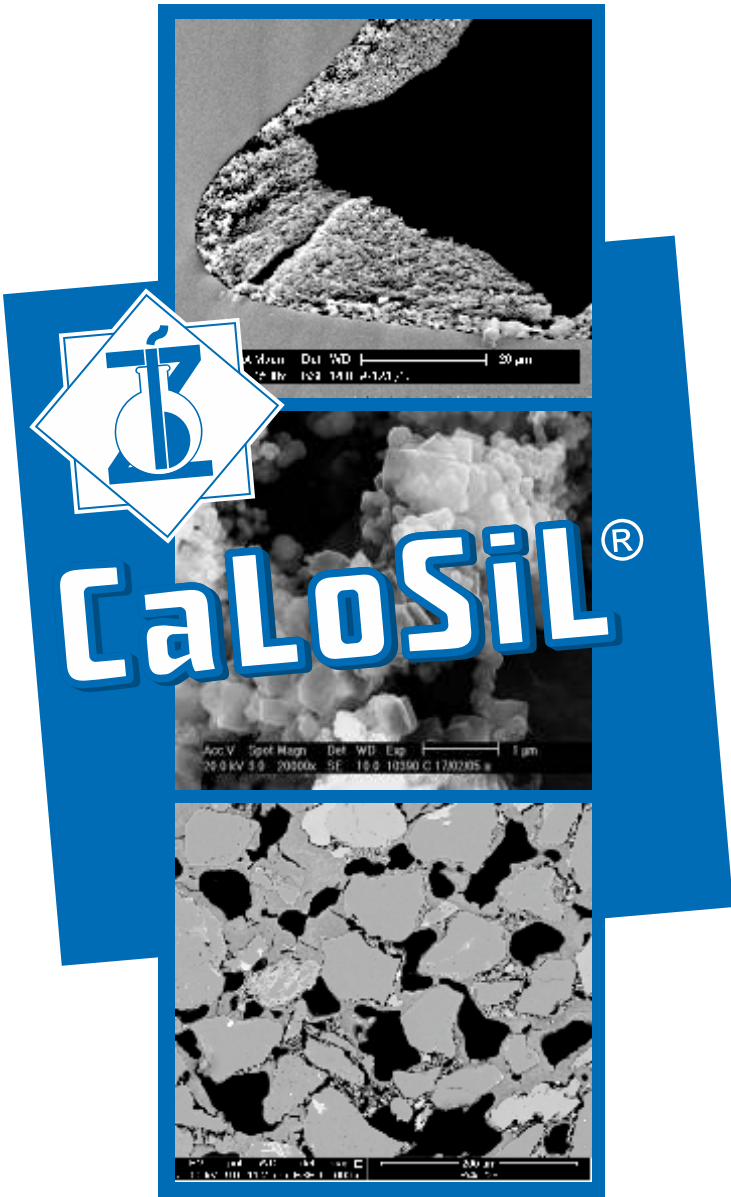




# CaLoSiL<sup>®</sup>

Консолидиране на камък,  
мазилка и хорсан



Imprint

Editor: **IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG**  
Gewerbepark Schwarze Kiefern 4 · 09633 Halsbruecke  
[www.ibz-freiberg.de](http://www.ibz-freiberg.de) · [info@ibz-freiberg.de](mailto:info@ibz-freiberg.de)  
phone +49 3731 200-157 · fax +49 3731 200-156

## Съдържание



Кои са главните приложения на продуктите CaloSiL®? .....	03
Кои са предлаганите продукти CaloSiL® и какви са техните свойства.....	04
Какъв е принципът на действие на CaloSiL®?.....	05
Как се прилагат продуктите? .....	07
Практически съвети за успешно прилагане .....	07
Защо се образува бяло замъгляване (пелена) и как може да бъде предотвратено то? .....	09
Какви са ползите от комбиниране на CaloSiL® и естери на силициева киселина?.....	11
Има ли някакви инструкции за безопасност, които трябва да бъдат спазвани?.....	12



