

# NANOČÁSTICOVÉ NÁTĚROVÉ SUSPENZE S FOTOKATALYTICKÝM A ANTIMIKROBIÁLNÍM ÚČINKEM

Petržílková Michaela

Sekce - MECHATRONIKA,

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 2. ročník

Magisterský studijní program – NANOTECHNOLOGIE

**Abstrakt:** Práce je zaměřena na vývoj fotokatalyticky aktivního transparentního nátěru aplikovatelného především na barevné fasády bytových domů. Hodnocena je fotokatalytická a antimikrobiální účinnost deponované vrstvy s ohledem na stabilitu výchozí suspenze a ovlivnění charakteru fasády. Fotokatalytická účinnost je hodnocena na základě degradace methylenové modři dle ISO 10678:2010 za přítomnosti nátěru. Mikrobiální účinky jsou hodnoceny v rámci testů antibakteriální (*Escherichia coli*) aktivity dle normy ISO 27447:2019 a antialgální (*Chlorella vulgaris*, *Interfilum terricola*, *Klebsormidium flaccidum*) aktivity prostřednictvím PAM fluorimetrie. Dosažené výsledky jsou porovnávány s dostupným konkurenčním nátěrem Balclean. Výsledkem vývoje je dvousložková koloidní nátěrová suspenze založená na fotokatalyzátoru ZnO s přísadkou Ag.

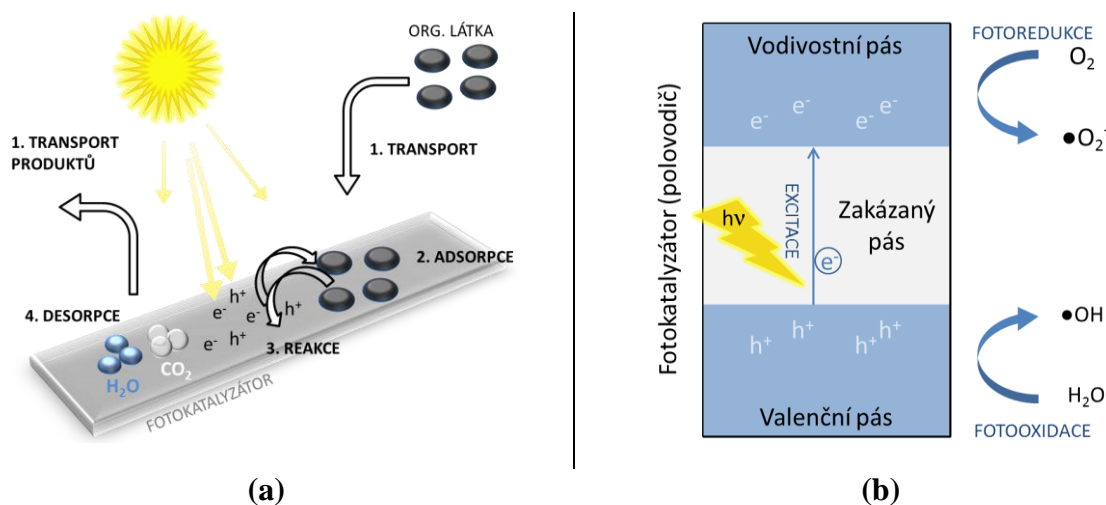
**Klíčová slova:** fotokatalytický jev, fotoaktivní nátěrové suspenze, antimikrobiální účinek, nanočástice, oxid zinečnatý, oxid titaničitý, stříbro

## 1. Fotokatalytický jev

V současné době existují takzvané samočistící ošetřující nátěry, které fungují na principu fotokatalytického jevu. Lze je aplikovat především na vnitřní prostory s přizpůsobeným osvětlením, fasády budov, případně na architektonické památky nebo sochy a jiné venkovní umělecké instalace. Nátěry chrání objekt před působícími chemickými či biologickými vlivy z prostředí. Těmito vlivy může být znečištěné ovzduší obsahující chemické látky, které ulpívají na venkovních objektech nebo působení mikroorganismů, které se také přenášejí vzduchem a osidlují různé povrchy i v případě vnitřních prostor. Mikrobiální působení v podobě nárůstu bakterií, řas či plísní ovlivňuje nejen estetickou stránku omítek vnitřních i vnějších stěn staveb či jiných přírodních i umělých materiálů, ale způsobuje též narušení struktury substrátu a urychlení degradace. Mikroorganismy navíc mohou uvolňovat látky působící zdravotní problémy při průniku do lidského organismu a jsou tedy nebezpečné.

Princip fotokatalýzy spočívá ve fotolytické oxidaci a rozkladu řady látek prostřednictvím určitého katalyzátoru (v této práci vystupujícího ve formě ochranného nátěru), který lze aktivovat ozářením UV či viditelnou složkou světla. Látkami, které jsou schopné takovéto aktivace, jsou polovodiče. Při průniku fotonů o určité energii (dané frekvencí) do struktury polovodiče dochází k vybuzení elektronů ( $e^-$ ) z valenčního pásu do vodivostního, přičemž se mohou podílet na chemických redoxních reakcích s jinými látkami, které jsou v přímém kontaktu s fotokatalyzátorem (viz Obrázek 1a). Na oxidačně-redukčních reakcích se též podílejí vzniklé elektronové díry ( $h^+$ ) ve valenčním pásu polovodiče (viz Obrázek 1b). Většina organických sloučenin je tímto redoxním dějem přeměněna až na oxid uhličitý a vodu (viz Obrázek 1a). Fotokatalytické reakce jsou reakcemi heterogenními, neboť k nim dochází na fázovém rozhraní mezi pevným katalyzátorem a tekutým prostředím. Na Obrázku 1a je také zobrazeno pět základních kroků procesu fotokatalytického rozkladu organické látky. Nejprve molekuly cílové látky migrují prostředím k povrchu fotokatalyzátoru, kde dochází k jejich adsorpci. Na povrchu fotoaktivního materiálu dojde po aktivaci dopadajícím zářením k migraci náboje a řadě redoxních reakcí. Výsledné produkty jsou desorbovány a transporto-

