým okem a dokumentovány běžným digitálním fotoaparátem.

11 VÝSLEDKY A DISKUZE

Protože biokoroze geopolymérů zatím studována nebyla, a při biokorozi se většinou uplatňuje celý komplex biodeteriogenů, byla pro její studium zvolena prostředí, v nichž se nachází směsná kultura mikroorganismů – půda a aktivovaný kal. Jelikož účelem diplomové práce bylo ověřit, zda se geopolymery hodí pro stavbu např. okrasných zahradních zídek, jezírek apod., které však bývají vystaveny klimatickým a jiným faktorům, jsou testy zaměřené na studium biokoroze geopolymérů, doplněny o testy ověřující odolnost geopolymérů vůči fotodegradaci.

11.1 Vliv biokoroze a fotodegradace na pevnost v tlaku

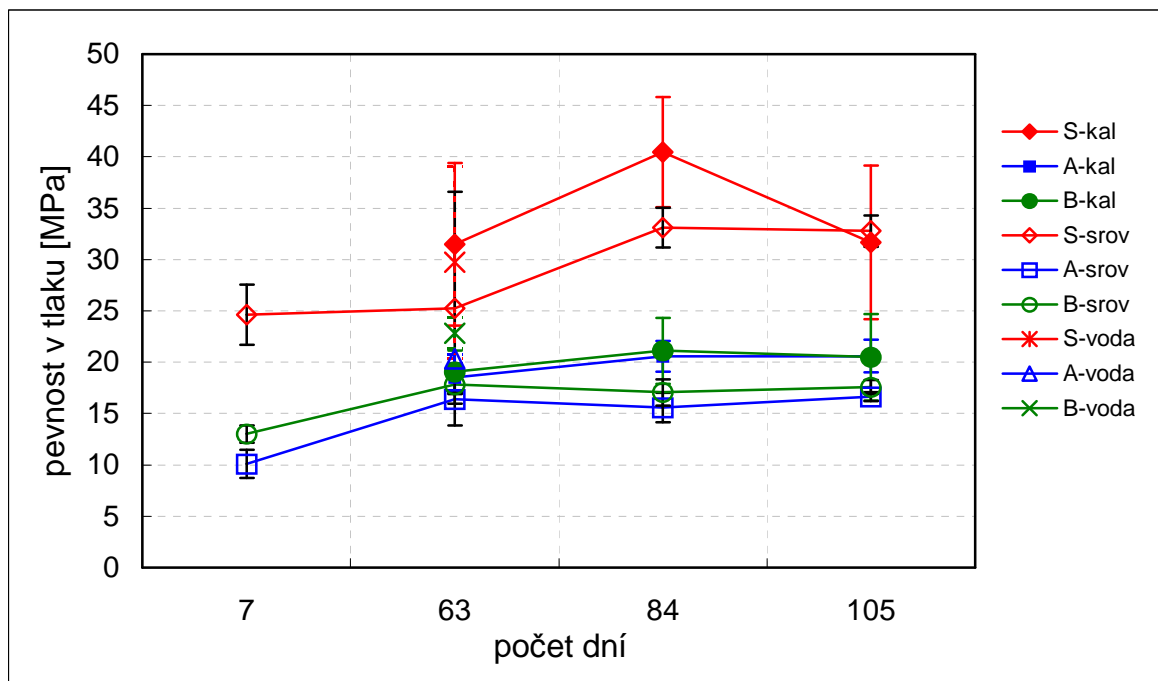
Na obr. 4, 5 a 6 jsou grafy závislosti pevnosti v tlaku na počtu dní, po které byla tělíška uložena v testovacím prostředí. Na každém z nich jsou křivky pro 3 různé typy geopolymérů (standard, vzorek A a vzorek B) a vždy pro určité prostředí ve srovnání se vzorky umístěnými volně na vzduchu při laboratorní teplotě (srovnávacími). Ze všech grafů je patrné, že standard vykazuje oproti vzorkům s plnivou (A a B) vyšší pevnosti v tlaku. Porovnáme-li vzorek A se vzorkem B, vykazuje vzorek B jen o málo vyšší pevnost v tlaku než vzorek A.



Obr. 4. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v půdním prostředí

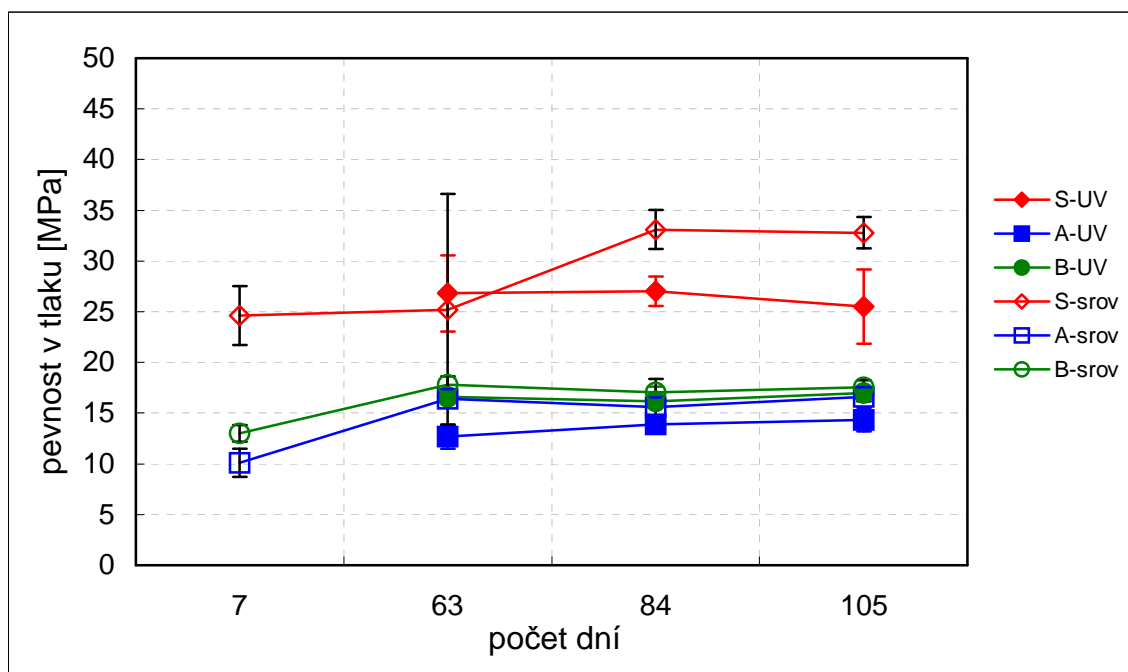
Z obr. 4. je patrné, že se hodnoty pevnosti v tlaku během doby měnily. U všech tří typů geopolymérů je nejnižší pevnosti v tlaku dosaženo po sedmi dnech od výroby. Hodnoty naměřené později se již výrazně neměnily a odchylky jsou v rámci chyby měření. Patrný je rozdíl mezi vzorky, které byly umístěny v půdě a vzorky srovnávacími. Je zajímavé, že vzorky z půdy vykazují vyšší pevnosti v tlaku než vzorky srovnávací. Lze to vysvětlit na základě jednoduché úvahy. Voda je při geopolymerační reakci transportním prostředím. Srovnávací vzorky, které zrály na vzduchu za laboratorní teploty a vlhkosti 30 – 40 % vyschly rychleji ve srovnání se vzorky vystavenými půdním podmínkám a vlhkosti cca 50 %. Geopolymerační reakce se proto u srovnávacích vzorků dříve zastavila a jejich pevnost v tlaku je proto nižší než u vzorků z půdy. Stejný trend můžeme pozorovat na obr. 5.

Na obr. 5. jsou kromě srovnávacích vzorků a vzorků z kalu také vzorky, které byly umístěny v destilované vodě bez přídavku inokula. Tyto vzorky slouží jako slepý pokus pro studium biokoroze ve vodním prostředí. Z časových důvodů jsou však vyhodnoceny pouze vzorky po 63 dnech. Srovnáme-li vzorky, které byly umístěny v aktivovaném kalu, se vzorky umístěnými ve vodě není mezi nimi výrazný rozdíl.



Obr. 5. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody

Z obr. 6. je patrné, že vzorky, které byly vystaveny účinkům UV záření (fotodegradace) vykazují nižší pevnosti než vzorky srovnávací. Jak již bylo řečeno, pro geopolymerační reakci je důležitá určitá vlhkost. Vzorky vystavené UV záření vyschly pravděpodobně rychleji než vzorky srovnávací umístěné na vzduchu, došlo tak k tvorbě trhlinek v materiálu, a proto je jejich pevnost v tlaku nižší.



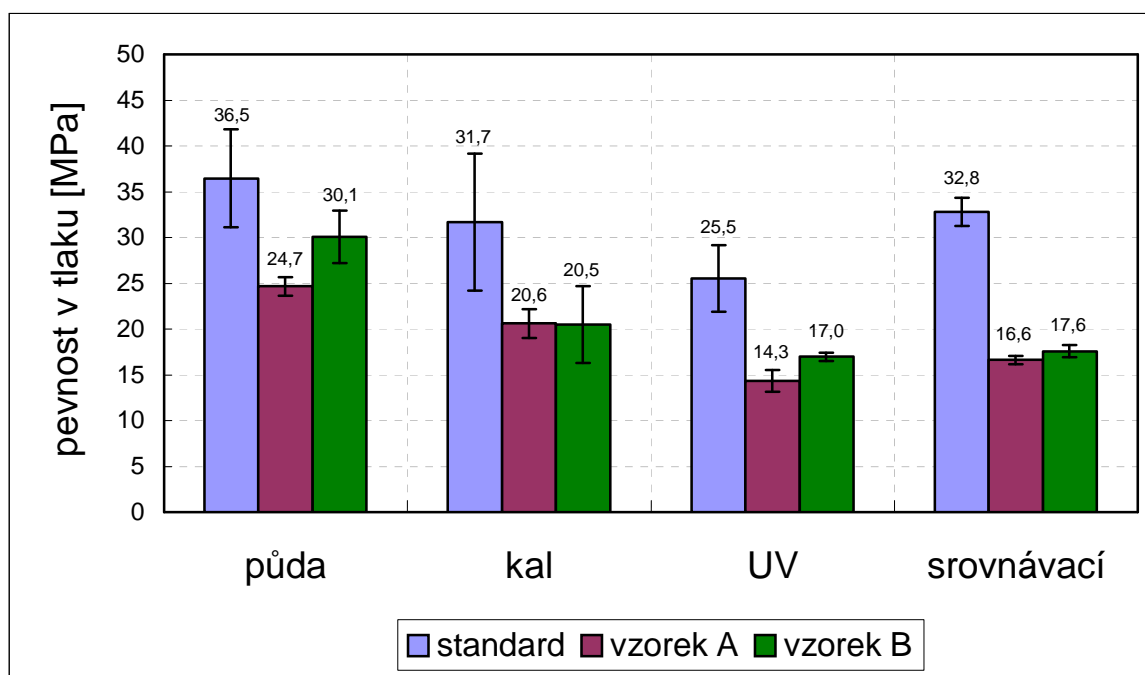
Obr. 6. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením

Protože se pevnost v tlaku v závislosti na počtu dní v testovacím prostředí výrazně neměnila, je možné usuzovat, že doba 105 dní pro studium biokoroze je pro posouzení změn v pevnosti v tlaku působením mikroorganismů nedostačující.