## CaloSiL® - Препоръки за приложение

Следните насоки обобщават най-често задаваните въпроси относно свойствата, употребата и манипулирането с нановаровите дисперсии CaloSiL®. Те са разработени в сътрудничество с учени и реставратори от много страни. Като се има предвид, че подробна информация за дисперсиите на база нановар и техния механизъм на реагиране може да се намери в книгата „Наноматериали в архитектурата и консервацията на изкуството“ (G. Ziegenbalg, M. Drdacky, C. Dietze, D. Schuch; Pan Stanford Publishing Pte Ltd, 2018. ISBN: 9789814800266), това ръководство се фокусира върху практически съвети за успешното използване на нановарови дисперсии при консервацията на камък, хоросан, мазилка, както и на стенописи.



Аз съм фан благодарение на нанолайм

## Кои са главните приложения на продуктите CaloSiL®?

Нановаровите дисперсии CaloSiL® се използват при консервацията на камък, хоросан и мазилка, както и за консолидиране на стенописи и мазилка. Камъни на база карбонати са особено подходящи за **структурна консолидация** с CaloSiL®.

Възможно е също запълване и затваряне на малки празнини или пукнатини, и добавяне на продуктите към варови разтвори и инжекционни смеси.

Освен приложението им като консолидиращ агент, CaloSiL® могат да се използват и профилактично срещу микробни замърсявания или за предотвратяване на растежа на гъбички и водорасли.

## Кои са предлаганите продукти CaloSiL® и какви са техните свойства?

Всички продукти съдържат наночастици от калциев хидроксид с размери между 50 nm и 250 nm, което е около 100 пъти по-малко от частиците в конвенционалната варова шпакловка. Малкият размер на частиците и специалният синтез гарантират съхранение без да се утаят най-малко 6 месеца (условия на съхранение: неотворен оригинален контейнер при температури между 5 - 25 °C). Колоидната дисперсия на фини частици калциев хидроксид в няколко типа алкохол придава характерния бяло-опалов цвят на продуктите.

Всички стандартни продукти са обобщени в Таблица 1

Таблица 1: Стандартни продукти CaloSiL®.

Продукти	Разтворители	Ca(OH) <sub>2</sub> концентрация
CaloSiL® E	Ethanol	5 – 50 g/L
CaloSiL® IP	iso-Propanol/Ethanol	5 – 25 g/L
CaloSiL® NP	n-Propanol/Ethanol	5 – 25 g/L
CaloSiL® grey	Ethanol	5 – 25 g/L
CaloSiL® paste like	Ethanol	100 g/L
CaloSiL® micro	Ethanol	125 g/L

Обозначението на продукта описва състава и концентрацията. Буквата след името на продукта CaloSiL® означава алкохол:

**E** - Ethanol

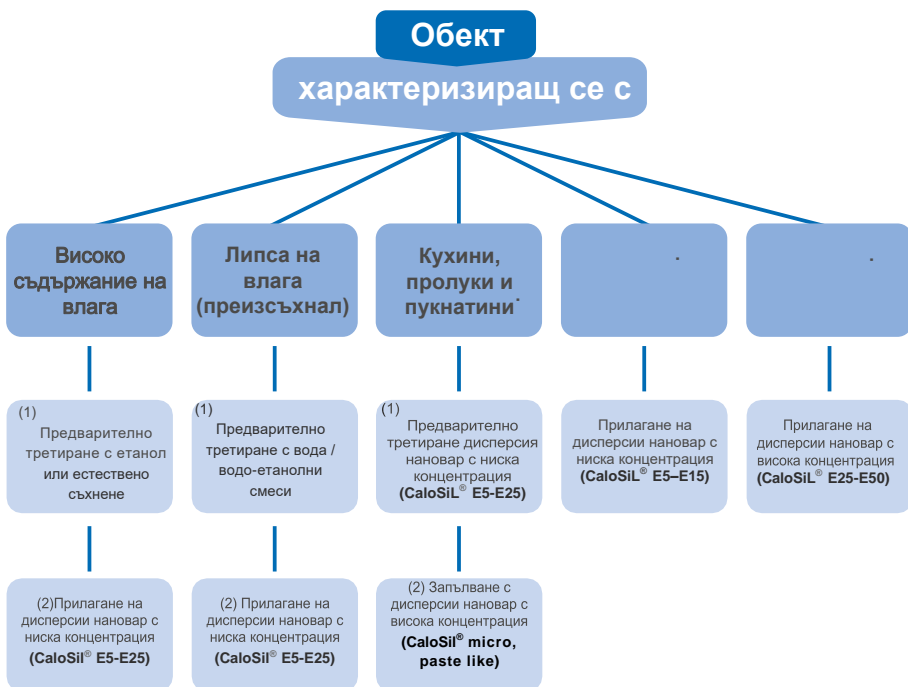
**IP** - iso-Propanol

**NP** - n-Propanol

Числото след буквите представлява концентрацията на калциев хидроксид в g/L. CaloSiL® E50, например, означава 50 g/L калциев хидроксид (Ca(OH)<sub>2</sub>), диспергиран в етанол. Различните разтворители водят до различни физико-химични свойства като повърхностно напрежение, вискозитет и поведение при изпаряване. Най-бавното изпаряване е характерно за продуктите, разтворени в n-пропанол.

CaloSiL® grey се характеризира със светлосив цвят заради малко по-различен синтез. Всички други свойства са същите както на CaloSiL® E25. Той е особено подходящ за консолидиране на стенописи и по-тъмни повърхности .

**CaloSiL® micro** е суспензия от частици калциев хидроксид с размер 1-3 µm, което е между нановар и обикновена вар. За разлика от другите продукти, неговият потенциал за утаяване е висок, така че преди употреба трябва да се разклати. Той е особено подходящ за запълване на пукнатини и за модифициране на варов разтвор или инжекционен разтвор. Пастообразният **CaloSiL® paste like** също е продукт с високо съдържание на калциев хидроксид, така че и той трябва да се разклати преди употреба. Подобно на **CaloSiL® micro**, този продукт се използва най-вече за запълване на празнини или пукнатини и за модифициране на специални варови разтвори и инжекционни fugи. Всички продукти **CaloSiL®** могат да се смесват един с друг, както и с етанол, изопропанол, н-пропанол и органични разтворители като ацетон, хексан или хептан. Разреждането с вода ще доведе до дестабилизиране на дисперсията нановар и затова не се препоръчва. Частиците ще коагулират и може да се образува гел. Диаграмата на фигура 1 предоставя кратък преглед на това кой продукт за решаване на какви проблеми е подходящ.



Фигура 1.: Прилагане на дисперсиите нановар в зависимост от характеристиките на обекта.

## ■ Какъв е принципът на действие на CaloSiL®? ■



Фигура 2: SEM-снимка на проба от порест камък, третирана с CaloSiL®. Червената рамка показва връзката между свободните частици с нановар. (Снимка: Е. Mascha) Третирането с CaloSiL® ще доведе до утаяване на фини частици калциев хидроксид по време на изпаряването на алкохола. Тези частици ще се превърнат в калциев карбонат, главно калцит, чрез реакция с атмосферен въглероден диоксид. Отделните частици се свързват отново една с друга и отворените пори са частично запълнени и стабилизирани. Фигура 2

показва типичен, консолидиран, порест камък. Наночастиците са в състояние да проникнат дълбоко в камъка създавайки възможност за консолидиране както на повърхността, така и на слоеве в дълбочина. Алкохолът в продукта се изпарява, без остатък. Друго предимство е получаване на антимикробен ефект благодарение на комбинацията от вар и алкохол. Алкохолът премахва остатъчната влага, а вярта осигурява алкална среда, която премахва условията за всеки микробен растеж. Фигура 3 показва обработен камък, покрит с лишеи. CaloSiL® може също да се комбинира с други консолидиращи агенти, като естерите на силициева киселина са предпочитани и показват някои много обещаващи резултати.