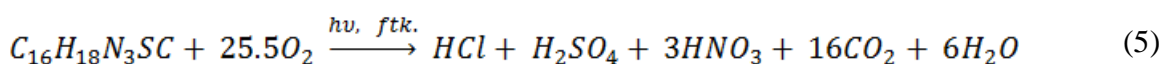
vány zpět do prostředí. Fotokatalytického jevu se v současnosti využívá především k eliminaci polutantů (chemických i biologických) ze vzduchu a k čištění vody. Mezi nejprostudovanější a nejpoužívanější fotokatalytické materiály patří oxid titaničitý a oxid zinečnatý. [1]



Obrázek 1: Schéma zobrazující princip fotokatalytického jevu. (a) Základní kroky procesu na fotokatalyzátoru, (b) aktivace fotokatalyzátoru (pásová struktura polovodiče).

### 1.1 Hodnocení fotokatalytické aktivity

V současné době lze k posouzení fotokatalytické aktivity různých materiálů použít několik metod. Některé tyto metody jsou certifikované mezinárodní organizací pro tvorbu norem (ISO). Základní rozdělení je dle použité látky na metody pro čištění vzdušných polutantů a vodních polutantů, které zahrnují i roztoky barviv. Metoda hodnocení fotokatalytické aktivity materiálů prostřednictvím rozkladu organických barviv je založená na poměrně jednoduchém principu. Materiál ve formě tenké vrstvy na substrátu je vystaven roztoku barviva (methylenová modř, methylořanž, resazurin a další), které je vlivem fotokatalýzy při osvětlení oxidováno na nebarevné složky. Odbarvování roztoku je hodnoceno například pomocí UV/VIS spektrofotometrie jako je tomu v použité normě ISO 10678:2010 [2] věnující se degradaci methylenové modři (MM). Úplná mineralizace MM probíhá dle rovnice (5), ačkoli mnoho meziproduktů (především redukovaná forma leukomethylenová modř) probíhající redoxních reakcí je také bez zbarvení a tudíž odbarvení nastává zpravidla dříve, než dojde k úplnému rozkladu na základní anorganické sloučeniny [3]. Testy spočívají v ponoření vzorku sklička s nátěrem fotokatalytické vrstvy do roztoku MM o koncentraci  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a následné osvětlení použitím umělého záření o vlnové délce 320 až 400 nm (UV-A) při pokojové teplotě po dobu několika hodin. Množství fotokatalyticky nerozloženého barviva se stanovuje měřením absorbance vodného roztoku v pravidelných intervalech během osvětlení. Sleduje se rychlost odbarvování roztoku (závislost absorbance na čase).



## 2. Antimikrobiální aktivita fotokatalyzátoru

U samočisticích fotokatalyticky aktivních nátěrových systémů je také podstatná účinnost mikrobicidní (antimikrobiální), kdy dochází k potlačení funkcí buněk řas (algicidní), bakterií (baktericidní), plísní (fungicidní) a virů (virucidní), která může i nemusí být přímo důsledkem fotokatalytické aktivity v závislosti na složení fotokatalyzátoru. Obecně se účinek usmrcující

mikroorganismy hodnotí jako samostatná kategorie vedle fotokatalytické aktivity. U fotoaktivních materiálů dochází však při osvětlení přímo k usmrcení buněk jednoduchých organismů a jejich úplnému rozkladu na základní netoxické látky. Nedochozí tudíž k tvorbě biofilmu z uhynulých buněk jako v případě běžných biocidních prostředků, který vytváří příhodné prostředí pro další mikrobiální růst. Vznik reaktivních forem kyslíku (ROS) při fotokatalýze způsobuje při interakci s mikrobiologickým materiálem částečnou degradaci buněčné stěny a následný průnik ROS, které napadají cytoplazmatickou membránu. Rozpad membrány peroxidací lipidů vede k možnému následnému úniku cytoplazmy do okolí a ztrátě životaschopnosti buňky [4]. Rychlost usmrcení závisí na typu buňky (bakterie, houby, viry atd.) a především na tloušťce a struktuře buněčné stěny.

Pravděpodobně poprvé byl sterilizační efekt fotokatalyzátoru sledován Matsunagou a jeho týmem [5] v roce 1985, kdy se podařilo fotoelektrochemicky usmrtit buňky mikroorganismů *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* a *Escherichia coli* na platinou dopovaném oxidu titaničitým ( $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ). Postupně navazovaly další studie zkoumající antimikrobiální účinky polovodiče  $\text{TiO}_2$ , který se osvědčil v usmrcování bakterií, virů, řas nebo rakovinných buněk pod UV osvětlením [6]. Oxid zinečnatý může být ještě vhodnější antimikrobiální (dezinfekční/sterilizační) prostředek vzhledem k toxickým účinkům iontů zinku vůči mikroorganismům a navíc ve formě nanočástic se projevuje jistá cytotoxicita vyplývající z malých rozměrů [7]. Také přidavek například stříbra k fotokatalyzátoru může mít pozitivní účinky na zvýšení účinku při dostatku (zvýšení fotokatalytické aktivity odvodem elektronů při interakci obou materiálů) i nedostatku (formace  $\text{Ag}^+$  iontů) UV záření.

