FORUM / 2021 / ROČ. XI / Č. 1

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2021 / Vol. XI / No. 1
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2021
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

ČIŠTĚNÍ KNIHOVNÍCH MATERIÁLŮ POMOCÍ PULZNÍHO INFRAČERVENÉHO TEA CO_2 LASERU

Ludmila Mašková[1] • Věra Jandová[1] • Petra Vávrová[2] • Magda Součková[2] Jitka Neoralová[2] • Dana Novotná[2] • Radek Fajgar[1] • Jiří Smolík[1] Tereza Křížová[2] • Kateřina Kocová[2] • Lucie Ondráčková[1] Irena Benešová Ševčíková[1]

1 Ústav chemických procesů AV ČR
2 Národní knihovna ČR

RNDr. Ludmila Mašková, Ph.D., se zabývá kvalitou ovzduší ve vnitřním prostředí, zejména charakteristikou prachových částic, jejich vlivem na knihovní a archivní materiály a možnostmi jejich odstranění. (maskova@icpf.cas.cz)

Cílem této studie bylo zjistit, zda je pulzní infračervený (IČ) TEA CO_2 laser (vlnová délka 10,6 µm) vhodným nástrojem pro čištění různých typů knihovních materiálů (kolagenní materiál, papír a textil). Základním požadavkem bylo odstranění povrchového znečištění bez poškození ošetřovaného materiálu. Byla stanovena prahová intenzita, při které začíná ablace nečistot z povrchu a prahová intenzita, při které již začíná degradace materiálu. Následně byly parametry čištění pomocí pulzního IČ TEA CO_2 laseru porovnány se čtyřmi běžně užívanými metodami mechanického čištění. Výsledky ukázaly, že za vybraných podmínek použití vykazuje čištění pomocí pulzního IČ TEA CO_2 laseru dobré výsledky a má potenciál stát se alternativou k tradičním postupům.
Klíčová slova: pulzní infračervený TEA CO_2 laser, čištění knihovních materiálů, ablace nečistot

CLEANING OF LIBRARY MATERIALS USING PULSED INFRARED TEA CO_2 LASER

The aim of this study was to determine whether the pulsed infrared (IR) TEA CO_2 laser (wavelength 10.6 µm) is a suitable instrument for cleaning various types of library materials (collagen material, paper and textiles). The basic requirement was to remove surface contamination while avoiding material degradation. The threshold intensity at which ablation of impurities from the surface begins and the threshold intensity at which material degradation begins were determined. Subsequently, the parameters of cleaning while using the pulsed IR TEA CO_2 laser were compared with four commonly used mechanical cleaning methods. The results revealed that under selected conditions of use, cleaning with the pulsed IR TEA CO_2 laser shows good results and has a potential to become an alternative to traditional methods.
Keywords: pulsed infrared TEA CO_2 laser, cleaning of library materials, ablation of impurities

Čištění povrchu archiválií a knih patří mezi základní konzervátorské zásahy. Důvodem je zejména přiblížení se původnímu vzhledu a zastavení degradačních procesů vlivem přítomných nečistot. Nečistoty bývají nejrůznějšího původu, jejich nejčastější podstatnou složku však tvoří prach [Široký a kol., 2002]. Prachové částice dělíme podle jejich velikosti na hrubé ($d > 1$ µm) a jemné ($d < 1$ µm). Hrubé částice jsou deponovány sedimentací na horizontální povrchy orientované nahoru, zatímco jemné částice se usazují na všechny dostupné povrchy difuzí [Nazaroff, 2004; Mašková – Smolík, 2013]. Hrubé částice obvykle pokrývají velkou část vnějšího povrchu knihy [Lloyd a kol., 2002] a jejich hlavním zdrojem je aktivita návštěvníků a zaměstnanců [Brimblecombe, 1990; Mašková a kol., 2016]. Jemné částice vzhledem ke své velikosti mohou pronikat i mezi listy knih [Smolík a kol., 2013] a jejich dominantním zdrojem je průnik z venkovního ovzduší [Graubové a kol., 2013; Mašková a kol., 2015; 2020].

Prachové částice v závislosti na své velikosti a chemickém složení mohou způsobovat především zašpinění a ztmavnutí povrchů [Brimblecombe a Grossi, 2004]. Hrubé částice bývají abrazivní [Nazaroff, 2004], zatímco jemné částice bývají příčinou chemické degradace a navlhání [Hatchfield, 2002]. Deponovaný prach rovněž zvyšuje riziko mikrobiologické kontaminace materiálu [Pangallo a kol., 2007].

Čištění knih a jejich následné ukládání v bezprašném prostředí je základem preventivní péče. Odstraňování depozitů, které ulpěly na povrchu objektu, se nazývá suché, mechanické nebo také povrchové čištění. Suché čištění lze použít jako samostatnou metodu nebo jako první krok před mokrým procesem čištění [Ďurovič a kol., 2002]. Výsledky certifikované metodiky, která detailně porovnávala 15 běžně užívaných způsobů suchého čištění, však odhalily jejich problematičnost [Benešová – Mašková, 2015]. Největší slabinou se ukázalo: (a) nedostatečné odstranění především jemných částic, (b) poškození ošetřovaného povrchu nebo (c) zanechání reziduí čistících materiálů a s tím spojené riziko degradace [Pearlstein a kol., 1982]. Vzhledem k těmto nedostatkům je proto užitečné zkoumat i jiné metody čištění.

Metoda suchého čištění pomocí laseru představuje alternativu k tradičně používaným postupům. Pulz laserového paprsku je nasměrován na ošetřovaný povrch. Buzení pulzem vede k rychlé tepelné expanzi, vysokofrekvenční akceleraci a šíření vln. Tím dochází ke generování setrvačné síly, jejíž působení může uvolnit deponované nečistoty. Tento proces nastává, pokud setrvačná síla přesáhne celkovou adhezní sílu skládající se především z van der Waalsovy, elektrostatické a kapilární síly [Peri a kol., 2011]. Výhodou laserového čištění je vysoká citlivost zásahu, která není dosažitelná konvenčními technikami. To je dáno zejména přesnými parametry laserového záření (vlnová délka, výkon) a úrovní zásahu, kterou lze citlivě regulovat v širokém rozsahu podmínek (délka trvání pulzu, stupeň opakování, plocha paprsku) [Kautek a kol., 2001; Koss, 2015].