Graf na obr. 7 vystihuje závislost pevnosti v tlaku jednotlivých vzorků na prostředí, v němž byly vzorky umístěny po dobu 105 dnů. Porovnáme-li výsledky pevností v tlaku, lze vidět, že nejnižších pevností bylo dosaženo u vzorků vystavených UV záření, naopak nejvyšších pevností bylo dosaženo u vzorků vložených do půdy. Na uvedeném obrázku lze tedy pozorovat trend vývoje pevnosti v závislosti na prostředí, v němž byly vzorky uloženy a to v pořadí půda > kal > srovnávací > UV.

Jak již bylo zmíněno, voda je při geopolymerační reakci transportním prostředím. Byly-li vzorky uloženy v půdě s konstantní vlhkostí (50 %), je pravděpodobné, že geopolymerační reakce probíhala dál, což vedlo k vysoké pevnosti vzorků. V aktivovaném

kalu, byla sice vlhkost konstantní a zároveň nejvyšší (100%), ale docházelo k odplavování reagujících složek, proto jsou pevnosti nižší, ve srovnání s půdním prostředím. Vzorky srovnávací tuhly po dobu 7 dnů ve vzorkovnicích a následně byly vyjmuty a schly na vzduchu. Toto rychlé vyschnutí vzorku již znemožnilo samotný průběh reakce a proto je pevnost v tlaku nižší než u předchozích vzorků. Nejnižší pevnosti bylo dosaženo u vzorků vystavených UV záření, kdy zvýšená teplota a snížená vlhkost způsobily velmi rychlé vyschnutí vzorků a tím pádem i malou pevnost vzorků.



Obr. 7. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů

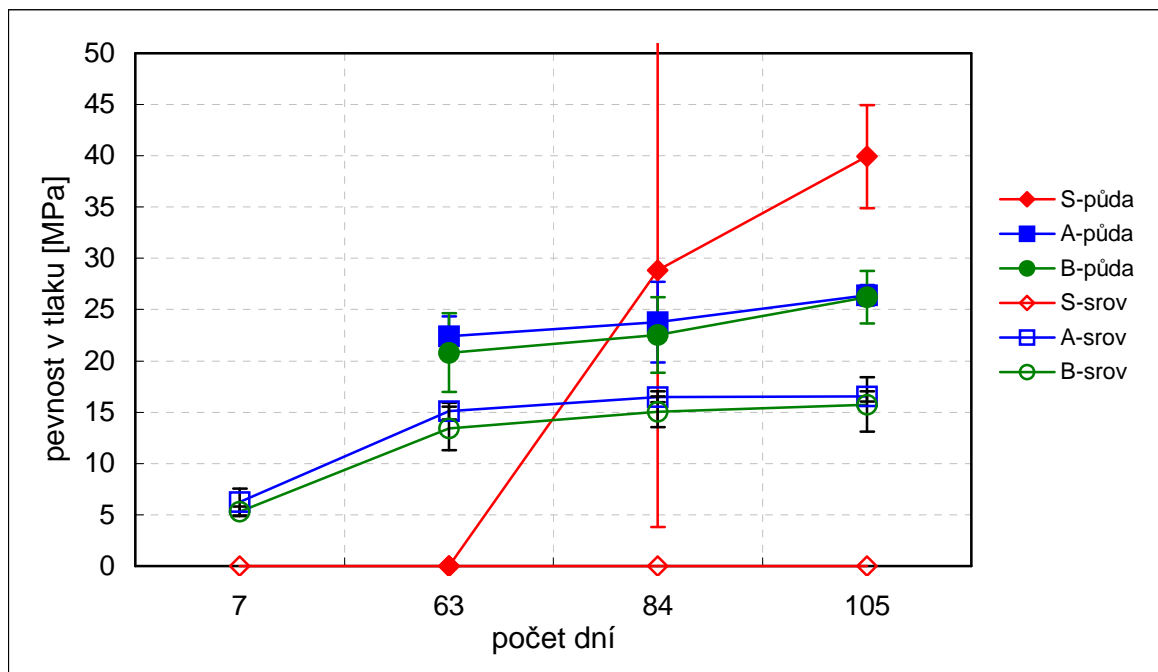
Srovnáme-li jednotlivé typy vzorků, vykazuje nejvyšší pevnost v tlaku standard. Vzorky s plnivý dosahují nižších pevností v tlaku. Nejnižších pevností v tlaku dosahuje vzorek A, který obsahuje jako plnivo mletý pískovec. Vzorek B s přidávkem odpadního slévárenského písku dosahoval lepších výsledků, což je příznivé, protože při využití v praxi by docházelo ke zpracování odpadní suroviny.

11.2 Vliv biokoroze a fotodegradace na mrazuvzdornost materiálu

Při testování mrazuvzdornosti byly vzorky ve dvouhodinových intervalech opakovaně zmrazovány a rozmrazovány. Jelikož se v kapilárních pórech tělísek nacházela voda, která při přeměně na led zvětšuje svůj objem o 10 %, docházelo k opakovanému

rozpínání a smršťování zkušebních tělísek. To vedlo v některých případech k postupné degradaci vzorku a tím ke snížení pevnosti v tlaku nebo k úplnému rozpadu tělísek. Z následujících grafů je patrné, jak ovlivnila jednotlivá prostředí mrazuvzdornost materiálů. Hodnoty 0 znamenají, že se vzorek během cyklů zmrazování rozpadl a nebylo proto možné stanovit pevnost v tlaku.

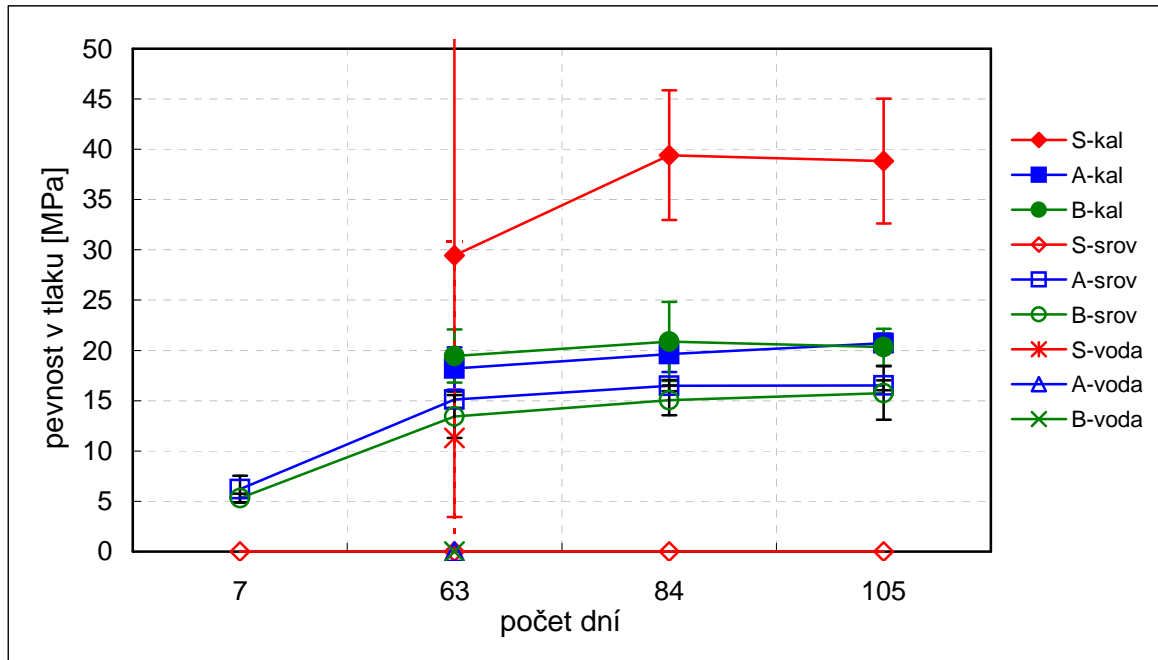
Z obr. 8. vyplývá, že čím déle byly vzorky v půdě, tím vyšší byla jejich mrazuvzdornost. Mrazuvzdornost u standardů ze srovnávací řady se nevyvinula vůbec. Opět je to zřejmě způsobeno nedostatečným proreagováním směsi způsobené vyžráváním vzorků za laboratorních podmínek.