### 2.1 Hodnocení antibakteriální aktivity

Norma ISO 27447:2009 [8] byla zvolena jako vhodná metoda pro testování fotokatalyticky aktivních tenkých vrstev (nátěrů). Norma zahrnuje dvě metody: metodu adheze filmu (pro hladké rovné materiály) a metodu adheze skla (pro textilie). Z vybraného testovaného kmene *Escherichia coli* se připraví inokulum a stanoví se koncentrace bakterií měřením optické hustoty (měření zákalu pomocí densitometru). Roztok je doředěn přidáním živného média na koncentraci  $10^5$ - $10^6$  buněk·ml<sup>-1</sup>. Vzorky o rozměrech 5x5 cm s nanosenou fotoaktivní vrstvou jsou sterilizovány, inokulovány připravenými bakteriemi a umístěny do fotoreaktoru (osvětlení UV zářením po dobu dvou nebo čtyř hodin). Následně jsou přeživší bakterie převedeny do oplachového roztoku, desetinnou řadou vyneseny na kultivační plotny a kultivovány na agaru po dobu 48 h. Narostlé bakterie jsou manuálně počítány v jednotkách KTJ (kolonie tvořící jednotky). Fotokatalytická antibakteriální aktivita je vyhodnocena porovnáním počtu KTJ v jednotlivých ředěních po vystavení inokula fotokatalytickému nátěru s počtem KTJ z kontrolních aktivních vzorků ve tmě, z kontrolních vzorků bez fotoaktivní vrstvy a s koncentrací původního inokula.

### 2.2 Hodnocení antialgální aktivity

Pro posouzení biocidního efektu materiálu vůči řasám se provádějí testy antialgální účinnosti. Pro stanovení této aktivity u fotokatalytických materiálů je určena norma ISO 19635:2016 [9]. Jako testovaný organický materiál je použita zelená řasa *Chlorella vulgaris*, která se kultivuje na agaru a posléze v přesně definovaném roztoku média za přísunu světla a vzduchu. Přesná koncentrace řasových buněk se určí absorbcí a několikanásobnou centrifugací roztoku. Vzorky polovodičových fotokatalytických materiálů a vzorky bez fotoaktivní úpravy jsou inokulovány připravenou suspenzí řas, zakryty tenkou fólií a v nádobách s kontrolovanou vlhkostí osvětčovány pod UV zdrojem při intenzitě 1 mW·cm<sup>-2</sup> a teplotě 25°C. Antialgální

aktivita (v %) je v normě určena měřením absorpčního spektra chlorofylu testovaných řas po oplachu vzorků roztokem. V této práci byl zvolen jednodušší přístup vyhodnocení testu (bez nutnosti složitější oplachování) pomocí fluorometrie pulzní amplitudovou modulací (PAM), což je běžně používaná metoda posouzení vitálnosti buněk fototrofních mikroorganismů založená na sledování fluorescence chlorofylu [10].

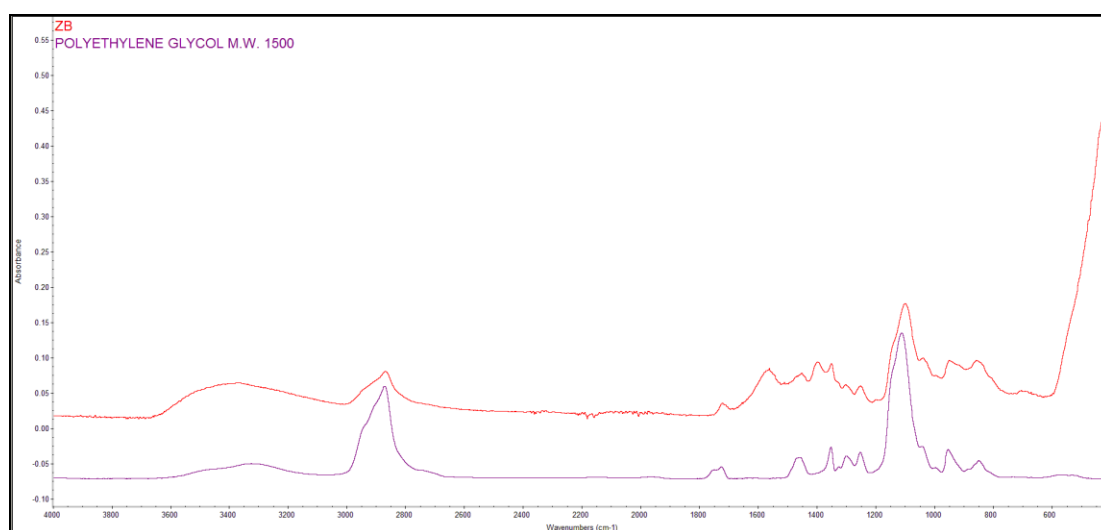
### 3. Příprava a výběr vhodných fotokatalyticky aktivních suspenzí

K nalezení vhodného fotokatalytického nátěru, který musí splňovat podmínku stability suspenze (před aplikací) a transparentnosti deponované vrstvy za účelem aplikace též na tmavé fasády či jiné přírodní i umělé materiály (kámen, travertin, beton a další), bylo testováno několik dostupných materiálů na bázi oxidu titaničitého a zinečnatého uvedených v Tabulce 1. Práškové formy nanočástic vykazovaly špatnou stabilitu ve vodném prostředí (rozpouštědlo voleno za účelem snížení ekologické zátěže) a vyzkoušený postup stabilizace nanočástic prostřednictvím modifikace (3-aminopropyl)triethoxysilanem (APTES) se jevil jako finančně i časově náročný.