Nejčastější typy laserů používané v oblasti kulturního dědictví se dají rozdělit na pevnolátkové a plynové. Výzkum čištění knihovních a archivních materiálů byl v posledních letech soustředěn především

na použití pevnolátkového Nd:YAG laseru laděného obvykle v infračervené (IČ) nebo zelené oblasti (s vlnovou délkou 1 064 nm a 532 nm). Tento typ ošetření vykazoval dobré výsledky v rámci mnoha studií [Caverill a kol., 1996; Sportuna a kol., 2000; Ochocinska, 2003; Kennedy a kol., 2004; Kautek – Pentzien, 2005; Arif – Kautek, 2013; Elnaggar a kol., 2016; Benžová, 2017]. Další studie se zabývaly čištěním knihovních materiálů s pomocí plynových ultrafialových (UV) laserů. Získané výsledky však nebyly vždy uspokojivé, především z důvodu degradace ošetřovaného materiálu [Kautek a kol., 1998; 2003; Kautek a Pantzien, 2005; Scholten, 2005]. Další alternativou je použití plynového laseru pracujícího v IČ oblasti. V průmyslu je nejvíce využívaným zástupcem této skupiny IČ TEA CO_2 laser pracující s vlnovou délkou okolo 10 µm. Předchozí studie naznačila dobré výsledky při použití tohoto laseru k čištění papíru [Zekou a kol., 2011]. Cílem předkládané studie bylo zjistit, zda je pulzní IČ TEA CO_2 laser vhodným nástrojem pro čištění různých typů knihovních materiálů, definovat podmínky jeho použití a porovnat výsledky čištění s běžně používanými metodami mechanického čištění.

METODIKA

Příprava vzorků

K ověření vhodnosti metody byly připraveny vzorky jednotlivých materiálů o rozměru 4 x 4 cm (Tab. 1). Vybrané vzorky byly následně znečištěny třemi druhy prachových částic: i) prach Ashrae (Test Dust #1, Particle Technology Ltd), ii) slonovinová čerň pravá 12000 (Kremer Pigmente GmbH & Co.) a iii) knihovní prach depozitářů Národní knihovny ČR, odebraný při čistění knih pomocí vysavače. Prach byl nanášen pomocí pryžového válečku vždy ve dvou vrstvách, aby bylo dosaženo rovnoměrného pokrytí povrchu vzorků. Ke každé sérii materiálů bylo provedeno srovnávací měření slepých vzorků bez naneseného prachu.

Tab. 1 Seznam zástupců jednotlivých skupin materiálů / List of representatives of individual groups of materials

Skupina materiálů	Zástupce	Poznámka
Kolagenní materiál	useň kozina	Dytec, třísločiněná useň, teplota smrštění 70 °C
	useň teletina	Dytec, třísločiněná useň, teplota smrštění 80 °C
	pergamen kozina	Dytec, teplota smrštění 49 °C
	pergamen teletina	Dytec, teplota smrštění 55 °C
Papír	dřevitý papír	Holmen Book Cream 2.0, gramáž 70 g/m², bělost 73,5 %, tloušťka 136 µm [Holmen, 2021]
	ruční papír	Velké Losiny / Olšanské papírny, III. jakost, len, grafický ruční kartón, gramáž 200 g/m², odstín slonová kost [Ruční papírna Velké Losiny, 2021]
	balicí papír	starší typ balicího papíru, gramáž 90 g/m²
	filtrační papír	Whatman Grade 1, 98% α-celulóza, gramáž 87 g/m², tloušťka 180 µm [Thermo Fisher Scientific, 2021]
Textil	plátno podlepené papírem	Coloret hnědý / Natural, Platex, 100% bavlna, podlepeno papírem, gramáž 180 g/m² [Platex, 2021]
	plátno zatírané škrobem	Classics, Platex, tzv. anglické, zatřené škrobovou barvenou pastou z obou stran, knihařské plátno, 100% bavlna, gramáž min 130 g/m² [Platex, 2021]
	plátno viskózové	Imperial, Platex, viskózové plátno, z rubu škrobová apretura, barvená tkanina, gramáž cca 195 g/m² [Platex, 2021]
	plátno s akrylovým zátěrem	Mondial bílá, Platex, pevné plátno typu buckram, 100% bavlněná tkanina s akrylátovým zátěrem na lícové straně, rub se zátěrem na bázi škrobu, gramáž cca 250 g/m² [Platex, 2021]
	režné plátno	Rexa/ Natural, Platex, lícová strana ponechána v přírodním stavu, 100% bavlna, gramáž cca 190 g/m² [Platex, 2021]

Čištění

Čištění bylo provedeno pulzním IČ TEA CO_2 laserem (model 1300 M, Plovdiv University) o energii jednoho pulzu 1,7 J a frekvencí 1 Hz. Laser byl nastaven na linii P20 přechodu $00^01–10^00$ s odpovídající vlnovou délkou 944,2 cm^{-1}. V průběhu čištění byl uvolněný materiál odsáván pomocí vzduchotechniky s ústím nad ošetřovaným objektem.

Hodnocení

Bezpečnost čištění, tedy míra změny vlastností vzorku způsobená ozářením, byla hodnocena mikroskopicky a pomocí analýzy mechanických (pevnost v tahu, tažnost a odolnost v přehýbání), chemických (pH studeného vodného výluhu) a optických (parametry barvového prostoru CIELab) vlastností materiálů. Změna optických vlastností byla zároveň použita k hodnocení účinnosti čištění.

K vyhodnocení vlivu čištění na možné poškození povrchu materiálu byla použita elektronová mikroskopie (SEM, Tescan Indusem, urychlovací napětí 5–30 kV) a 3D optická mikroskopie (Hirox RH 2000).