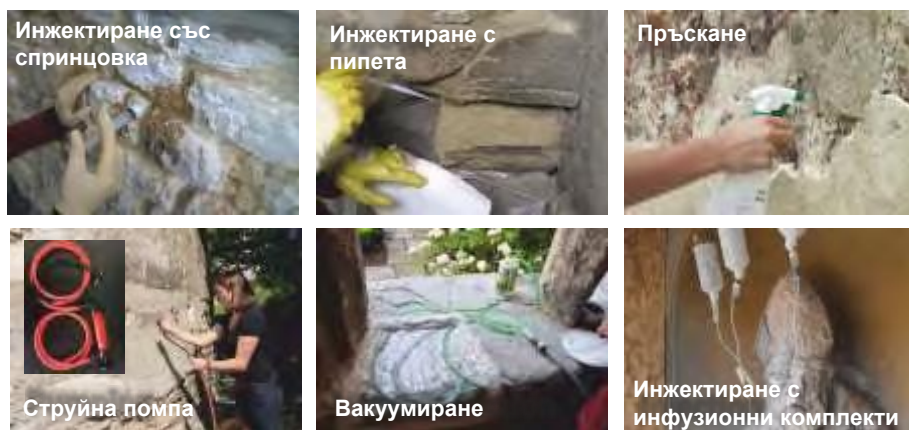


Фигура 3: Антична стела от театър в Мегалополис (Гръцки). Червена рамка: нетретирана повърхност, Жълта рамка: почистена с CaloSiL®.



## Как се прилагат продуктите?

Всички продукти CaloSiL® са течности и могат да се прилагат с всички стандартни техники като: Пръскане, потапяне, инжектиране (пипета или спринцовка), вакуумно засмукване (виж Фигура 4). Най-подходящата технология за нанасяне трябва да бъде избрана въз основа на характеристиките на субстратите и предварителните тестове. **Пръскането** е най-ефективният начин за консолидиране на прахоотделящи повърхности. Дълбочината на проникване често е ниска, но може да се постигне значително уплътняване на повърхностните слоеве. То е идеално за консолидиране на стенописи. Големи повърхности могат да се обработват в разумни срокове с помощта на струйни помпи. Когато става въпрос за запълване на пукнатини и отделени слоеве, както и насищане на малки повърхности, нановарови дисперсии могат да се нанасят **върху/във субстратите с помощта на спринцовки или пипети**. Ако се налага бавно, непрекъснато насищане в дълбочина, може да бъдат ползвани медицинските **инфузионни комплекти**. **Вакуумирането** също е подходящ начин да се гарантира пълно насищане на порьозните предмети. Нанасянето с четка или валеж по принцип е възможно, но не се препоръчва. Четкането често води до риск от блокиране на повърхности с фини частици като прах или резултати от биологичен растеж. Под действието на четката, тези частици се отделят от повърхността и могат да запълнят празнини и пори, като по този начин правят невъзможно проникването на дисперсиите нановар.



Фигура 4: Възможни начини за полагане на CaloSiL®

## Практически съвети за успешно прилагане

Прилагането на нановарови дисперсии трябва винаги да се осъществява при ниски температури (5 - 25 °C) и при условия, които осигуряват бавно изпаряване. Обработените повърхности трябва да бъдат защитени от дъжд и пряка слънчева светлина за поне 24 часа. Дълбочината на проникване на нановарта зависи от няколко фактора:

- Структура и повърхностни свойства на основата
- Порьозност и капацитет на всмукване
- Наличие на соли
- Съдържание на влага
- Температура и влажност на въздуха

Начално впечатление за свойствата на дисперсиите нановар може да се получи чрез определяне на способността на проникване в материалите. Степента на всмукване в субстратите може да се определи чрез тестове с карстенова тръба. Дълбочината на проникване може да се визуализира като третираните повърхности се напръскват с 1 тегл.-% разтвор на фенолфталеин в етанол (30 об.-% вода, 70 об.-% етанол), който действа като рН-чувствителен индикатор. Разтворът е безцветен в диапазона на рН между 0 и 8.2, но става лилав при по-високи стойности. Възможно е също така материалът (например призма от хоросан) да се третира предварително с разтвор на фенолфталеин и след това да се проследи капилярното повдигане чрез промяната в цвета, причинена от миграцията на наночастиците на калциевия хидроксид (виж Фигура 5). Ако лилавият цвят изчезне, карбонизацията е завършена и всички частици на калциевия хидроксид ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) са превърнати в калциев карбонат ( $\text{CaCO}_3$ ).