Tabulka 1: Přehled vyzkoušených druhů fotokatalyzátorů pro přípravu nátěrové suspenze.

materiál/forma	prášek	disperze
TiO <sub>2</sub>	AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P25 (Evonik)	CristalACTiV™ PC-S7 (Tronox) CristalACTiV™ S5-300B (Tronox) CristalACTiV™ S5-300A (Tronox)
ZnO	nZ-BOCH 01 (Bochemie)	Zinc oxide, dispersion (Sigma Aldrich) nZ-BOCH 202 (Bochemie)

Postupně na základě pozorování stability vodní disperze, transparentnosti nátěru při aplikaci na sklo, travertinový substrát či světlé i tmavé (černá) fasádní omítky, dále vzhledem k finanční stránce a především vzhledem k mnoha testům fotokatalytické aktivity degradací MM byl nakonec vyvinut nátěr na bázi nanočástic ZnO stabilizovaných polyethylenglykolem (viz spektrum z infračervené spektroskopie (FTIR) – Graf 1) o nízké koncentraci.



Graf 1: FTIR spektrum vysušené koloidní disperze ZnO.

V rámci experimentů hodnocení fotokatalytické i antimikrobiální účinnosti byl současně vždy testován konkurenční koloidní nátěrový systém Balclean [11] vyvinutý na TUL ve spolupráci s Akademií věd a firmou BARVY A LAKY TELURIA, s.r.o., který měl úlohu referenčního vzorku pro porovnání.

### 3.1 Příprava aditiv na bázi stříbra

Stříbro jakožto ušlechtilý kov disponuje mimo jiné výbornou tepelnou a elektrickou vodivostí. Jak je zmíněno v předchozí části práce, může sloužit jako prostředek záchytu elektronů na rozhraní kov–polovodič a eliminovat rekombinaci s děrami. Přítomnost stříbrných iontů přispívá především také ke zvýšení antimikrobiálních účinků fotokatalyzátoru i v případě, kdy není dodáváno záření. Stříbrné ionty jsou velmi známé pro svou antibakteriálnost a koloidní roztoky nanostříbra jsou komerčně dostupné jako dezinfekční prostředky v nespočetných provedeních. Hybridní polovodiče typu  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  či  $\text{ZnO}/\text{Ag}$  mohou nalézt vhodné využití ve fotokatalytické sterilizaci nemocničních a sanitárních prostor [12]. Stříbro aditivované v hybridním (kompozitním) materiálu  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  může bránit tvorbě biofilmu na jinak biokompatibilním povrchu  $\text{TiO}_2$  a v případě kompozitního  $\text{ZnO}/\text{Ag}$  se antimikrobiální efekt obou složek doplňuje, což může být výhodné především při dezinfekci prostor, kde se vyskytují i bakterie rezistentní vůči působení stříbra.  $\text{ZnO}/\text{Ag}$  podle Pathak a kol. [13] vykazuje též vyšší fungicidní účinek oproti nedopovanému oxidu.

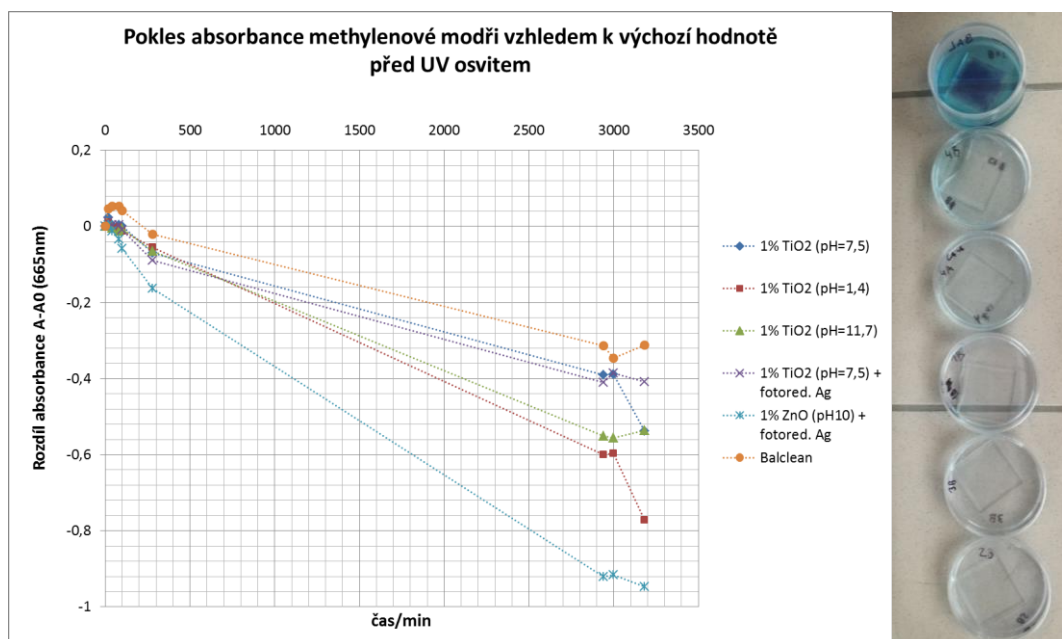
V rámci práce bylo vyzkoušeno několik způsobů přípravy koloidního stříbra. Nejprve byl zvolen postup redukce citrátem sodným z dusičnanu stříbrného. Citrát vystupující v syntéze též jako stabilizační činidlo se však neváže příliš pevně a výsledný roztok není dlouhodobě stabilní. Dále byla vyzkoušena redukce soli chelatonem III, přičemž vzniklý žlutohnědý koloid je stabilní i po téměř roce uskladnění. Pozornost byla věnována též oblasti fotoredukce stříbra přímo v suspenzi fotokatalyzátoru. Při testování byl sledován vliv aditivace stříbrem na vlastnosti fotokatalytického nátěru.