Možná změna mechanických vlastností byla hodnocena u vzorků kolagenních materiálů a papíru. U kolagenních materiálů byla měřena pevnost v tahu a tažnost. Bylo připraveno sedm vzorků odebraných ve dvou směrech – rovnoběžně se hřbetem usně a kolmo ke hřbetu usně. Měření proběhlo na univerzálním zkušebním stroji UTS podle normy [ISO 3376, 2020] po klimatizaci vzorků po dobu 24 hodin při 23 °C a 50% relativní vlhkosti vzduchu. U papíru byla testována schopnost snášet opakované přehýbání při současném namáhání tahem. Vzorky byly připraveny po 10 kusech v podélném a příčném směru a dle normy [ISO 187, 1990] byly kondicionovány v klimatizační komoře při teplotě 23 ±1 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ±2 %. Test byl proveden na testovacím přístroji dle Schoppera – Frank 13505 (upínací síla 9,81 N).

Dále byl pro papír testován možný vliv ošetření na změnu chemických vlastností vzorku, tedy na změnu pH vodného výluhu. Postup byl proveden dle norem [ISO 6588-1, 2020; ISO 638, 2008]. Pro měření byly použity vzorky po testování mechanických vlastností. Pro měření byl použit pH metr Orion Star A214 s výluhovou elektrodou Thermo Orion Ross Sureflow 8172 BNWP.

K hodnocení změny optických vlastností byl použit barevný prostor CIELab, který se skládá z pravoúhlého souřadnicového systému tvořeného třemi osami. Vertikální nepestrá osa vymezuje stupnici jasu mezi černou a bílou barvou (L^*). Dvě horizontální chromatické osy, které jsou vůči sobě kolmé, procházejí mezi barvami zelenou a červenou (a^*) a modrou a žlutou (b^*). Hodnoty těchto parametrů přesně vymezují místo odpovídající barvě v barevném prostoru. Měření bylo provedeno pomocí spektrofotometru Minolta CM-508d s měřicí clonou o velikosti 3 mm v režimu SCE (Specular Component Exclude).

Barevnost jednotlivých vzorků byla měřena pro každý vzorek vždy na čtyřech totožných místech, aby byly co nejvíce eliminovány chyby vzniklé vlivem heterogenity materiálu. Na základě rozdílu hodnot naměřených po aplikaci prachu a po čištění označených jako Δa^*, Δb^* a ΔL^* byla následně vypočtena celková změna barevnosti ΔE:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})} \qquad (1)$$

Vzhledem k uhlíkaté povaze aplikovaného prachu byla ve většině případů změna na osách a^* a b^* zanedbatelná, přičemž určujícím kritériem byla změna na ose L^*. Změna barevnosti η (%) byla odvozena podle [Arif – Kautek, 2015]:

$$\eta \approx \frac{\Delta L_p - \Delta L_c}{\Delta L_p} 100 \qquad (2)$$

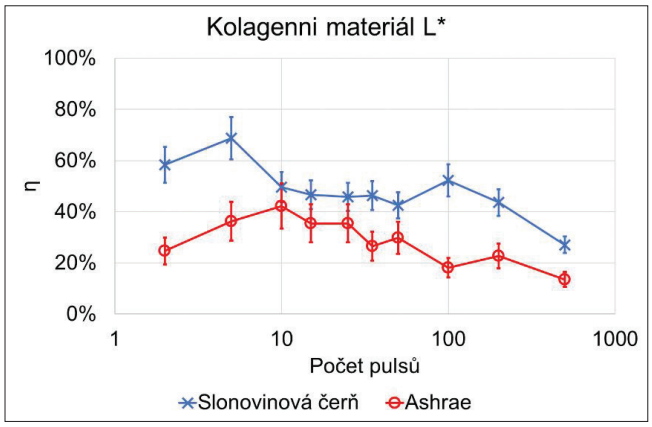
ΔL_p je hodnota na ose L^* naměřená po nanesení prachu ve srovnání s čistým vzorkem a ΔL_c je hodnota naměřená po vyčištění ve srovnání s původním stavem před čištěním.

VÝSLEDKY A DISKUZE

V prvé fázi byl sledován vliv laserového záření na degradaci čistých materiálů. Nejprve bylo vybráno 4–5 typických zástupců pro každou ze skupin zkoumaných knihovních materiálů (viz Tab. 1). Tyto čisté vzorky byly ozařovány dvěma hustotami energie: 0,91 J/cm^2 (přímé ozáření) a 3,18 J/cm^2 (fokusované ozáření: optická čočka ZnSe, fokusační délka 30 cm) s energií laserového paprsku 1,74 ±0,06 J/puls. Výsledky ukázaly, že především při vyšší hustotě energie docházelo u některých materiálů k částečné destrukci [Smolík a kol., 2018; 2019]. Za účelem stanovit bezpečnou horní mez intenzity ozáření pro danou skupinu materiálů, byl vybrán vždy nejsenzitivnější zástupce, který vykazoval po ošetření nejvyšší úroveň degradace. Pro kolagenní materiály to byla třísločiněná useň teletina, pro papír dřevitý papír Holmen Book Cream 2.0 a pro textil bavlněné plátno podlepené papírem Coloret hědý / Natural. V rámci dalších testů byly použity tyto vzorky jako reprezentanti pro dané skupiny materiálů.

Intenzita ozáření

V rámci vyhodnocování výsledků byla sledována účinnost odstranění prachu a zároveň bezpečnost dané metody. Bylo hledáno rozmezí intenzity čištění použitelné pro různé typy materiálů, které se označuje jako „cleaning window". To se nachází v rozmezí prahové intenzity ozáření, při které začíná ablace nečistot z povrchu a prahové intenzity ozáření, při které již začíná degradace [Arif – Kautek, 2015]. Na základě prvotních výsledků bylo pracováno s nejnižším výkonem pulzního IČ TEA laseru bez použití optické čočky (fokusovaného laserového paprsku) s hustotou energie 0,65–0,70 J/cm^2. Vhodná intenzita čištění byla zjišťována ozařováním postupně více pulzy. Byl zvolen počet pulzů: 2, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 100, 200 a 500 [Smolík a kol., 2019; 2020].