Фигура 5: Фенолфталеин, индикиращ дифузията на CaloSIL<sup>®</sup> E25 в проба от пореста мазилка.

Винаги е важно да се обработват само повърхности, които могат да абсорбират нанозола. Дисперсиите нановар не могат да дифундират през плътни кори като гипсови слоеве, биологичен растеж или прах. Дезинтегрираните слоеве под плътните кори могат да бъдат консолидирани, когато дисперсиите нановар се въвеждат в тези зони през пробити микроотвори. Проникването е невъзможно, когато средата е мокра и наситена с вода, особено в случаи на укрепване на нископорьозните субстрати. Освен естествено изсушаване, бързо отстраняване на водата се подпомага от предварителната обработка на субстрата с алкохол. Нановарови дисперсии могат да се прилагат след изпаряване на сместа вода-етанол. Придвижването на нановарта е възможно само под действието на капилярни сили в малки кухини, пролуки и пукнатини. За да се гарантира дълбоко проникване, винаги е необходимо да се предотврати бързото блокиране на пътищата на потока. Въпреки че частиците са малки, близо до повърхността е възможно блокиране, особено когато трябва да се обработват относително плътни материали. В повечето случаи се образуват зони, подобни на филтърна утайка, като по този начин се предотвратява всяко по-нататъшно транспортиране на нанозолите в по-дълбоки зони.

Предвид това, винаги е препоръчително да започвате всички обработки с ниски концентрации на нанозоли, например само 5 g/L. Те могат да бъдат получени чрез разреждане, например на CaloSiL® E25 в етанол или изопропанол. При последващата стъпка могат да се използват материали с по-висока концентрация. В повечето случаи многократните обработки с разредени нановарови дисперсии са довели до по-добър ефект на консолидация в сравнение с единичните обработки с по-високи концентрации на сол. Всички продукти на CaloSiL® могат да бъдат смесвани помежду им без ограничения. Винаги трябва да се избягва пренасищане на субстрата. Всяко излишно количество нановар трябва да бъде отстранено незабавно. Един основен проблем в много от приложенията е образуването на бяла пелена след нанасяне на нановаровите дисперсии. Това означава, че въпреки че е постигнато добро проникване, третираните материали се характеризират с появата на бяла пелена след изсъхване.

**Основно правило:** Винаги е по-добре да се ползва продукт с по-ниска концентрация няколко пъти, вместо продукт с висока концентрация само веднъж.

Винаги е полезно да подготвите тестови зони или тестови проби. Също така трябва да се помни, че синтетичните тестови проби не са абсолютно идентични с естествения изветрял камък, но, разбира се, са полезни, за да получите основна представа за общото поведение на продукта. Ако е възможно, винаги е по-добре за тестване да използвате оригинални мостри.

## Защо се образува бяло замъгляване (пелена) и как може да се предотврати?

Образуването на бяло замъгляване (пелена) след третирането с CaloSiL® е най-често задаваният въпрос. Фигура 6 показва засегнатата област.

Какви са възможните причини за това явление?

- Непълно проникване на нановаровата дисперсия поради плътна повърхност.
- Приложената концентрация е твърде висока.
- По време на изпаряването на алкохола се извършва обратна миграция на частиците нановар.

Винаги трябва да се избягва пренасищане на субстрата. Всеки излишък от нановар трябва незабавно да се отстрани с гъба.

Въпреки че е постигнато добро проникване, върху третираните материали може да се образува бяло замъгляване след изсъхване. Освен предозирането, основната причина за това е обратната миграция на наночастиците към повърхността в процеса на изпаряване на алкохола. В допълнение, третирането на влажни/мокри субстрати, характеризиращи се с ниска порьозност с относително високи концентрации на дисперсии на нановар, може да причини образуването на бяла замъгляване (пелена).