### 3.2 Přídavek pojiva

Pro fixaci nanočástic po depozici na substrát bylo vybíráno též pojivo, které ve zvolené koncentraci příliš neovlivní optický vzhled nátěru ani fotokatalytickou aktivitu (zastíněním katalyzátoru) a na druhé straně bude dostatečně fixovat. Zvolen byl přípravek na silikonové bázi, který je ředitelný vodou. Vzhledem k jeho vlivu na destabilizaci nátěru bylo přistoupeno k zavedení dvousložkového nátěrového systému, jenž se v určitém poměru míchá až bezprostředně před aplikací.

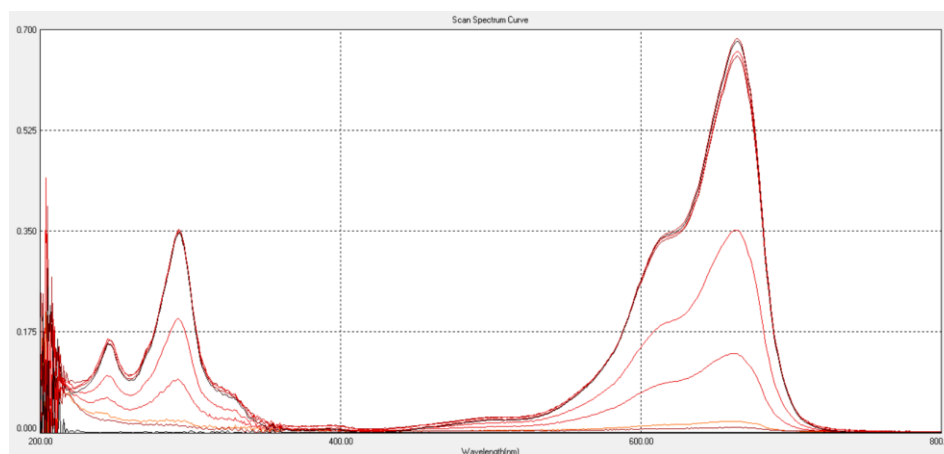
## 4. Testy degradace methylenové modři

Fotokatalytická aktivita byla testována na různých kombinacích materiálů a aditiv. Z výsledků testů se ukázalo, že z vybraných polovodičů se nejlépe osvědčil oxid zinečnatý, který degradoval MM výrazně rychleji než varianty s  $\text{TiO}_2$ . Příklad výsledku experimentů vedoucích k výběru výsledné fotokatalyticky aktivní suspenze je ukázán na Grafu 3. Absorbance rozkládaného barviva byla měřena na krátkých časových intervalech po 20 minutách a dále pak byla sledována až do úplného odbarvení v řádech dnů. Na grafu je velmi jasně patrná špatná fotokatalytická účinnost konkurenčního prostředku Balclean, která je vyjádřena i na obrázku v pravé části Grafu 2 nahoře neodbarvením roztoku ve srovnání s testovanými nátěry na bázi  $\text{ZnO}$ . Na obrázku jsou konkrétně deponované suspenze s různým poměrem přidaného pojiva (obsah pojiva klesá směrem dolů, což je patrné na míře odbarvení roztoku, jelikož pojivo brání adsorpci MM i průniku UV záření k fotokatalyzátoru).



Graf 2: Porovnání fotokatalytické účinnosti suspenzí na bázi  $\text{TiO}_2$  oproti  $\text{ZnO}$ .

Schopnost degradace MM na výsledné aditivované suspenzi  $\text{ZnO}$  byla sledována současně na celém absorpčním spektru barviva. V Grafu 3 je zobrazeno postupné vyhlazování píků charakteristických pro absorbanci methylenové modři. Překrývající se křivky s nejvyšší absorbancí odpovídají kontrolám v přítomnosti nátěrem neošetřeného vzorku současně s výchozí koncentrací roztoku MM.