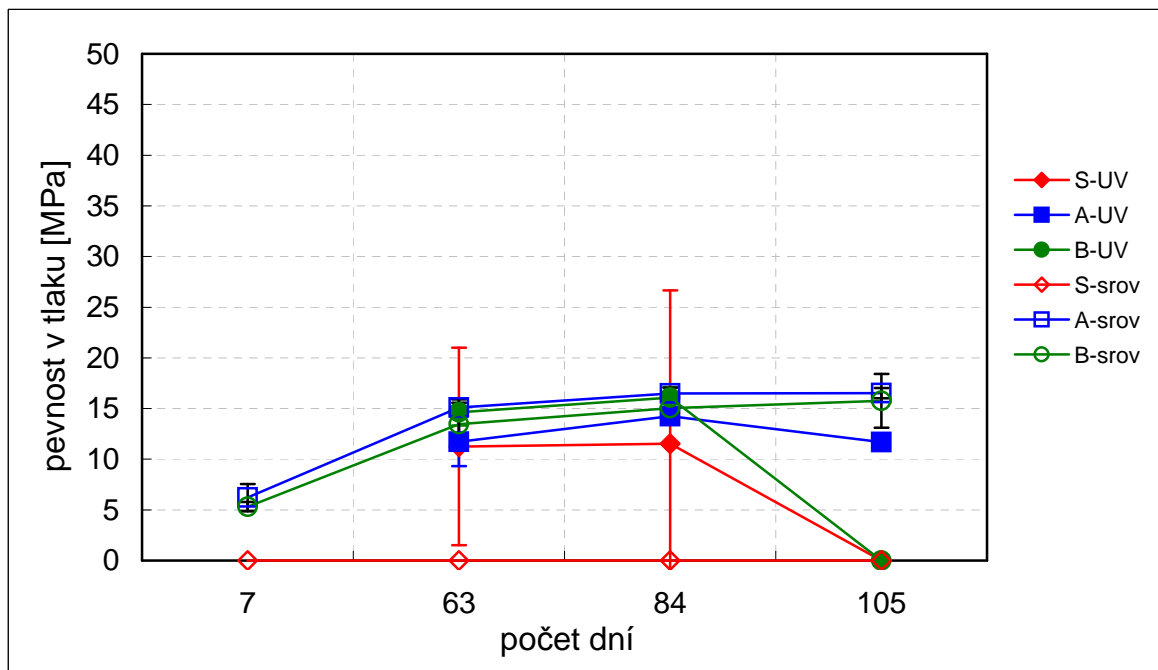
Obr. 8. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na době uložení v půdním prostředí

Z obr. 9. je patrné, že se pevnost v tlaku vzorků uložených v prostředí aktivovaného kalu po 25 cyklech zmrazování na době výrazně neměnila. Ve srovnání se srovnávacími vzorky je stejně jako u vzorků z půdy pevnost v tlaku vyšší. Je to opět dáno lepším proreagováním směsi. Ze vzorků, které byly umístěny ve vodném aerobním prostředí bez přídavku inokula, byly z časových důvodů vyhodnoceny pouze vzorky po 63 dnech. Srovnáme-li je se vzorky umístěnými v aktivovaném kalu, vykazovaly vzorky z vody velmi špatnou odolnost proti mrazu. Z výjimkou jednoho standardu se vzorky rozpadly již během

cyklů zmrazování. Možné vysvětlení spočívá v rozdílném pH prostředí – aktivovaný kal (~9,0) a destilovaná voda (~10,2).



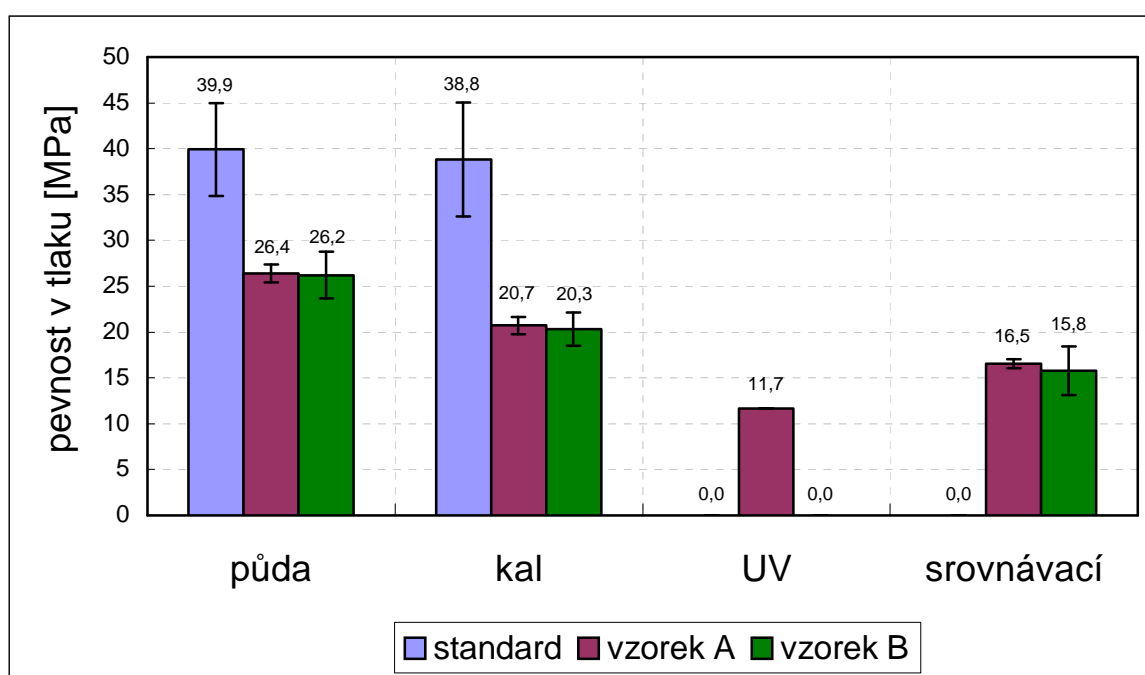
Obr. 9. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody



Obr. 10. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením

Vzorky vystavené působení UV záření vykazovaly ze začátku přibližně stejnou mrazuvzdornost jako vzorky srovnávací. Standardy, ale i vzorky B, které byly vystaveny UV záření po dobu 105 dní, se rozpadly již během cyklů zmrazování, jak můžeme vidět na obr. 10.

Z obr. 11. je patrné jak prostředí, v němž byly vzorky umístěny ovlivňuje mrazuvzdornost materiálů. Porovnáme-li obr. 11. s obr. 7. jsou průběhy podobné. Vysvětlení bude tedy stejné. Mrazuvzdornost je ovlivněna vlhkostí, při které docházelo k vyzrávání.



Obr. 11. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů

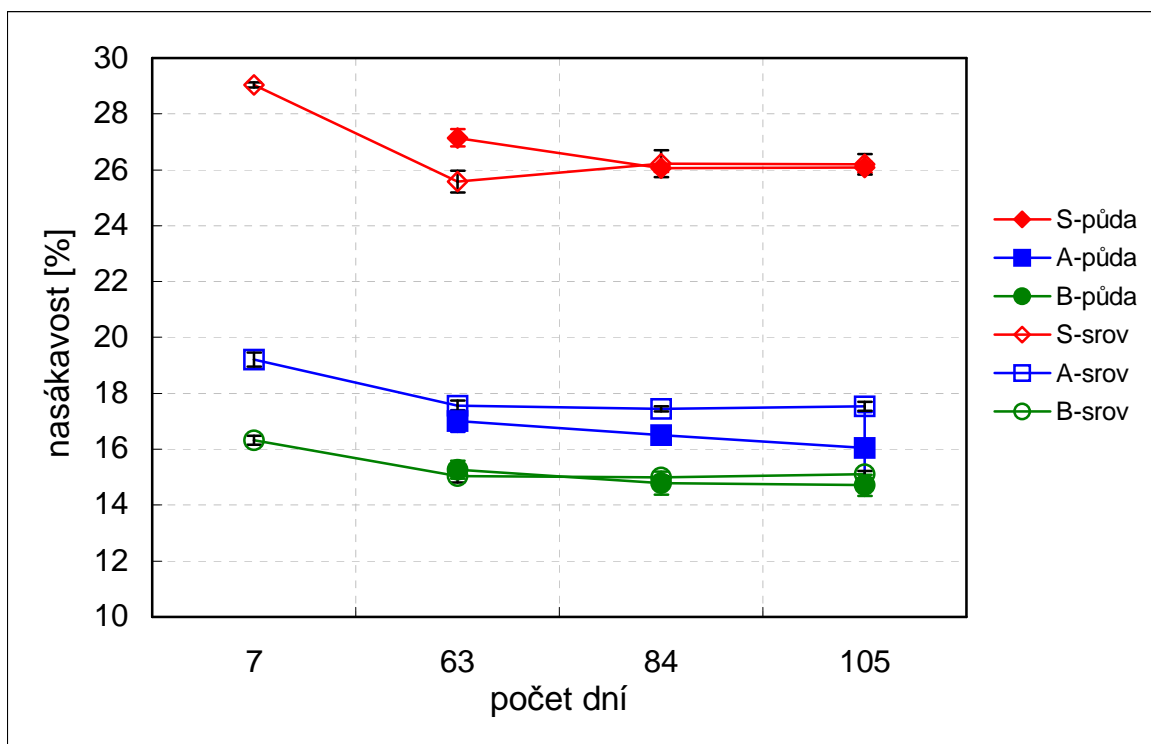
Srovnáme-li mrazuvzdornost jednotlivých typů vzorků, můžeme pozorovat, že vzorky s plnivou mají lepší odolnost, než standard. Mrazuvzdornost vzorku A a vzorku B se příliš neliší. Jelikož je u vzorku B přidán odpadní slévárenský písek na rozdíl od vzorku A, do něhož byl přidán mletý pískovec, daly bychom z hlediska minimalizace odpadů přednost vzorku B.

Z obr. 8. a obr. 9. je patrné, že doba 105 dní pro studium biokoroze je pro posouzení změn v mrazuvzdornosti působením mikroorganismů nedostačující.