Obr. 1 *Barevná změna na ose L* v závislosti na počtu pulzů pro kolagenní materiál / Colour change on the L* axis depending on the number of pulses for the collagen material*

Kolagenní materiál

Účinnost vyčištění byla hodnocena pomocí barevné změny, která byla pro všechny typy materiálu výrazná především pro vzorky znečištěné pomocí prachu Ashrae a slonovinové černi, které na vzorcích ulpívaly snadněji než knihovní prach. V případě knihovního prachu se změna pohybovala na hraně detekčního limitu a vzorky sloužily především k posouzení bezpečnosti ošetření lehce zašpiněného materiálu.

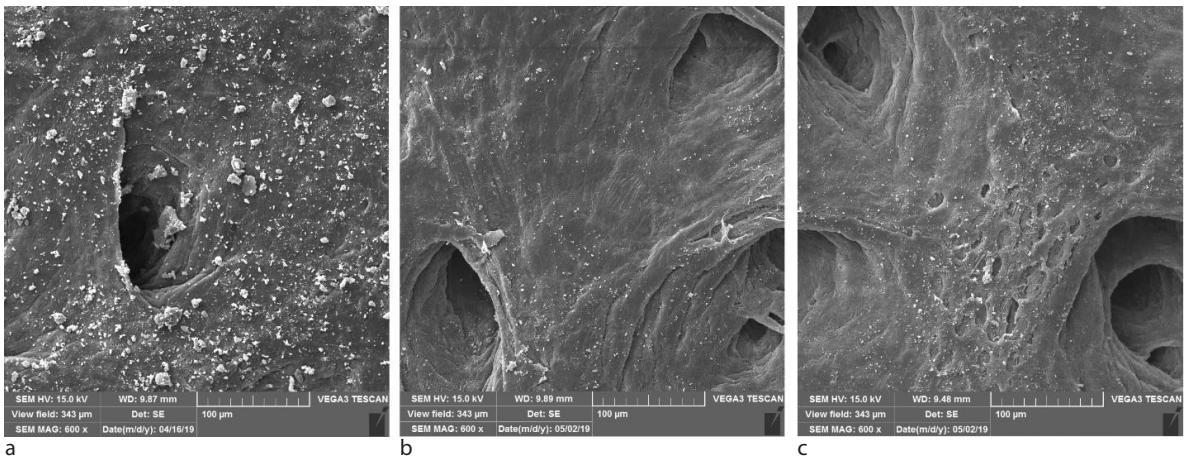
U vzorků znečištěných pomocí prachu Ashrae a slonovinové černi byly po čištění laserem zaznamenány významné změny jen na ose *L** (Obr. 1). Změny na osách *a** a *b** se pohybovaly na hraně detekčního limitu. Z průběhu křivky je zřejmé, že z počátku s počtem pulzů úroveň barevné změny rostla, maxima dosáhla okolo ošetření 5 až 10 pulzy. Následně, s přibývajícím počtem pulzů, vzorek opět tmavnul. Příčinou tohoto tmavnutí by mohlo být spálení materiálu.

Na všech sériích vzorků bylo možné pomocí skenovacího mikroskopu (SEM) pozorovat degradaci povrchu na základě počtu pulzů laseru. U znečištěných vzorků k poškození začalo docházet vždy již u 35 pulzů a na snímcích bylo patrné praskání až odlupování vrchní vrstvy usně. Od 200 pulzů byla degradace povrchu pozorovatelná i na čistých vzorcích. Z toho je patrné, že tmavé částice mají vliv na poškození. Při 500 pulzech docházelo místy k poškození do hloubky. Zároveň bylo při ozáření pomocí 5 pulzů zřejmé snížení pokrytí částicemi prachu (Obr. 2). Jako vhodná intenzita ošetření se proto jeví ozáření 5 až 10 pulzy.

Následně byl testován možný negativní vliv na mechanické vlastnosti (pevnost v tahu a tažnost) vzorků ošetřených pomocí 10 pulzů. Tyto experimenty neprokázaly účinek čištění na změnu vlastností materiálu, a proto byla vybraná intenzita použita v dalších testech.

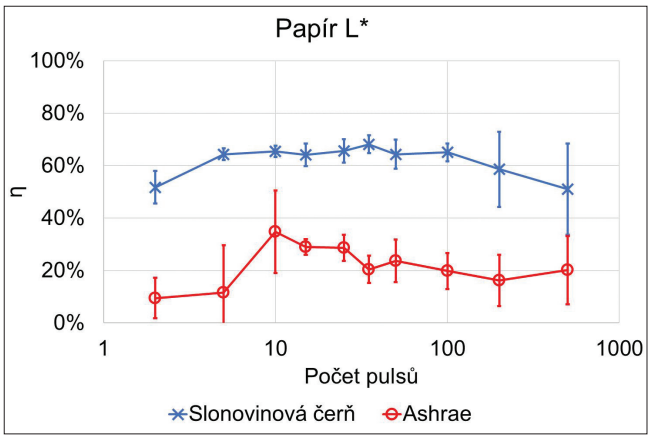
Papír

U papíru byl zaznamenán obdobný průběh změny barevnosti na ose *L** s přibývajícím počtem pulzů jako u kolagenního materiálu (Obr. 3). Pro Ashrae bylo zaznamenáno maximum barevné změny při ozáření 10 pulzy. U vzorků znečištěných slonovinovou černí se maximum pohybovalo v rozmezí od 5 do 100 pulzů. Změna na ose *a** byla opět pod hranicí detekce, nicméně podstatná změna byla zaznamenána na ose *b**. Z výsledků je patrné, že papír žloutl se vzrůstajícím počtem pulzů (Obr. 4). Obdobný vliv na žloutnutí papíru byl pozorován nejen při čištění lasery pracujícími v IČ nebo UV spektru [Kolar a kol., 2000; Strlic a kol., 2003; Pentzien a kol., 2010; Forster a kol., 2011], ale i ve viditelné oblasti [Kaminska a kol., 2004; Rudolph a kol., 2004; Arif – Kautek, 2015]. V případě znečištění slonovinovou černí, kdy byla značná část naneseného prachu odstraněna, se žloutnutí projevilo již od ozáření 15 pulzy. Tyto výsledky odpovídají SEM analýzám, kdy se na vláknech znečištěných vzorků objevovaly dírky nepravidelného tvaru rovněž již od ošetření 15 pulzy a s rostoucím počtem pulzů se úroveň degradace zvětšovala. V případě čistých vzorků bylo poškození pozorováno až od intenzity 200 pulzů. Zároveň je na snímcích SEM patrné snížení počtu částic při ošetření 5 až 10 pulzy (Obr. 5). Z tohoto důvodu se jako vhodná intenzita pro použití v dalších testech ukázalo ošetření pomocí 10 pulzů.