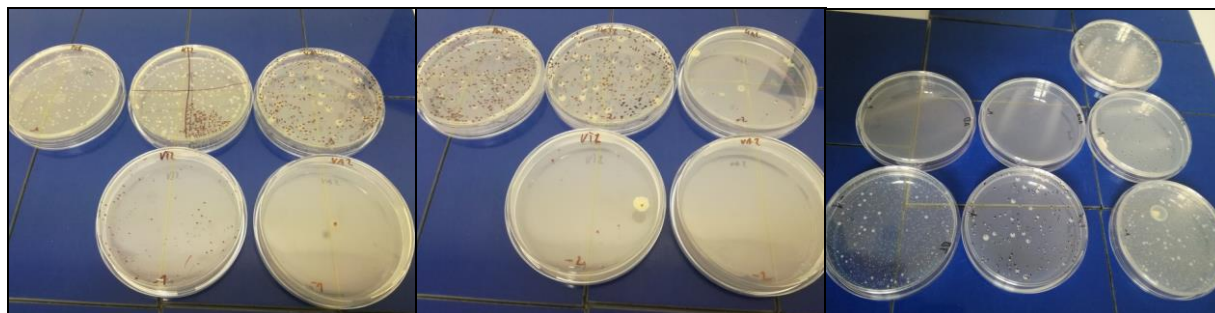


Graf 3: Absorpční spektrum methylenové modři s maximem při 664 nm. Degradace MM v čase v přítomnosti fotokatalyzátoru (dole).

## 5. Testy antibakteriální účinnosti

Antibakteriální účinnost výsledné suspenze byla hodnocena na bakteriích 7929 *Escherichia coli*. Bylo opět provedeno několik testů, přičemž byl porovnáván účinek s referenční suspenzí Balclean. Fotokatalyticky aktivovaná baktericidní aktivita se u obou suspenzí jevila obdobně (viz Obrázek 2c). Nátěr na bázi  $\text{ZnO}$  však vykazoval zdatelně vyšší aktivitu u neosvětovaných vzorků, což byl požadovaný cíl při aplikacích nátěrů na místa bez dostatečného osvětlení. Na Obrázku 2a a 2b je příklad počítání KTJ v experimentu s výslednou  $\text{ZnO}$  suspenzí v prvním (a) a druhém (b) ředění oplachového roztoku bakterií. Zleva se jedná o plotny kontroly

přímého oplachu inokula (při více jak 300 KTJ se považuje plotna za nepočitatelnou), kontrola bez nanesené vrstvy neosvěcovaná, kontrola osvěcovaná a vepředu vzorek natřený suspenze neosvěcovaný a osvěcovaný. Je patrný malý počet kolonií na agaru s bakteriemi z neosvěcovaného vzorku. Na Obrázku 2c je uvedeno třetí ředění obou posuzovaných suspenzí (zleva: Balclean, vyvíjený nátěr a kontroly). Ve spodní řadě se nachází vzorky, které nebyly umístěny do fotoreaktoru. Na tomto ředění byl rozdíl mezi nanesenými suspenzemi ve tmě nejpatrnější, plotny ze vzorku po osvětlení byly stejně čisté.



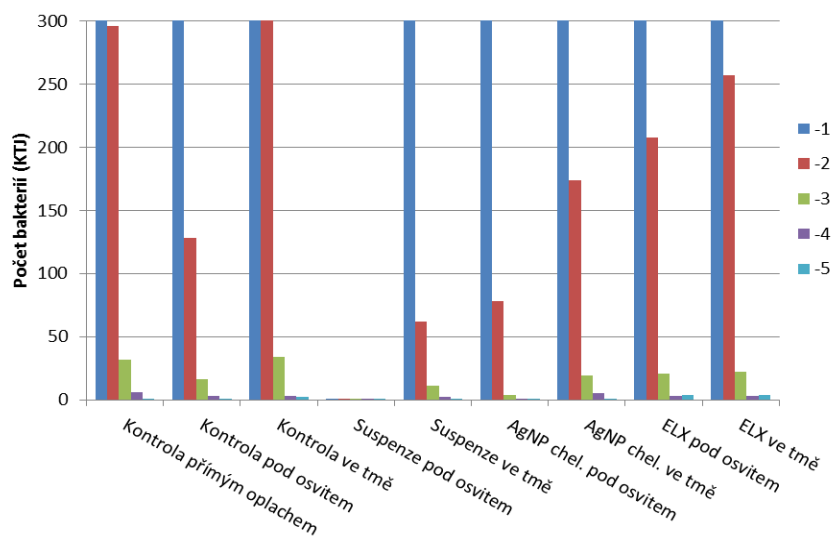
(a)

(b)

(c)

Obrázek 2: Plotny narostlých kolonií z prvního (a), druhého (b) a třetího (c) ředění oplachového roztoku bakterií z testování antibakteriální účinnosti fotoaktivního nátěru.