11.3 Vliv biokoroze a fotodegradace na nasákavost

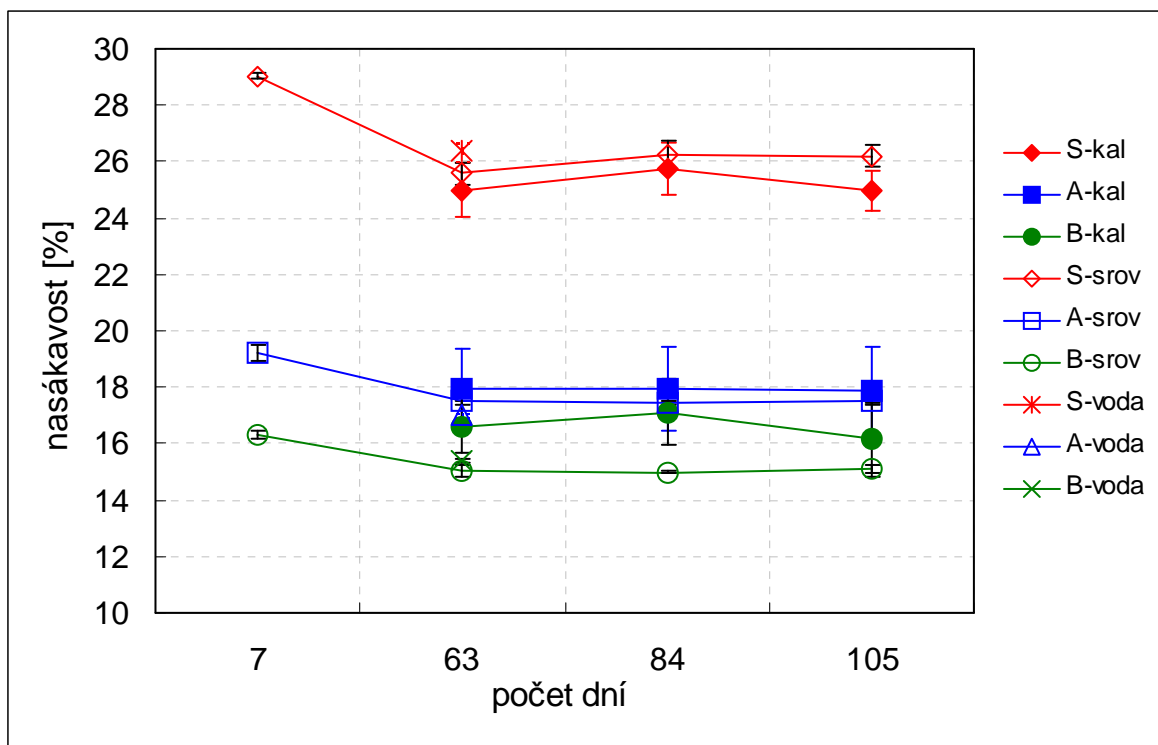
Hodnota nasákavosti je závislá na množství otevřených pórů ve vzorku. Čím je hodnota nasákavosti nižší, tím lépe, protože hodnota nasákavosti úzce souvisí s mrazuvzdorností materiálu. Pokud materiál vyschne příliš rychle, vzniknou trhlinky a tím i póry a materiál má vyšší nasákavost. Pokud se z materiálu vyplavují složky, vznikají také póry, do nichž se může voda nasát. Velké množství pórů, je nepříznivé i s hlediska biokoroze. Mikroorganismy mohou póry osídlit a svými životními pochody způsobit nežádoucí změny materiálu.

Na obr. 12. lze vidět, že se s rostoucí dobou nasákavost jednotlivých typů geopolymérů (S, A i B) výrazně nemění. Porovnáme-li vzorky srovnávací, které byly uloženy na vzduchu, se vzorky uloženými v půdě, lze vidět, že nasákavost srovnávacích vzorků je mírně vyšší, než nasákavost vzorků uložených v půdním prostředí, kde se výrazně neměnilo množství otevřených pórů v materiálu. Z obr. 12. lze také vyvodit závěr, že pokud bylo do vzorku přidáno plnivo, snížila se významně hodnota nasákavosti.



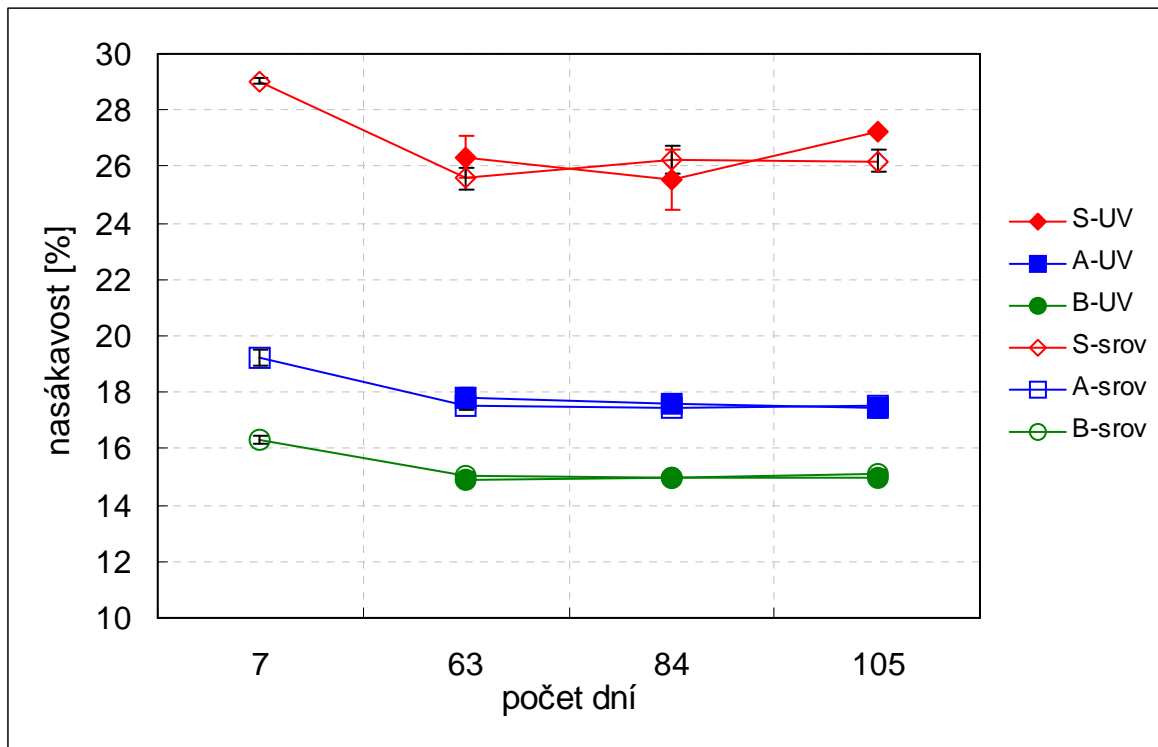
Obr. 12. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v půdním prostředí

Z obr. 13. je patrné, že se nasákavost jednotlivých typů geopolymérů (S, A i B) v závislosti na době uložení v testovacím prostředí výrazně neměnila. Porovnáme-li standardy umístěné na vzduchu (S-srov) se standardy umístěnými v aktivovaném kalu (S-kal), lze vidět, že je nasákavost srovnávacích standardů mírně vyšší. U vzorků s plnivem (A, B) je tomu naopak. Nasákavost vzorků uložených v aktivovaném kalu (A-kal, B-kal) je vyšší než nasákavost vzorků umístěných na vzduchu (A-srov, B-srov). Lze to vysvětlit tak, že se u standardů více projevilo vyschnutí vzorků, než vymývání složek. U vzorků s plnivem (A, B) se naopak projevilo více vymývání složek než vyschnutí. Na obr. 13. můžeme také najít hodnoty nasákavosti vzorků umístěných 63 dní v destilované vodě bez přídavku inokula. Nasákavost těchto vzorků se významně neliší od hodnot nasákavosti srovnávacích vzorků. Z obr. 13. stejně jako z obr. 12. můžeme vyvodit závěr, že pokud bylo do vzorku přidáno plnivo, snížila se hodnota nasákavosti.



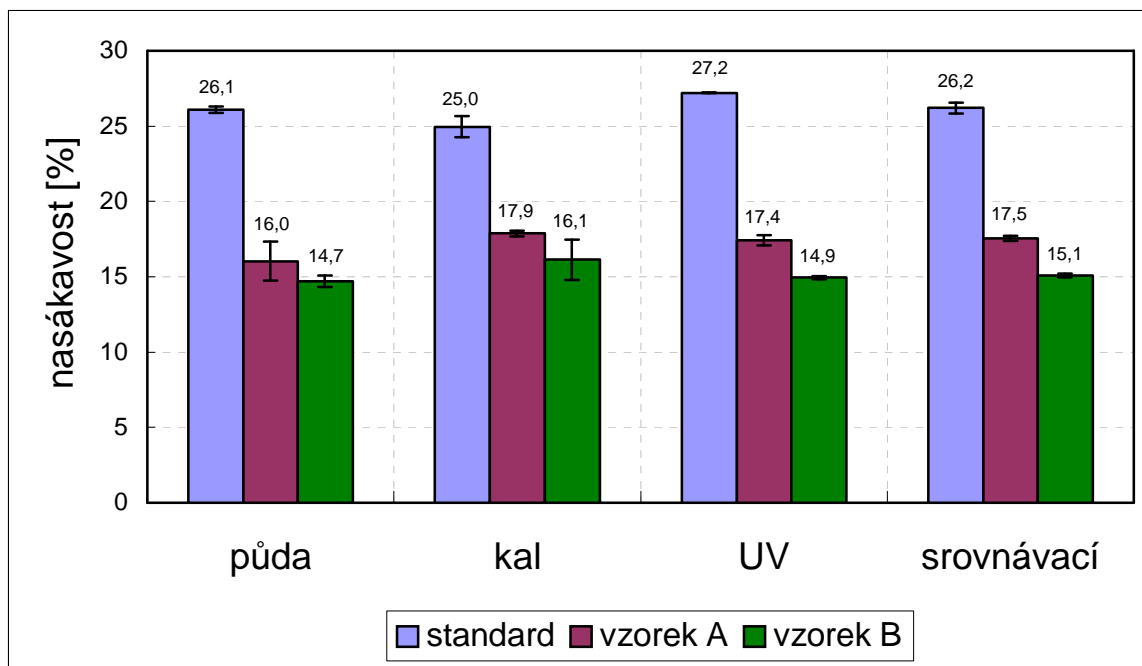
Obr. 13. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody

Na obr. 14. lze vidět, že se nasákavost jednotlivých typů geopolymérů (S, A i B) v závislosti na době uložení v testovacím prostředí výrazně neměnila. Srovnáme-li vzorky umístěné na vzduchu (srovnávací) se vzorky vystavenými UV záření, lze říci, že se téměř neliší. Z obr. 14. je také patrné, že nejvyšších nasákavostí dosahoval standard, který je nejdražší a nejnižších naopak vzorek B, ve kterém je jako plnivo přidán odpadní slévárenský písek.



Obr. 14. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením

Na obr. 15. jsou srovnány výsledky nasákavosti vzorků uložených v testovacích prostředích po dobu 105 dnů. Lze vidět, že se hodnoty nasákavosti v závislosti na prostředí, v němž byly vzorky umístěny příliš neliší. Jak již bylo zmíněné výše, mírné rozdíly mohou být způsobené rychlým vyschnutím a popraskáním a tím i zvětšením pórů nebo zvětšením pórů z důvodu vymývání složek. Můžeme však pozorovat rozdíly mezi jednotlivými typy vzorků. Nejvyšších hodnot nasákavosti dosahoval standard a to o dost více než vzorky s plnivem. Ze vzorků s plnivem vykazoval lepší výsledky vzorek B. To, že se nasákavost přidávkem plniv snížila, je příznivé, protože pro některé aplikace, je více důležitá mrazuvzdornost materiálu, než vysoká pevnost v tlaku.