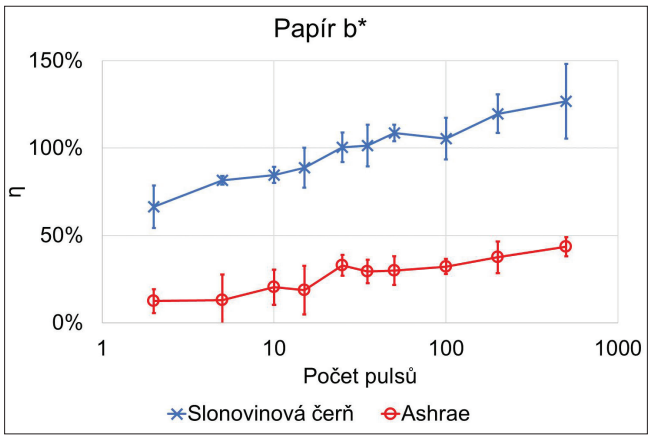


a b c

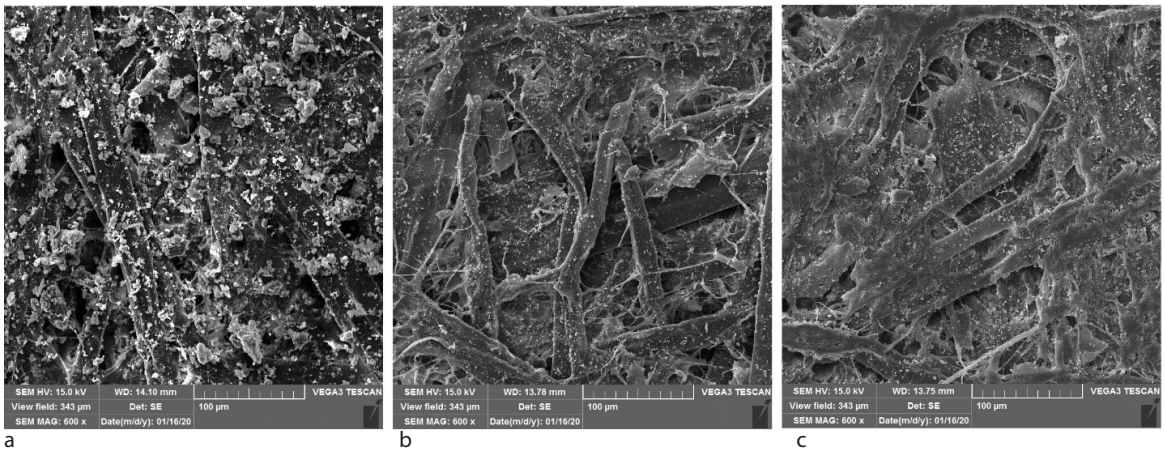
Obr. 2 *Useň teletina znečištěná slonovinovou černí a) před ozářením, b) po ozáření 5 pulzy a c) po ozáření 200 pulzy / Veal skin contaminated with ivory black (a) before irradiation, (b) after laser irradiation with 5 pulses and (c) after laser irradiation with 200 pulses*



Obr. 3 *Barevná zněna na ose L* v závislosti na počtu pulzů pro papír / Colour change on the L* axis depending on the number of pulses for paper*



Obr. 4 *Barevná změna na ose b* v závislosti na počtu pulzů pro papír / Colour change on the b* axis depending on the number of pulses for paper*



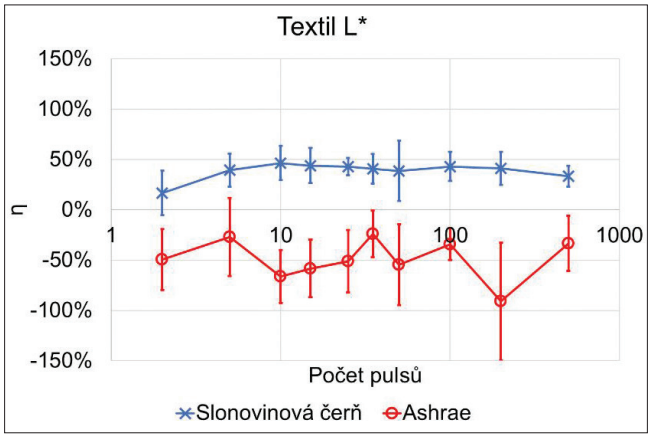
Obr. 5 *Dřevitý papír znečištěný slonovinovou černí a) před ozářením, b) po ozáření 10 pulzy a c) po ozáření 200 pulzy / Ligneous paper contaminated with ivory black (a) before laser irradiation, (b) after laser irradiation with 10 pulses and (c) after laser irradiation with 200 pulses*

Následně byly testovány možné změny mechanických (odolnost v přehýbání a namáhání tahem) a chemických (změnu pH vodného výluhu) vlastností papíru pro vzorky ošetřené 10 pulzy. Tyto testy neprokázaly negativní účinek čištění na změnu vlastností papíru.