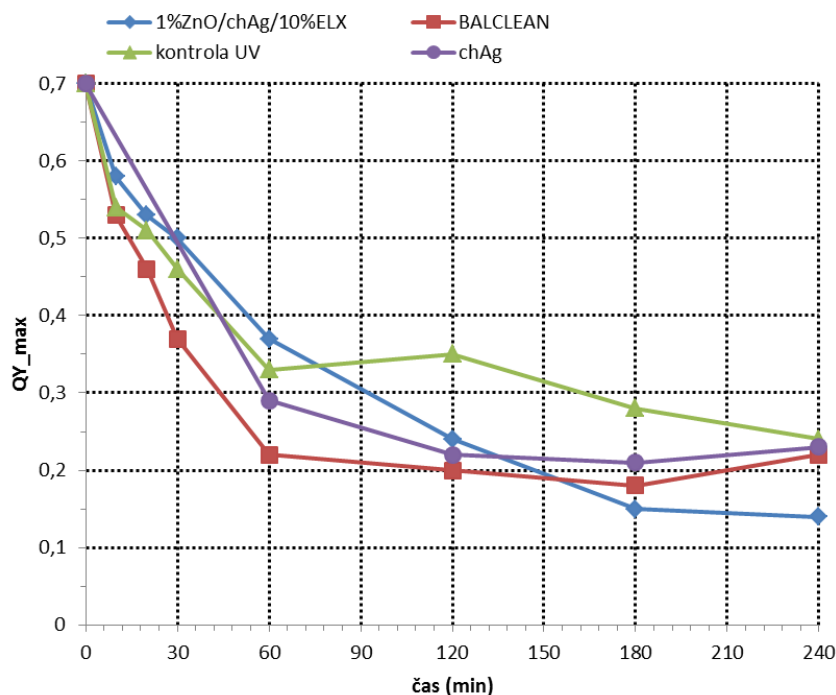
Druhou částí testů bylo stanovení vlivu aditiv na antibakteriální fotokatalytickou aktivitu připravené suspenze. Antibakteriální účinnost obou aditiv - stříbra (označeno Ag NP chel.) a pojiva (označeno ELX) - byla sledována v porovnání s aditivovanou suspenzí. Z Grafu 4 je patrné, že stříbro vykazuje jisté antibakteriální účinky, ovšem ne tak vysoké, jak se očekávalo. Ze srovnání s kontrolou vyplývá, že i aplikované UV záření má vyšší účinnost proti bakteriím, než připravené koloidní stříbro. ELX má dle očekávání velmi špatnou antibakteriální účinnost. Pozitivní je, že z porovnání s kontrolou ve tmě vyplývá, že se nejedná o prostředí, které bakteriím vyhovuje. Může tedy mírně snižovat fotokatalytickou antibakteriální účinnost, ovšem efektivita připravené suspenze je dostatečně vysoká na to, aby se tento negativní vliv pojiva projevil.



Graf 4: Životaschopnost bakterií na testovaných vrstvách v pěti stupních diluční řady.

## 6. Testy antialgální účinnosti

Z kvantitativního stanovení antialgální účinnosti pomocí PAM fluorimetrie vyplývá dle Grafu 5, že vyvíjená suspenze je vhodnější z hlediska dlouhodobějšího působení na řasy kmene H1955 *Chlorella vulgaris*, než referenční Balclean. Na ose ypsilon je vynesena hodnota tzv. kvantového výtěžku, který udává míru funkce fotosyntetického aparátu a tím současně vitalitu buněk. Vitální nestresovaná řasová kultura má běžně hodnoty až k 0,8. Při vystavení buněk stresu a následnému narušení životních funkcí nedochází k aktivaci fotosyntetického aparátu a není možné po pulzním osvětlení pozorovat zpětnou fluorescenci chlorofylu. U nátěru Balclean, je patrný okamžitý nárůst buněčného stresu, který však po určité době dosáhne maxima a dále neklesá. To může být zapříčiněno stresováním buněk osvětlením materiálu a rychlým vznikem ROS. Efektivita rozkladu řas je však dále pravděpodobně snižována přidanými aditivami, které podporují adsorpci látek a může tak dojít k přehlcení povrchu, který je zastíněn a není více aktivován světlem k produkci dalších ROS. U vyvíjené suspenze je tomu zcela naopak. Materiálu chvíli trvá, než začne na buňky působit. Po určité době však dojde k jeho aktivaci, což má za následek vyšší mortalitu řasových buněk než je tomu u systému Balclean i u samotného stříbra, které bylo současně testováno.



Graf 5: Závislost maximálního kvantového výtěžku fotosyntetického aparátu II řasových buněk na čase osvětlení ošetřených sklíček

Vedle fluorescenčního měření antialgální aktivity vyvíjené suspenze probíhaly testy okometrické spočívající v pozorování eliminace nasazených řas J302 *Klebsormidium flaccidum* a J201 *Interfilum terricola* v tekutém médiu na travertinovém podkladu. Použité řasy běžně porůstají přírodní kameny toho typu. Na Obrázku 3 je uveden výsledek testu na travertinovém kvádru, který byl rozdělen na 4 kvadranty zajišťující duplikované nanášení fotokatalyticky aktivního přípravku. Levý horní kvadrant a jemu do kříže protilehlý byl ošetřen výslednou suspenzí na bázi ZnO aditivovanou Ag NP a přídavkem pojiva. Zbylé dva kvadranty byly ponechány v nativním stavu kamene jako reference.





Obrázek 3: Výsledek okometrického testu algicidní účinnosti nátěru na travertinu

Po osvětlení je patrné úplné vyčištění ošetřených kvadrantů, zatímco na neošetřených místech řasy rostou i po týdnu od nasazení. Navíc jsou patrné tzv. halozóny, tedy místa, kde došlo k úbytku řasového biofilmu, ačkoliv nebyla přímo ošetřena, ale vyskytovala se v blízkosti hranice natřených kvadrantů. Vznik halozón je podpořen savostí materiálu, který před zaschnutím může nanášenou suspenzi distribuovat dále po povrchu. Test byl jednoduchým orientačním ověřením funkčnosti nátěru v působení i proti jiným řasám než dle normy.