Obr. 15. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů

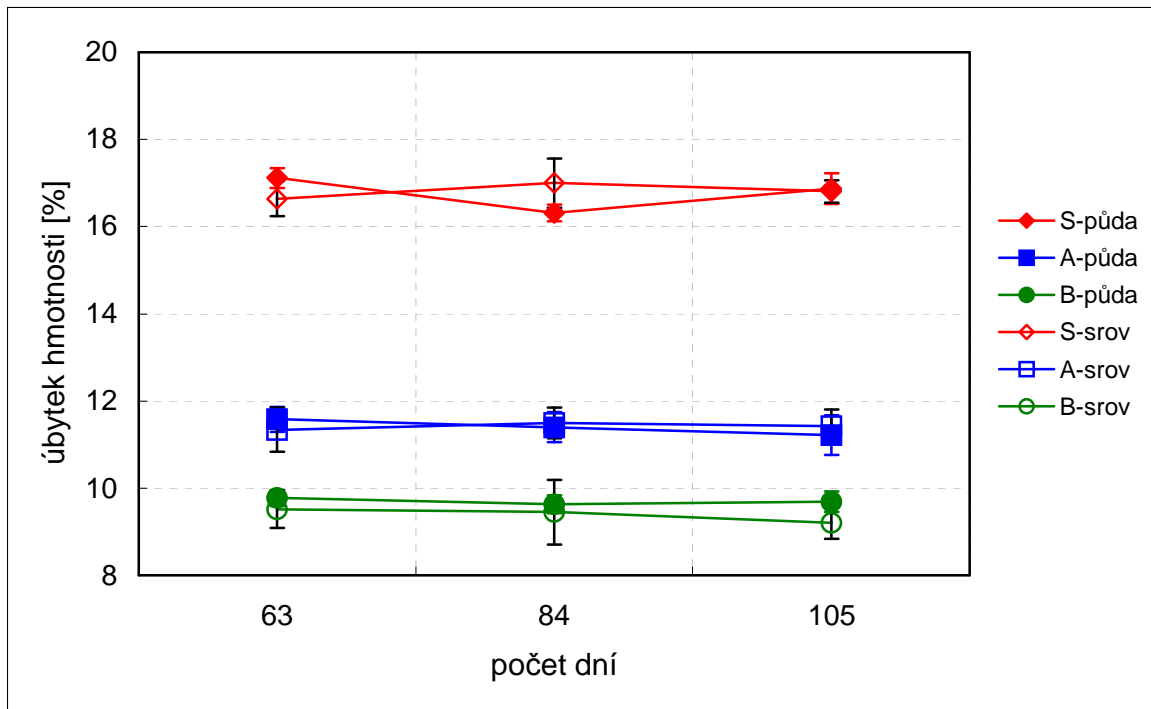
Protože se nasákavost v závislosti na počtu dní v testovacím prostředí výrazně neměnila, je možné usuzovat, že doba 105 dní pro studium biokoroze je pro posouzení změn nasákavosti působením mikroorganismů nedostačující.

11.4 Hodnocení biokoroze a fotodegradace pomocí gravimetrie

Jelikož vyzrávání materiálu je závislé na vlhkosti, nemohly být vzorky před uložením do testovacího prostředí z důvodu gravimetrie vysušeny do konstantní hmotnosti. Srovnáme-li však úbytky hmotností vzorků srovnávacích, které zrály na vzduchu při laboratorní teplotě a vlhkosti, se vzorky umístěnými do testovacího prostředí, můžeme pozorovat rozdíly. Tento test je zejména důležitý u vzorků umístěných ve vodném aerobním prostředí, kde mohlo docházet k abrazi povrchu vlivem intenzivního proudění vzduchu (aerace).

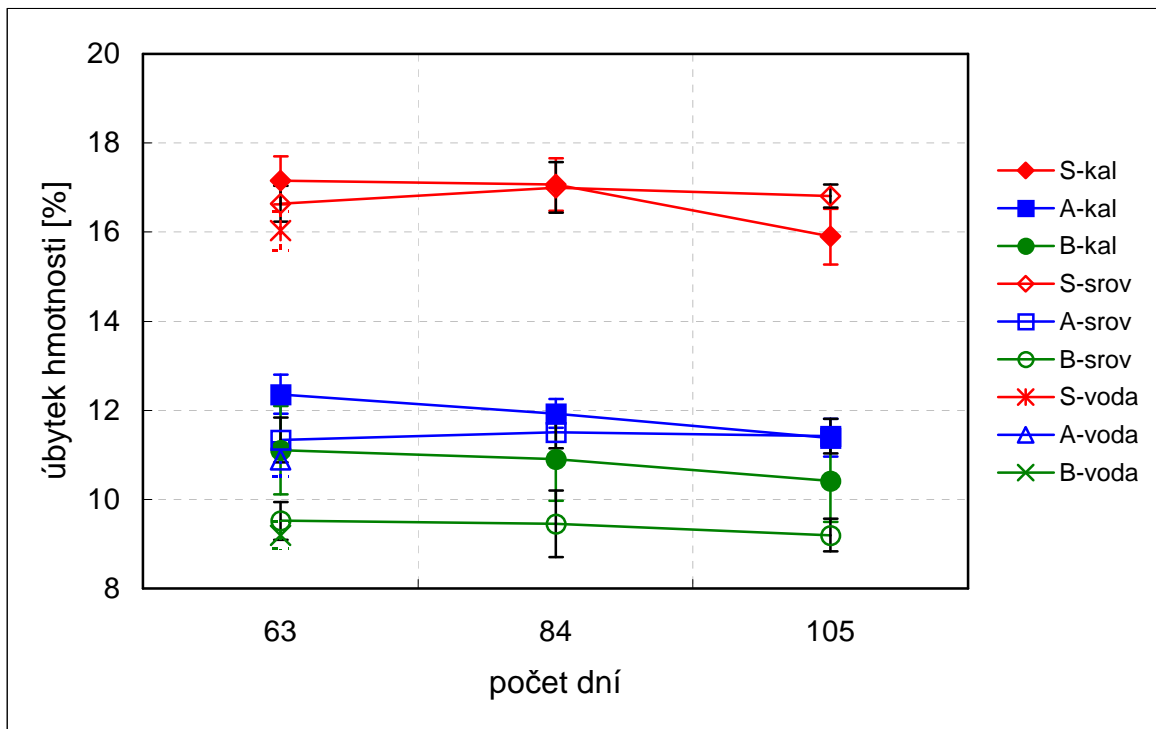
Jak je patrné z obr. 16, 17 a 18 k největšímu úbytku hmotnosti docházelo u standardu, k nejmenšímu u vzorku B. Jelikož vzorky nebyly na začátku pokusu vysušeny do konstantní hmotnosti, což vzhledem k charakteru materiálu není možné, docházelo k vysychání materiálu v průběhu testů. Posloupnost standard > vzorek A > vzorek B by se dala vysvětlit tím, že ve standardu bylo nejvíce vody (teoreticky 16,7 %) a ve vzorku B

nejméně (teoreticky 10,9 %). Vzorek A obsahoval teoreticky 13,5 %. Teoretické obsahy vody (na základě bilance veškeré vody obsažené ve vzorku) poměrně odpovídají úbytkům hmotností. Z toho tedy plyne, že většinu změn hmotnosti lze přisuzovat vyzrávání materiálu – tedy vysušení.

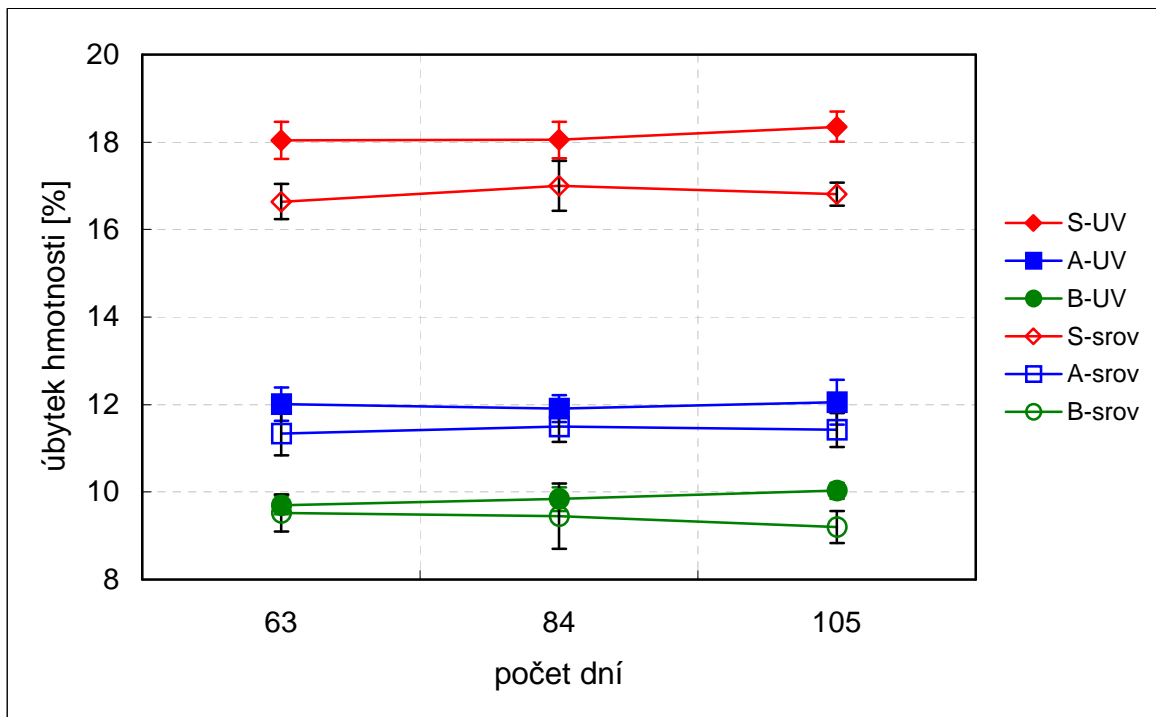


Obr. 16. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v půdním prostředí

Na obr. 17 je vidět, že úbytky hmotností u vzorků A a B (A-kal, B-kal), které byly umístěny v aktivovaném kalu, jsou o něco vyšší než u vzorků srovnávacích (A-srov, B-srov). Některá tělesa byla více vystavena intenzivnímu proudění vzduchu (aeraci) a došlo u nich k abrazi povrchu a tím i k většímu úbytku hmotnosti. Tento poznatek výrazně snižuje možnosti aplikace tohoto materiálu – např. by je nebylo možno využít v aplikacích, kde dochází k intenzivní aeraci a průtoku vody (jako např. zahradní jezírka). Podíváme-li se na hodnoty vzorků umístěných ve vodném aerobním prostředí bez přídavku inokula, jsou hodnoty úbytku hmotnosti nižší než u vzorků srovnávacích. Je to pravděpodobně dáno tím, že se hmotnost zvýšila o bílou vrstvičku zřejmě uhličitanu draselného, která se na těchto vzorcích vytvořila.