За предотвратяване образуването на бяла мъгла се дават следните препоръки:

- Предварителна обработка с CaloSiL® ES.
- Дисперсиите на нановар трябва винаги да се прилагат при ниски температури (5 - 25 °C) и при условия, които водят до бавни скорости на изпаряване. Обработените повърхности трябва да бъдат защитени от дъжд и пряка слънчева светлина за поне 24 часа.
- Покриването на третираните повърхности с пластмасово фолио или мокри кърпи са благоприятен начин за предотвратяване на бързото изпаряване.

Фигура 6: Мазилка, третирана два пъти с CaloSiL® E25.

• Ако характеристиките на субстратите позволяват (радиуси на порите, капацитет на всмукване и т.н.), трябва да се добавят малки количества CaloSiL® micro или ацетон към използваната нановарова дисперсия.<sup>1</sup>

• Допълнителна обработка с:

- Вода (внимателно пръскане за овлажняване)
- Етанол
- Смеси етанол-вода
- 0,5 тегл.-% хидроксилпропил целулоза в смеси етанол/вода (1 : 1 по обем)<sup>1</sup>

Следващата обработка с вода трябва да се обсъжда от различни гледни точки:

• След добавяне на вода, всички нановарови дисперсии образуват  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  агломерати със значително по-големи частици, отколкото в оригиналния продукт. Това ограничава тяхното проникване в тесни структури. От друга страна, когато се извършва коагулация в порестото пространство, се предотвратява без последствие обратната миграция.

• Капилярното проникване на водата е много по-изразено от това на алкохолите. Ако капилярно-активна система се третира с нановарови дисперсии, последвано от вода, водата принуждава (избутва) дисперсията нановар да навлиза по-дълбоко в субстрата.

• Ако система с тесни капилари след обработка с нановар се третира с твърде много вода, на повърхността бързо се образуват гелообразни слоеве от калциев хидроксид. Това е възможно да засилено процеса на образуване на бяло замъгляване (пелена).

В заключение, внимателното последващо третиране с малки обеми вода (или смеси вода/етанол) значително намалява образуването на бяла мъгла.

<sup>1</sup> "Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials results from EU-STONECORE project", A. Dahne, C. Herm; Heritage Science, 2013, 1:11.

## Какви са ползите от комбиниране на CaloSiL® и естери на силициевата киселина?

Естерите на силициева киселина (SAE), особено тетраетил ортосиликатът (TEOS), са намерили широко приложение в консервационните интервенции за през последните десетилетия. Ефектът на консолидация се осъществява от силикатни гелове, които се образуват по време на хидролизата на TEOS. Основните недостатъци на SAE са:

- Използването им е необратимо, което означава, че консервационните обработки не могат да бъдат отстранени в бъдеще.
- SAE не са в състояние да преодоляват големи пространства, което ги прави неподходящи като консолиданти за разпукващи се и лющещи се камъни.
- Проблеми възникват, когато постоянните хидрофобни свойства остават след нанасянето, особено когато относителната влажност и съдържанието на влага в материала са твърде ниски или твърде високи поради сорбция.
- Трудно е да се прилагат консолиданти на базата на SAE върху обекти, които имат висока концентрация на соли и/или са засегнати от влага.
- Консолидирането на карбонатни материали е трудно.

По принцип има две възможности за комбинация на нановар и SAE:

- Приготвяне на хомогенни смеси от нановарови дисперсии и SAE.
- Последователно приложение на нановарови дисперсии и SAE.

Комбинацията от двата консолиданта има следните предимства:

- Алкалният характер на нановарта предизвиква засилено образуване на гел поради наличието на хидроксидни йони. Колкото по-високо е съдържанието на нановар, толкова по-бързо се получава желиране и толкова по-висока е механичната стабилност на образуваните гелове.
- Нановарта съдържа малки количества вода в резултат на начина на синтеза му. Поради наличието на излишък от етанол, изопропанол или n-пропанол, смесването с TEOS е възможно във всяко съотношение. Водата също така ускорява хидролизата на TEOS. Към смесите нановар -TEOS може да се добави допълнително вода, за да се поддържа съотношението на смесване и времето за реакция, ако е необходимо.