## 7. Závěr

Cílem práce bylo vytvořit transparentní fotokatalytický a antimikrobiálně aktivní suspenzi aplikovatelnou jako ošetřující nátěr barevných fasád bytových domů tvořenou cenově dostupnými nanočásticovými fotokatalyzátory a sledovat vliv aditiv na její fotokatalytické a antimikrobiální vlastnosti. Zvláštní důraz byl kladen na zamezení vzniku nežádoucích změn vzhledu substrátu v důsledku depozice či probíhajících fotokatalytických reakcí. Výsledkem práce je dvousložkový koloidní nátěrový systém tvořený pojivem ve formě vodní emulze silikonové pryskyřice a aktivní složkou na bázi vodní suspenze nanočástic oxidu zinečnatého obohacených stříbrem s vysokou fotokatalytickou, baktericidní a algicidní účinností. Ve všech hodnocených parametrech (stabilita, fotokatalytická, antibakteriální a antialgální účinnost) bylo dosaženo lepších výsledků, než u konkurenčního nátěrového systému, jež byl využit jako referenční vzorek.

Součástí vývoje byl také návrh a testování vhodné metodiky úpravy substrátu před aplikací nátěrového systému. Pro očištění se osvědčila kombinace peroxidu vodíku a tlakového oplachu vodou. Jako vhodné podkladové materiály pro vytvoření ochranné mezivrstvy byly zvoleny komerční přípravky Lukofob Napouštědlo, Lukofob Klasik a Lukofob ELX. Při výběru podkladového materiálu pro ochranu substrátu je nutné zohlednit strukturu a materiál konkrétní ošetřované plochy.

Nátěrový systém byl dlouhodobě testován v laboratoři při simulovaných venkovních podmínkách (vysoká intenzita UV záření, oplachy vodou, změny teploty) na fasádních omítkových nátěrech nanesených na polystyrenu a na travertinových kvádrech. Nebyly zaznamenány žádné negativní vlivy na ošetřený substrát. Vyvinutý nátěrový systém byl také aplikován v praxi na celé řadě exteriérových testovacích ploch po ČR (bytové domy v Liberci, Praze, Jablonci n. N.; fasáda Fakultní nemocnice v Plzni, ZŠ Mendíků v Praze a fasáda TU v Liberci) i ve světě (Katedrála Nanebevzetí Panny Marie, svatého Štěpána a svatého Ladislava v Záhřebu, IGH v Záhřebu, cca 20 ploch napříč Chorvatskem, vybrané monumenty v Indii a Salamanderparken v Dánsku). Všechny testovací plochy jsou průběžně sledovány.

## Literatura

- [1] FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. TiO<sub>2</sub> fotokatalýza, základy a aplikace. 1. vyd. Přel. Z. DOŠKÁŘ a F. PETERKA. B.m.: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [2] ISO 10678:2010 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by de-gradation of methylene blue [online]. září 2010 [vid. 2020-05-07]. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/04/60/46019.html>
- [3] MILLS, A.. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. Applied Catalysis B-Environmental [online]. 2012, 128, 144–149. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2012.01.019
- [4] SUNADA, K., T. WATANABE a K. HASHIMOTO. Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry [online]. 2003, 156(1), 227–233 [vid. 2020-04-27]. ISSN 1010-6030. Dostupné z: doi:10.1016/S1010-6030(02)00434-3
- [5] MATSUNAGA, T., R. TOMODA, T. NAKAJIMA a H. WAKE. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. FEMS Microbiology Letters [online]. 1985, 29(1–2), 211–214. Dostupné z: doi:10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x
- [6] FUJISHIMA, A., X. ZHANG a D. A. TRYK. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports [online]. 2008, 63(12), 515–582 [vid. 2019-12-05]. ISSN 0167-5729. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001
- [7] SIRELKHATIM, A., S. MAHMUD, A. SEENI a kolektiv. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. Nano-Micro Letters. 2015, 7(3), 219–242. ISSN 2311-6706. Dostupné z: doi:10.1007/s40820-015-0040-x
- [8] ISO 27447:2009 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials [online]. červen 2009 [vid. 2020-05-16]. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/04/41/44156.html>
- [9] ISO 19635:2016 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for antialgal activity of semiconducting photocatalytic materials [online]. březen 2016 [vid. 2020-05-15]. Dostupné z: <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/55/65574.html>
- [10] GLADIS, F. a R. SCHUMANN. Influence of material properties and photocatalysis on phototrophic growth in multi-year roof weathering. International Biodeterioration & Biodegradation [online]. 2011, 65(1), 36–44. ISSN 0964-8305. Dostupné z: doi:10.1016/j.ibiod.2010.05.014
- [11] F. PETERKA, J. PRUDIL, J. ŠUBRT a kolektiv. Akrylátová nátěrová hmota s fotokatalytickou funkcí. CZ 30198 U1.
- [12] G.MCEVOY, J. a Z. ZHANG. Antimicrobial and photocatalytic disinfection mechanisms in silver-modified photocatalysts under dark and light conditions. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews [online]. 2014, 19, 62–75 [vid. 2020-04-17]. ISSN 1389-5567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochemrev.2014.01.001
- [13] PATHAK, Trilok K., R. E. KROON a H. C. SWART. Photocatalytic and biological applications of Ag and Au doped ZnO nanomaterial synthesized by combustion. Vacuum [online]. 2018, 157, 508–513. ISSN 0042-207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2018.09.020