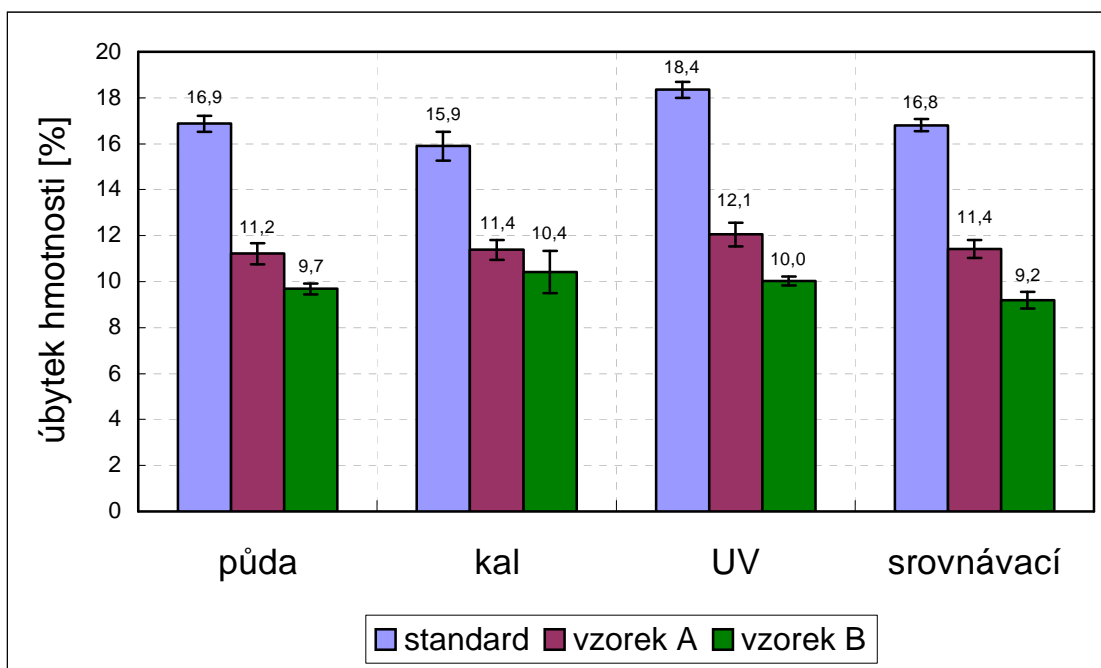


Obr. 17. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody



Obr. 18. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením

Na obr 19. jsou srovnány úbytky hmotností vzorků v závislosti na prostředí, ve kterém byly vzorky umístěny. Jedná se o tělíska, která byla podrobována působení prostředí 105 dní. Z grafu je patrné, že se hmotnost vzorků snížila až o 18,4 %. Snížení hmotnosti vzorků lze vysvětlit tak jako v předcházejících případech na základě vysoušení vzorků.



Obr. 19. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů

11.5 Makroskopické změny na povrchu vlivem biokoroze

Makroskopické (morfologické) změny na povrchu vzorků byly sledovány pouhým okem a dokumentovány běžným digitálním fotoaparátem (obr. 20. – 25.).

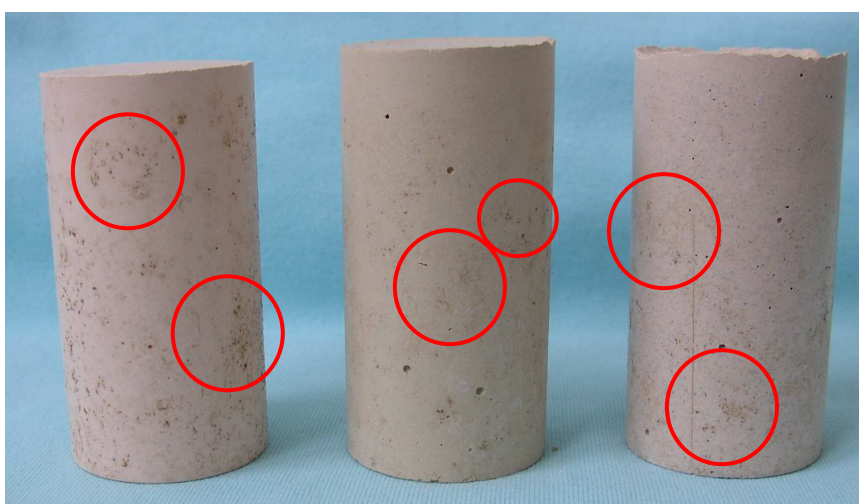
Makroskopickými změnami povrchu se biokoroze projevila pouze u vzorků vystavených půdnímu prostředí. U vzorků vystavených vodnému aerobnímu prostředí se směsnou mikrobiální kulturou v podobě aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod nedošlo vlivem působení mikroorganismů k žádným změnám, pouze se potvrdil vysoký stupeň abraze v důsledku intenzivní aerace (potvrzeno i testy bez inokulace). V průběhu testů ale docházelo k ulpívání biomasy na testovaných tělískách, což by po delší době mohlo vést ke vzniku makroskopických změn. Při působení UV záření (fotodegradaci)

nebyly na povrchu materiálu sledovány žádné barevné změny, pouze byl pouhým okem zaznamenán vznik mikrotrhlin v důsledku zvýšené rychlosti vysychání.

Na vzorcích z půdy byly už po 63 dnech (obr. 20.) viditelné optické změny. Po 84 (obr. 21.) a 105 dnech (obr. 22.) byly tyto změny ještě více rozvinuté. Ze třech typů geopolymérů dopadl nejhůře standard. Vzhledem k předcházejícím testům (výsledkům), lze tyto změny přisuzovat půdním mikroorganismům, a proto by bylo vhodné na tyto vzorky zaměřit pozornost a ověřit pomocí mikrobiologických testů, zda jsou tyto změny způsobené skutečně mikroorganismy a popřípadě je identifikovat.



Obr. 20. Vzorky, které byly umístěny v půdním prostředí po dobu 63 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B)



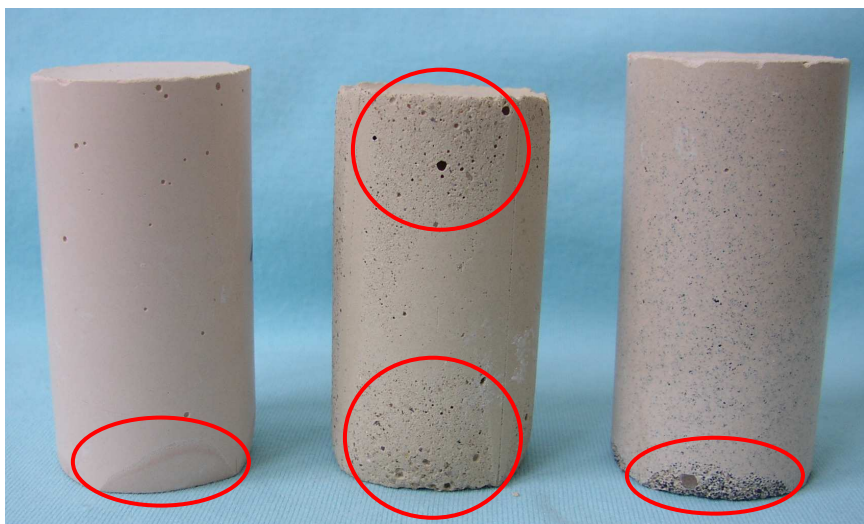
Obr. 21. Vzorky, které byly umístěny v půdním prostředí po dobu 84 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B)



Obr. 22. Vzorky, které byly umístěny v půdním prostředí po dobu 105 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B)

Lze říci, že se s přidávkem plniva náchylnost geopolymérů k biokorozi v půdním prostředí snížila.

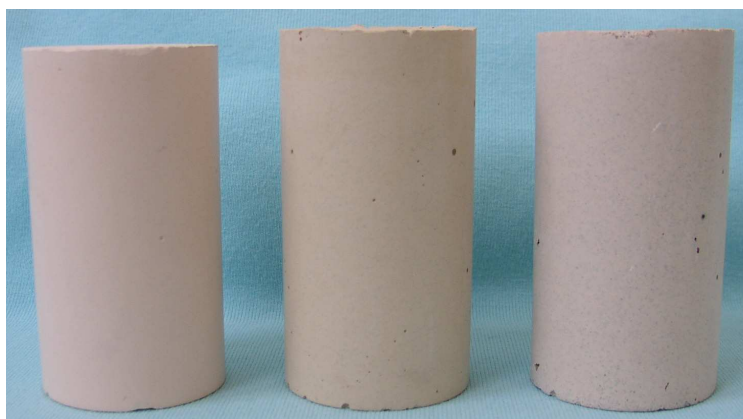
Jak již bylo zmíněno výše vzorky, které byly umístěné v prostředí aktivovaného kalu, na pohled mikroorganismům nepodlehly. U některých vzorků, které byly více vystaveny intenzivní aeraci, došlo k abrazi povrchu. Z obr. 23. je patrné, že nejvíce došlo k abrazi u vzorku A.



Obr. 23. Vzorky, které byly umístěny v prostředí aktivovaného kalu a došlo u nich k abrazi povrchu (zleva standard, vzorek A, vzorek B)

K abrazi povrchu došlo i u vzorků, které byly umístěné ve vodném aerobním prostředí bez přídavku inokula. Abraze se však neprojevila na úbytku hmotnosti, protože se na vzorcích vytvořila bílá na omak drsná vrstvička, která hmotnost vzorků zvýšila. Pravděpodobně se jednalo o krystalky uhličitanu vápenatého, který vznikl reakcí oxidu uhličitého s vyluhovaným hydroxidem draselným. Došlo k tomu zřejmě proto, že na rozdíl od kalu nebyla destilovaná voda v průběhu testů vyměněna a pH nebylo sníženo přídavkem kyseliny.