Ако се използват хомогенни смеси, обикновено се получават слаби гелове. Времето за желиране намалява с увеличаване на количеството на дисперсията нановар. Такива смеси трябва да се прилагат преди началото на всяка значителна реакция на хидролиза и кондензация. В противен случай няма да се постигне никакво или само изключително ограничено проникване. Задълбочените изследвания показват, че най-високите механични свойства се получават при последователна обработка. Важното е третирането с нановарови дисперсии да се извърши в първата стъпка. Допълнителната обработка на области, които са били третирани първо със SAE, няма положителен ефект. Дисперсиите нановар не могат да проникнат в третирани зони. Те също така не са в състояние да превърнат повърхности, които имат хидрофобни свойства, в такива с хидрофилни свойства след прилагане на SAE.



За успешно прилагане на нановарови дисперсии и SAE, се дават следните препоръки:

- Първата стъпка е основата да се насити с CaloSiL®. В зависимост от поведението на всмукване и общите условия са възможни единствена или многократни обработки. В последния случай вторият и всички следващи стъпки на третиране могат да бъдат реализирани след изпаряване на алкохола в нановаровата дисперсия. В повечето случаи обаче, достатъчна е еднократна предварителна обработка с дисперсия на нановар. Стандартният продукт е CaloSiL® E25, като дисперсии с по-ниско съдържание на нановар също могат да доведат до благоприятен резултат.
- SAE третирането трябва да се извърши 24 часа след последното нанасяне на дисперсията нановар. Може да се каже, че както по-ранните, така и по-късните приложения са свързани с по-ниска крайна якост на третирания материал.

### Основно правило:

1. Прилагане на CaloSiL® E5 - E25; 24 часа изчакване; 2. Прилагане на SAE

Дисперсиите нановар образуват слой от фини частици калциев хидроксид върху третираните повърхности. Те могат да действат като котва за SAE. Това прави възможно обработването на материали, които обикновено са трудни за укрепване със SAE, главно варовити материали. И накрая, алкалния характер на дисперсиите нановар води до ускорена хидролиза на SAE и хидрофилните повърхности се получават много по-бързо, отколкото при самостоятелно третиране със SAE.

## Има ли някакви инструкции за безопасност, които трябва да бъдат спазвани?

Всички продукти на CaloSiL® са силно запалими и алкални. Образуват се силно запалими аерозоли, които не трябва да се вдишват, особено ако продуктите се нанасят чрез пръскане. Избягвайте всички източници на запалване. Препоръчва се носенето на предпазни ръкавици и предпазни очила, заедно с подходящо облекло. Осигурете подходяща вентилация! Моля, обърнете внимание на информационните листове за безопасност. Всички продукти са стабилни най-малко шест месеца. Не се препоръчва да се съхранява по-дълго от 12 месеца. Ако фините частици калциев хидроксид са се утаили, те могат да бъдат разпръснати отново чрез разклащане на затворената бутилка. Приложимостта няма да бъде засегната.

Потенциално вредните за здравето ефекти на наночастиците в момента са изключително спорен въпрос. Трябва да се подчертае, че потенциалният риск обикновено се отнася за частици по-малки от 10 nm. Всички продукти на CaloSiL® имат размери на частиците над 50 nm. Наскоро беше публикувано цялостно проучване по тази тема. Може да се потвърди, че дисперсиите нановар нямат каквато и да е цитотоксичност. <sup>2</sup>

<sup>2</sup> „Cytotoxicity and antibacterial activity of a new generation of nanoparticle-based consolidants for restoration and contribution to the safe-by-design implementation “, Tedesco, E. and Micetic, I. and Ciappellano, G.

S. and Micheletti, C. and Venturini, M. and Benetti, F., Toxicology in Vitro, 29, 1736-1744.

При заявки за поръчка ще бъдете консултирани от местния дистрибутор - Лийф Група ЕООД, който с удоволствие ще отговори на всякакви въпроси относно продуктите на IBZ-Salzchemie GmbH & Co. KG.

**Лийф Група ЕООД**  
гр. София, ул. Източна тангента 84  
тел.: 02 9623516 или 0888 930 293



**CaLoSiL<sup>®</sup>**

Консолидиране на камък,  
мазилка и хоросан