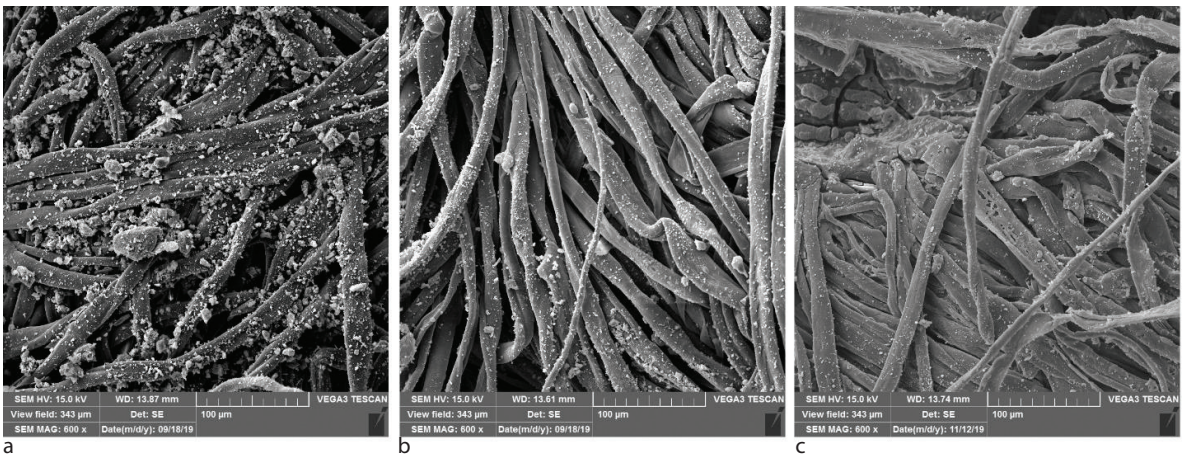
Textil

Prach Ashrae se na vláknech textilu zachytil v klastrech. Následně byl laserovým paprskem fragmentován na menší částice, které se rozptýlily a zachytily zpět na jeho členitém povrchu. Z tohoto důvodu došlo patrně ke ztmavnutí ošetřeného materiálu při všech dávkách ozáření. V případě snadněji dispergovatelné slonovinové černi byl průběh účinnosti čištění s dávkou ozáření obdobný jako u předchozích materiálů s maximem při 10 pulzech (Obr. 6). Na osách *a** a *b** byla změna barevnosti zanedbatelná.

Na snímcích pořízených pomocí SEM byl viditelný úbytek částic po ozáření laseru. Avšak vzhledem k nepříznivým výsledkům v případě prachu Ashrae se jeví použití této metody pro textil jako problematické. Analýza SEM ukázala poškození ve formě propálených otvorů ve vláknech již od ozáření 10 pulzy pro znečištěné (Obr. 7) a při 25 pulzech pro čisté vzorky. Z těchto důvodů nelze čištění textilu pulzním IČ TEA CO_2 laserem doporučit v restaurátorské praxi.



Obr. 6 *Barevná zněna na ose L* v závislosti na počtu pulzů pro textil Colour change on the L* axis depending on the number of pulses for textile*



a b c

Obr. 7 *Textil Coloret znečištěný slonovinovou černí a) před ozářením, b) po ozáření 10 pulzy a c) po ozáření 200 pulzy / Coloret textile contaminated with ivory black (a) before laser irradiation, (b) after laser irradiation with 10 pulses and (c) after laser irradiation with 200 pulses*

Srovnání s mechanickým čištěním

Parametry účinnosti a bezpečnosti čištění pulzním IČ TEA CO_2 laserem byly porovnány se čtyřmi metodami mechanického čištění, které byly doporučeny jako nejvhodnější v rámci certifikované metodiky [Benešová – Mašková, 2015]. Tato metodika používala jako kritéria účinnosti čištění celkovou změnu barevnosti a gravimetrickou analýzu. Bezpečnost zásahu byla klasifikována pomocí změny aritmetické střední výšky drsnosti a optické mikroskopie. Nicméně závěry metodiky byly koncipovány pouze pro papírové podložky a možná rezidua čisticích materiálů nebyla hodnocena.

Vybranými srovnávacími metodami bylo ošetření pomocí speciálních materiálů, kterými byly: 1) pružný blok na bázi pryže (Wallmaster, Ceiba), 2) pružný blok na bázi butadien-styrenového kaučuku (Wishab, DOG Deutsche Oelfabrik), 3) plastický blok na bázi pryže (Groom Stick Book Cleaner, Picreator Enterprises) a 4) pevný blok na bázi pryže (Faber-Castell 7082-20). Pomocí těchto metod byly ošetřeny paralelní sady vzorků. Pro přehlednost bylo použito hodnocení výsledků odvozeno podle srovnávané metodiky (Tab. 2). Nicméně v rámci současné studie byla navíc zahrnuta analýza SEM, pomocí které bylo možné detailněji zhodnotit možná mikroskopická poškození a dále odhalit případná rezidua čisticích materiálů.

Tab. 2 *Kritéria hodnocení vhodností metod čištění / Criteria for evaluating the suitability of cleaning methods*

Kritérium	Metoda hodnocení	Výsledek	Označení výsledku
Účinnost	změna optických vlastností (osa *L**)	60–100 %	vysoká
		40–60 %	dostatečná
		< 40 %	nedostatečná
Bezpečnost	mikroskopie, změna mechanických, chemických a optických (osa *b**) vlastností	beze změny	vysoká
		poškození	nízká

Výsledky pro kolagenní materiál a papír jsou uvedeny v Tab. 4 a 5. Ve srovnání s běžně používanými metodami čištění mělo ošetření pulzním IČ TEA CO_2 laserem uspokojivé výsledky. Z mechanických způsobů ošetření vykazovalo lepší úroveň vyčištění použití plastického bloku na bázi pryže pro papír a pevného bloku na bázi pryže pro kolagenní materiál. Nicméně je třeba zvážit, že při použití speciálních čisticích materiálů je možnost zanechání jejich reziduí a s tím spojené riziko následné degradace, které při použití laseru odpadá. Proto se jeví čištění pulzním IČ TEA CO_2 laserem jako vhodná alternativa k tradičním postupům.