Na vzorcích vystavených UV záření (obr. 24.), které se používá k desinfekci, a srovnávacích vzorcích (obr. 25.) nebyly podle očekávání ani po 105 dnech žádné změny vlivem mikroorganismů pozorovány. Mikrotrhlínky vzniklé na vzorcích vystavené UV záření nejsou bohužel pomocí běžného digitálního fotoaparátu zachyceny.



Obr. 24. Vzorky, které byly vystaveny UV záření po dobu 105 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B)



Obr. 25. Srovnávací vzorky po 105 dnech (zleva standard, vzorek A, vzorek B)

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo ověřit odolnost geopolymeru vůči biokorozi. Geopolymery odolné vůči biokorozi mohou najít uplatnění v mnoha různých odvětvích stavebnictví.

Jako testovaný materiál byly využity tři různé typy geopolymerů. Jeden typ geopolymeru (pracovně nazývaný standard) byl vytvořen ze základních komponent (kaolin + struska + KGW + voda). Zbylé dva typy geopolymerů (pracovně nazývané vzorek A a vzorek B) byly vyrobeny s přidavkem plniv (A = mletý pískovec, B = odpadní slévárenský písek). Vzhledem k tomu, že pro sledování biokoroze stavebních materiálů neexistují normované metody, byly pro zhodnocení míry poškození testovaných materiálů vlivem biokoroze v biotickém aerobním prostředí a fotodegradace zvoleny metody – stanovení pevnosti v tlaku, stanovení mrazuvzdornosti, stanovení nasákavosti, gravimetrie a také byly pozorovány makroskopické změny na povrchu vzorků.

Bylo zjištěno, že nejvyšší pevnost v tlaku vykazoval vzorek označený jako standard. Vzorky s plnivou dosahovaly nižších pevností v tlaku. Nejnižší pevnost v tlaku vykazoval vzorek A, který obsahoval jako plnivo mletý pískovec. Vzorek B s přidavkem odpadního slévárenského písku dosahoval lepších výsledků, což je příznivé, protože při využití v praxi by docházelo k využití levné suroviny v podobě odpadní látky. Porovnáme-li závislost pevnosti v tlaku na prostředích, v němž byly vzorky umístěny, vykazovaly nejvyšší pevnosti v tlaku vzorky umístěné v půdě. Je to dáno tím, že pro vyzrání vzorků, byla v půdě neoptimálnější vlhkost. Naopak nejnižší pevnost v tlaku měly vzorky testované na fotodegradaci. Díky UV záření došlo k rychlému vyschnutí vzorků, což mělo na vyzrání vzorků negativní vliv.

Ze stanovení mrazuvzdornosti vyplývá, že odolnost geopolymerů proti mrazu silně závisí na vyzrání materiálu. Stejně jako u pevnosti v tlaku, vykazovaly nejvyšší mrazuvzdornost vzorky umístěné v půdě. Vzorky testované na fotodegradaci měly mrazuvzdornost nejnižší. Nejhůře v testech mrazuvzdornosti dopadl standard, protože se většina vzorků rozpadla, již během cyklů zmrazování. Vzorky s přidavkem plniv se mezi sebou výrazně nelišily. Testy mrazuvzdornosti úzce souvisí s testy nasákavosti. Většinou platí, že čím je nasákavost vyšší, tím je mrazuvzdornost nižší.

Z daleka nejvyšších hodnot nasákavosti dosahoval standard. Ze vzorků s plnivou vykazoval lepší výsledky vzorek B.

Z gravimetrie bylo zjištěno, že vlivem intenzivní aerace, dochází ke snižování hmotnosti vzorků z důvodu abraze povrchu. K největší abrazi došlo u vzorku A, k nejmenší u standardu.

Protože se hodnoty pevnosti v tlaku, mrazuvzdornosti, nasákavosti a úbytku hmotnosti v závislosti na počtu dní v testovacím prostředí výrazně neměnily, je možné usuzovat, že je doba 105 dní pro posouzení změn těchto vlastností materiálu vlivem biokoroze nedostačující.

Makroskopické změny, které by mohly být způsobeny biokorozí, byly pozorovány pouze na povrchu vzorků vystavených půdnímu prostředí. Nejvíce znehodnoceny byly standardy. Nejméně vzorky A. U vzorků vystavených vodnému aerobnímu prostředí se směsnou mikrobiální kulturou v podobě aktivovaného kalu nedošlo vlivem působení mikroorganismů k žádným změnám, pouze se potvrdil vysoký stupeň abraze v důsledku intenzivní aerace.

Celkově se biokorozi materiálu nepodařilo prokázat. Výjimkou byly pouze makroskopické změny na povrchu vzorků, které byly umístěny v půdním prostředí. Bylo by vhodné na tyto vzorky zaměřit pozornost a ověřit pomocí mikrobiologických testů, zda jsou tyto změny způsobené skutečně mikroorganismy a popřípadě je identifikovat. Fotodegradaci se také nepodařilo prokázat. Vzorky, které byly vystaveny UV záření dokonale nevyzrály z důvodu rychlého vyschnutí, proto nelze jednoznačně určit zda jsou horší výsledky způsobené fotodegradací nebo nedokonalým vyzráním vzorků.

Z provedených pokusů také vyplývá, že se s přidáním plniva zlepšila nasákavost a mrazuvzdornost vzorků, ale zhoršila se pevnost v tlaku a abraze povrchu. Vzorky s plnivou by tedy bylo možné využít tam, kde není vyžadována vysoká pevnost v tlaku. Z důvodu abraze povrchu způsobené aerací nejsou geopolymery tohoto typu vhodné pro aplikace, kde dochází k intenzivnímu průtoku vody či aeraci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kotlík P.: *Stavební materiály historických objektů – Materiály, koroze, sanace*. 1.vyd., Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. 112 s. ISBN 80-7080-347-9 Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/anotace/uid_isbn-80-7080-347-9.html>
- [2] Wasserbauer R.: *Biologické znehodnocení staveb*. 1.vyd., Praha: ABF, a.s., Nakladatelství ARCH, 2000. 280 s. ISBN 80-86165-30-2
- [3] Helebrant A.: Biokoroze stavebních hmot. [online]. [Cit. 2008-05-12]. Dostupné z WWW: <http://www.silis.cz/zpr_02_1.pdf>
- [4] Wasserbauer R., Vymazalová Z.: Biokoroze technických materiálů. *Chemické listy*. 1995, roč. 89, s. 501–508.
- [5] Kučerová I.: Úvod do problematiky biokoroze materiálů památkových objektů. *Zpravodaj STOP*. 2004, č.2, s. 4–6 a 45–55. ISSN 1212-4168
- [6] Morton L. H. G., Surman S. B.: Biofilms in Biodeterioration – a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 1994. s. 203–221.
- [7] Warscheid T., Barros D., Becker T. W., Eliasaro S., Grote G., Janssen D., Jung L., Mascarenhas S. P. B., Mazzoni M. L., Petersen K., Simonoes E. S., Moreira Y. K., Krumbein W. E.: Biodeterioration studies on soapstone, quartzite and sandstone of historical monuments in Brazil and Germany: Preliminary results and evaluation for restoration practices. *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1992, s. 491–500.
- [8] Voute, C.: Indonesia: Geological and Hydrological Problems Involved in the Preservation of the Monuments of the Borobudur. *Unesco document no. 1241/BMF-RD/CLT*. Paris: Unesco. 1969.
- [9] Kumar R., Kumar A. V.: *Biodeterioration of Stone in Tropical Environments – An Overview*. 1999. 85 s. ISBN 0-89236-550-1
- [10] Cepero, A., Martinez P., Castro J., Sanchez A., Machado J.: The biodeterioration of cultural property in the republic of Cuba: A review of some experiences. *Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Property*. 1992, s. 479–487.

- [11] Warscheid T., Braams J.: Biocorrosion of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46. 2000. s. 343–368.
- [12] Aranyanak, C.: Biodeterioration of cultural materials in Thailand. *Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Property*, 1992, s. 23–33.
- [13] Tecneco: *Studies for the Preservation of Monuments in Agra from Mathura Air Pollution: Third Report*. San Ippolito (Pesaro), Italy. 1976.
- [14] Hale M. E.: Control of biological growths on Mayan archaeological ruins in Guatemala and Honduras. *National Geographic Research Reports*, 1980, s. 305–321.
- [15] Wee, Y. C., Lee K. B.: Proliferation of algae on surfaces of buildings in Singapore. *International Biodeterioration Bulletin*. 1980, roč. 16, s. 113–117.
- [16] Caneva G., Salvadori O.: Biodeterioration of stone. *Deterioration and Conservation of Stone*, 1988, s. 182–234.
- [17] May E., Lewis F. J., Pereira S., Tayler S., Seaward M. R. D., Allsopp D.: Microbial deterioration of building stone: A review. *Biodeterioration Abstracts*, 1993, s. 109–123.
- [18] Mathur M. S.: Biological growth on archaeological monuments: Its effects on animal life. 1983-84. *Conservation of Cultural Property in India (IASC) (16/17)*: s. 26–28.
- [19] Singh, A., Sinha G. P.: Corrosion of natural and monument stone with special reference to lichen activity. *Biodeterioration and Biodegradation*. 1993, s. 355–377.
- [20] Gayathri P.: On release of trace elements from lichens. *Birla Archaeological and Cultural Research Institute, Research Bulletin* 4. 1982, s. 23–28.
- [21] Singh, A., Upreti D. K.: Lichen flora of Lucknow with special reference to its historical monuments. *Biodeterioration of Cultural Property: Proceedings of the International Conference on Biodeterioration of Cultural Property*, 1989, s. 219–231.