Tab. 3 *Výsledky účinnosti a bezpečnosti čištění pro vzorky kolagenního materiálu / Results of cleaning efficiency and safety for collagen material samples*

Metoda čištění		Účinnost	Bezpečnost	Celkové hodnocení
TEA CO_2 laser	10 pulzů	dostatečná	vysoká	dostatečná
Speciální materiál	pružný blok pryž	vysoká	nízká	riziková
	pružný blok butadien-styrenový kaučuk	nedostatečná	nízká	riziková
	plastický blok pryž	dostatečná	nízká	riziková
	pevný blok pryž	vysoká	vysoká	vhodná

Tab. 4 *Výsledky účinnosti a bezpečnosti čištění pro vzorky papíru Results of cleaning efficiency and safety for paper samples*

Metoda čištění		Účinnost	Bezpečnost	Celkové hodnocení
TEA CO_2 laser	10 pulzů	dostatečná	vysoká	dostatečná
Speciální materiál	pružný blok pryž	dostatečná	vysoká	dostatečná
	pružný blok butadien-styrenový kaučuk	vysoká	nízká	riziková
	plastický blok pryž	vysoká	vysoká	vhodná
	pevný blok pryž	vysoká	nízká	riziková

ZÁVĚR

Studie ukázala, že za vybraných podmínek použití čištění pulzním IČ TEA CO_2 laserem vykazuje dobré výsledky ve srovnání s běžně používanými metodami mechanického čištění pro knihovní dokumenty na bázi kolagenního materiálu a papíru. Pro textilie a některé velmi citlivé materiály nelze tuto techniku doporučit. Tento způsob ošetření má potenciál stát se alternativou k tradičně využívaným postupům. Je však nutné ve výzkumu dále pokračovat, aby se podařilo tuto metodu převést na reálné objekty a stala se využitelnou v restaurátorské praxi. Závěrem je nutné uvést, že veškeré poznatky platí pro objekty v dobré fyzické kondici a je nutné brát v úvahu fyzický stav předmětu před samotným čištěním. Dále závisí na přítomnosti dalších látek na povrchu jako například inkoust, barevná vrstva, zlacení aj. Především materiály, které jsou jakkoliv narušené, vyžadují individuální přístup a zhodnocení vhodnosti zásahu.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci řešení projektu NAKI II DG18P02OVV048 – „Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů".