- [22] Giantomassi C., Luján R., Pagnin P., Zari D.: Myanmar: Conservation of Mural Paintings, External Stuccoes and Stone Buildings. 1993. *Report, Conservation of Cultural Heritage of Selected Sites in Myanmar*, Unesco document no. FMR/CLT/CH/93/208(UNDP). Paris: Unesco.
- [23] Rychtera M., Genovová E., Němcová-Machová B.: *Atmosférická mikrobiální koroze technických materiálů a její předpověď*. 1.vyd., Praha: Akademia, nakladatelství Československé akademie věd, 1974. 85 s.
- [24] Růžička J.: *Mikrobiologie pro technology životního prostředí*. 1.vyd., Zlín: VUT v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1999. 124 s. ISBN 80-214-1374-3
- [25] Welton R. G., Ribas Silva M., Gaylarde C., Herrera L. K., Anleo X., De Belie N., Modrý S.: Techniques applied to the study of microbial impact on building materials. *Materials and Structures* 38. 2005, s. 883–893.
- [26] Gutarowska B., Piotrowska M.: Methods of mycological analysis in buildings. *Building and Environment*. 2007, Volume 42, Issue 4, s. 1843–1850.
- [27] Zanardini E., Abbruscato P., Ghedini N., Realini M., Sorlini C.: Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45. 2000, s. 35–42.
- [28] Ji-Dong Gu, Ford T. E., Berke N. S., Mitchell R.: Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 41. 1998, s. 101–109.
- [29] Peraza Zurita Y., Cultrone G., Sánchez Castillo P., Sebastián E., Bolívar F.C.: Microalgae associated with deteriorated stonework of the fountain of Bibatauín in Granada, Spain. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2005, Volume 55, Issue 1, s. 55–61.
- [30] Nuhoglu Y.: The biodeteriorative action of microorganisms and the effects on stone monuments under air pollution and continental-cold climatic condition in Erzurum, Turkey. *FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN*. 2004, Volume 13, Issue 7, s. 591–599.
- [31] A. de los Ríos, Galván V., Ascaso C.: In situ microscopical diagnosis of biodeterioration processes at the convent of Santa Cruz la Real, Segovia, Spain.

- International Biodeterioration & Biodegradation*. 2004, Volume 54, Issues 2–3, s. 113–120.
- [32] Ascaso C., Wierzchos J., Souza-Egipsy V., A. de los Ríos, Delgado Rodrigues J.: In situ evaluation of the biodeteriorating action of microorganisms and the effects of biocides on carbonate rock of the Jeronimos Monastery (Lisbon). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2002, Volume 49, Issue 1, s. 1–12.
- [33] Videla H. A., Guiamet P. S., Gomez de Saravia S.: Biodeterioration of Mayan archaeological sites in the Yucatan Peninsula, Mexico. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2000, Volume 46, Issue 4, s. 335–341.
- [34] Isabel Sarró M., García A. M., Rivalta V. M., Moreno D. A., Arroyo I.: Biodeterioration of the Lions Fountain at the Alhambra Palace, Granada (Spain). *Building and Environment*, 2006, Volume 41, Issue 12, s. 1811–1820.
- [35] Demnerová K. a kol.: *Laboratorní cvičení z mikrobiologie*. 3.vyd., Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001. 179 s. ISBN 80-7080-415-7
- [36] Růžička J.: *Mikrobiologická cvičení*. 1.vyd., Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2001. 66 s. ISBN 80-7318-017-0
- [37] Sanchez-Moral S., Luque L., Cuezva S., Soler V., Benavente D., Laiz L., Gonzalez J.M., Saiz-Jimenez C.: Deterioration of building materials in Roman catacombs: The influence of visitors. *Science of the Total Environment*. Volume 349, Issues 1–3, 2005, s. 260–276.
- [38] Nica D., Davis J. L., Kirby L., Zuo G., Roberts D. J.: Isolation and characterization of microorganisms involved in the biodeterioration of concrete in sewers. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2000, Volume 46, Issue 1, s. 61–68.
- [39] Carmona N., Laiz L., Gonzalez J.M., Garcia-Heras M., Villegas M.A., Saiz-Jimenez C.: Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain). *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2006, Volume 58, Issues 3–4, s. 155–161.

- [40] Viles H. A., Gorbushina A. A.: Soiling and microbial colonisation on urban roadside limestone: a three year study in Oxford, England. *Building and Environment*. 2003, Volume 38, Issues 9–10, s. 1217–1224.
- [41] Rtuťová porozimetrie, VŠCHT, Ústav anorganické technologie, Oddělení heterogenních nekatalyzovaných reakcí, Laboratorní práce č.9. [online]. [Cit. 2008-04-26]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/kat/download/lab09_porozimetrie.pdf>
- [42] Leite Magalhães S., Sequeira Braga M.A.: Biological colonization features on a granite monument from Braga (NW, Portugal). *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. 2000, s. 521–529.
- [43] Tulliani J.-M., Montanaro L., Negro A., Collepari M.: Sulfate attack of concrete building foundations induced by sewage waters. *Cement and Concrete Research*. 2002, Volume 32, Issue 6, s. 843–849.
- [44] Sklopísek Střeleč, a.s., Katalog produktů. [online]. [Cit. 2008-05-05]. Dostupné z WWW: <<http://www.sklopisek.cz/files/pdf/katalog.pdf>>
- [45] Kotouč Štramberk, spol. s r.o. Granulovaná vysokopecní struska SMS dle PN 72 2010, velmi jemně mletá. [online]. [Cit. 2008-04-28]. Dostupné z WWW: <<http://www.kotouc.cz/produkty.php?produkt=struska>>
- [46] Opravilová J.: *Studium přípravy geopolymery z ložového produktu fluidního spalování uhlí (FBC-BA)*. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2007
- [47] Česká geologická služba, Geologické lokality [online]. [Cit.2008-05-03]. Dostupné z WWW: <<http://www.geology.cz/app/glok/gl.pl?tt =x&id=968>>
- [48] Dřínovský L.: Vývoj a výzkum nových stavebních hmot s využitím druhotných surovin. *Odpadové fórum*. 2007, s. 3225–3231. [online]. [Cit. 2008-05-12]. Dostupné z WWW: <<http://www.odpadoveforum.cz/symposium/TextyOF/335.pdf>>
- [49] Recyklace, Ročníková práce ze Základů ekologie [online]. [Cit. 2008-05-12]. Dostupné z WWW: <<http://ekologie.xf.cz/temata/recyklace/recyklace.htm>>

- [50] exam.cz a.s., KERKO sand – slévárenské písky [online]. [Cit.2008-05-05].
Dostupné z WWW:
<<http://www.exam.cz/phprs/pisky/view.php?cisloclanku=2006011801>>
- [51] Rizzarelli P., Puglisi C., Montaudo G.: Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters. *Polymer degradation and stability*. 2004, Vol. 85, s. 855–863.
- [52] Kratina J.: *Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí*. Diplomová práce. Univerzita T. Bati ve Zlíně. Zlín 2005
- [53] Houser J.: *Laboratorní cvičení ze speciálních metod instrumentální analýzy I*. 1.vyd., Zlín: VUT v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 2000. 99 s. ISBN 80-214-1654-8
- [54] Houser J.: *Laboratorní cvičení ze speciálních metod instrumentální analýzy II*. 1.vyd., Zlín: Univerzita T. Bati ve Zlíně, 2002. 113 s. ISBN 80-7318-052-9
- [55] Sedlařík P.: *Fyzikálně-chemické vlastnosti geopolymérů*. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2006
- [56] Slavík R.: *Studium reakčních podmínek geopolymérace*. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2005

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SEM	rastrovací elektronový mikroskop; rastrovací elektronová mikroskopie
ESEM	enviromentální rastrovací elektronový mikroskop; enviromentální rastrovací elektronová mikroskopie
EDX	mikroprvková analýza (EDX = EDS)
DNA	deoxyribonukleová kyselina
RNA	ribonukleová kyselina
PCR	polymerázová řetězová reakce
DB	detekce biomolekul
FISH	fluorescenční in-situ hybridizace
rRNA	ribosomální ribonukleová kyselina
DGGE	gradientová gelová elektroforéza
IM	imunologické metody
FSC	fluorescenční barvení buněk
DAPI	4,6-diamidin-2-fenylindol
CFU	počet jednotek tvořících kolonie
MPN	nejpravděpodobnější počet mikroorganismů
MIP	rtuťová porozimetrie
XRD	rentgenová difrakční analýza
MS	Mössbauerova spektroskopie
CA	chemická analýza
TG	termogravimetrie
DTA	diferenční termická analýza
MC	mineralogický rozbor
UV	ultrafialové záření

RTG	rentgenová analýza
ST 71	obchodní název použitého kaolinu
SMŠ 420	označení velmi jemně mleté granulované vysokopecní strusky
KGW	draselné vodní sklo
SSM	Solid Sample Modul (Modul pro pevné vzorky)
NDIR	Non-disperse infrared detector (Nedisperzní infračervený detektor)
TOC	celkový organický uhlík
AK	aktivovaný kal
TC	celkový uhlík
IC	anorganický uhlík
S	standard – bez plniva
A	vzorek A – s přídavkem mletého pískovce
B	vzorek B – s přídavkem odpadního slévárenského písku

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma půdního reaktoru [52].....	48
Obr. 2. Schéma aerobního reaktoru pro sledování biokoroze ve vodném aerobním prostředí.....	52
Obr. 3. Schéma zkoušky pevnosti v tlaku [55].....	55
Obr. 4. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v půdním prostředí.....	58
Obr. 5. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody.....	59
Obr. 6. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením.....	60
Obr. 7. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů.....	61
Obr. 8. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na době uložení v půdním prostředí.....	62
Obr. 9. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody.....	63
Obr. 10. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením.....	63
Obr. 11. Závislost pevnosti v tlaku vzorků (\pm směrodatná odchylka) po testech mrazuvzdornosti na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů.....	64
Obr. 12. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v půdním prostředí.....	65
Obr. 13. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody.....	66
Obr. 14. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením.....	67

Obr. 15. Závislost nasákavosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů.....	68
Obr. 16. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v půdním prostředí.....	69
Obr. 17. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v prostředí aktivovaného kalu a vody.....	70
Obr. 18. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na době uložení v testovacím prostředí s UV zářením.....	70
Obr. 19. Závislost úbytku hmotnosti vzorků (\pm směrodatná odchylka) na prostředí, v němž byly umístěny po dobu 105 dnů.....	71
Obr. 20. Vzorky, které byly umístěny v půdním prostředí po dobu 63 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B).....	72
Obr. 21. Vzorky, které byly umístěny v půdním prostředí po dobu 84 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B).....	72
Obr. 22. Vzorky, které byly umístěny v půdním prostředí po dobu 105 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B).....	73
Obr. 23. Vzorky, které byly umístěny v prostředí aktivovaného kalu a došlo u nich k abrazi povrchu (zleva standard, vzorek A, vzorek B).....	73
Obr. 24. Vzorky, které byly vystaveny UV záření po dobu 105 dnů (zleva standard, vzorek A, vzorek B).....	74
Obr. 25. Srovnávací vzorky po 105 dnech (zleva standard, vzorek A, vzorek B).....	74

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Chemické složení kaolinu [44].....	45
Tab. 2. Chemické složení strusky.....	46
Tab. 3. Chemické složení slévárenského písku [50].....	47
Tab. 4. Složení testovaných vzorků.....	47