LITERATURA

- ARIF, S. – KAUTEK, W. *Laser cleaning of paper: Cleaning efficiency and irradiation dose*. Stud. Conser., 2015, vol. 20, 1, s. S97–S105.
- ARIF, S. – KAUTEK, W. Laser cleaning of particulates from paper: Comparison between sized ground wool cellulose and pure cellulose. *App. Surf. Sci*., 2013, vol. 276, s. 53–71.
- BENEŠOVÁ, M. – MAŠKOVÁ, L. *Metodika výběru prostředku k mechanickému čištění prachových částic z povrchu papíru*. Praha: ÚCHP AV ČR, NK ČR, 2015. osvědčení 37/2015.
- BENŽOVÁ, R. *Problematika čištěnia pergamenu. Možnosti čištěnia laserom a mikropieskovačkou a ich kritické zhodnotenie*, Diplomová práce. Litomyšl: Universita Pardubice, Fakulta restaurování, 2017.
- BRIMBLECOMBE, P. – GROSSI, S.C. *The rate of darkening of material surfaces. Air Pollution and Cultural Heritage*. London: Routledge, 2004, s. 193–198.
- BRIMBLECOMBE, P. Review article: The Composition of Museum Atmospheres. *Atmos. Environ.,* 1990, vol. 24B, 1, s. 1–8.
- CAVERILL, J. – LATIMER, I. – SINGER, B. An investigation into the use of a laser for the removal of modern ink marks from paper. *The Conservator*, 1996, vol. 20, s. 65–75.
- ĎUROVIČ, M. a kol. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka, 2002. ISBN 80-7185-383-6.
- ELNAGGAR, A. – FITZSIMONS, P. – LAMA, A. – FLETCHER, Y. – ANTUNES, P. – WATKINS, K. G. Feasibility of ultrafast picosecond laser cleaning of soiling on historical leather buckles. *Herit. Sci*., 2016, vol. 4, s. 1-9.
- FORSTER, M. – ARIF, S. – HUBER, C. – KAUTEK, W. – BUSHUK, S. – KOUZMOUK, A. – TATUR, H. –BATISHCHE, S. 213 nm and 532 nm solid state laser treatment of biogenetical fibrous materials. [autor knihy] R., Asmus, J.F., Castillejo, M., Pouli, P., Nevin, A. Radvan. *Lasers in the Conservation of Artworks* VIII. London: Taylor & Francis Group, 2011, s. 79–84.
- GRAUBOVÉ, J. – STRLIČ, M. Fine particulate matter in indoor cultural heritage: a literature review. *Herit. Sci.*, 2013, vol. 1, no. 8, s. 1–17.
- HATCHFIELD, P. B. Pollutants in the Museum Environment, Practical Strategies for Problem Solving in Designm Exhibition and Storage. London: Archetype Publications, 2002.
- HOLMEN. *Technical data Holmen book* [online]. Holmen: 2021 [cit. 18. 6. 2021]. Dostupné z: https://www.holmen.com/globalassets/paper/products/technical-data/technical-data-holmen--book-1.pdf
- ISO 187. *Paper, board and pulps — Standard atmosphere for conditioning and testing and procedure for monitoring the atmosphere and conditioning of samples*. 1990.
- ISO 3376. *Leather — Physical and mechanical tests — Determination of tensile strength and percentage elongation*. 2020.
- ISO 638. *Paper, board and pulps — Determination of dry matter content — Oven-drying method.* 2008.
- ISO 6588-1. *Paper, board and pulps — Determination of pH of aqueous extracts — Part 1: Cold extraction*. 2020.
- KAUTEK, W. – PENTZIEN, S. Laser Cleaning System for Automated Paper and Parchment Cleaning. In: DICKMANN, K. et al. *Lasers in Conservation Artworks.* Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005.
- KAMINSKA, A. – SAWCZAK, M. – CIEPLINSKI, M. – SLIWINSKI, G. – KOSMOWSKI, B. Colorimetric study of the post-processing effect due to pulsed laser cleaning of paper. *Optica Applicata*, 2004, vol. 34, s. 121–132.
- KAUTEK, W. – PENTZIEN, S. – CONRADI, A. – LEICHTFRIED, D. – PUCHINGER, L. Diagnostics of parchment laser cleaning in the near-ultraviolet and near-infrared wavelength range: a systematic scanning electron microscopy study. J. *Cult. Herit*. 2003, vol. 4, s. 179–184.
- KAUTEK, W. – PENTZIEN, S. – MUELLER-HESS, D. – TROSCHKE, K. – TEULE, R. *Probing the limits of paper and parchment laser cleaning by multi-spectral imaging, Laser Techniques and Systems in Art Conservation*. Munich: SPIE, 2001. ISBN 9780819440976.
- KAUTEK, W. – PENTZIEN, S. – RUDOLPH, P. – KRÜGER, J. – KÖNIG, E. Laser interaction with coated collagen and cellulose fibre composites: fundamentals of laser cleaning of ancient parchment manuscripts and paper. *Appl. Surf. Sci*., 1998, vol. 127-129, s. 746–754.
- KENNEDY, C. – VEST, M. – COOPER, M. – WESS, T. J. Laser cleaning of parchment: structural, thermal and biochemical studies into the effect of wavelength and fluence. *App. Surf. Sci*., 2004, vol. 227, s. 151–163.
- KOLAR, J. – STRLIC, M. – PENTZIEN, S. – KAUTEK, W. Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose. *Applied Physics A – Mater. Sci. Proces*., 2000, vol. 71, s. 87–90.
- KOSS, A. Lasers in Conservation Atrworks and Monuments. Warszawa : Międzyuczelniany Instytut Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, 2015. ISBN 9788392295471.
- LLOYD, H. – LITHGOW, K. – BRIMBLECOMBE, P. – KNIGHT, B. The effects of visitor activity on dust in historic collections. *The Conservator*, 2002, vol. 26, s. 72–84.
- MAŠKOVÁ, L. – SMOLÍK, J. Prach v knihovně. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*. 2013, s. 77-79.
- MAŠKOVÁ, L. – SMOLÍK, J. – ONDRÁČEK, J. – ONDRÁČKOVÁ, L. – TRÁVNÍČKOVÁ, T. – HAVLICA, J. Air quality in archives housed in historic buildings: Assessment of concentration of indoor particles of outdoor origin. Build. Environ., 2020, vol. 180, s. 100724.
- MAŠKOVÁ, L. – SMOLÍK, J. – VODIČKA, P. Characterisation of Particulate Matter in Different Types of Archives. *Atmos. Environ*., 2015, vol. 107, s. 217–224.
- MAŠKOVÁ, L. – SMOLÍK, J. – TRÁVNÍČKOVÁ, T. – HAVLICA, J. – ONDRÁČKOVÁ, L. – ONDRÁČEK, J. Contribution of Visitors to the Indoor PM in the National Library in Prague, Czech Republic. *Aerosol Air Quality Res*., 2016, vol. 16, no. 7, s. 1713–1721.
- NAZAROFF, W. W. Indoor particle dynamics. *Indoor Air*, 2004, vol. 14, no. 7, s. 75–183.
- OCHOCINSKA, K. Experimental investigations of stained paper documents cleaned by the Nd:YAG laser pulses. *Cult. Herit.,* 2003, vol. 4, s. 188–193.
- PANGALLO, D. – SIMONOVICOVÁ, A. – CHOVANOVÁ, K. – FERIANC, P. Wooden Art Objects and the Museum Environment: Identification and Biodegradative Characteristics of Isolated Microflora. *Lett. App. Microbiol*., 2007, vol. 45, s. 87–94.
- PEARLSTEIN, E. J. – CABELLI, D. – KING, A. – INDICTOR, N. Effects of eraser treatment on paper. *J. Am. Inst. Conserv.,* 1982, vol. 22, no. 1, s. 1–12.
- PENTZIEN, S. – CONRADI, A. – KOTER, R. – KRÜGER, J. Cleaning of artificially soiled paper using nanosecond, picosecond and femtosecond laser pulses. *App. Physics A – Mater. Sci. Process*., 2010, vol. 101, s. 441–446.
- PERI, M. D. M. – VARGHESE, I. – CETINKAYA, C. Chapter 3 – Laser Cleaning for Removal of Nano/Micro-Scale Particles and Film Contamination. In: Kohli, R., Mittal, K. L. *Developments in Surface Contamination and Cleaning. Methods for Removal of Particle Contaminants.* 1st Edition. Amsterdam: William Andrew, 2011, s. 63–122. ISBN 978-1-4377-7885-4.
- PLATEX. *Knihařská plátna (Balatex)*. [online]. Platex: 2021 [cit. 18. 6. 2021]. Dostupné z: http://www.platex.cz/kniharska-platna-balatex.html
- RUČNÍ PAPÍRNA VELKÉ LOSINY. *Odstíny a gramáže*. [online]. Ruční papírna Velké Losiny: 2021 [cit. 18. 6. 2021]. Dostupné z: https://rucni-papir.cz/content/7-odstiny-a-gramaze
- RUDOLPH, P. – LIGTERINK, F. J. – PEDERSOLI, J. L. – SCHOLTEN, H. – SCHIPPER, D. – HAVERMANS J. Laser-induced alteration

of contaminated papers. *App. Physics A – Materials Sci. Process.*, 2004, vol. 79, s. 941–944.

- SCHOLTEN, H. – SCHIPPER, D. – LIGTERINK, F. J. – PEDERSOLI, J. L. – RUDOLPH, P. – KAUTEK, W. et al. Laser Cleaning Investigations of Paper Models and Original Objects with Nd:YAG and KrF Laser Systems. *Sprin. Proc. Physics*, 2005, vol. 100, s. 11–18.
- SMOLÍK, J. – MAŠKOVÁ, L. – FAJGAR, R. – ONDRÁČEK, J. – JANDOVÁ, V. – ONDRÁČKOVÁ, L. – VÁVROVÁ, P. – SOUČKOVÁ, M. – NEORALOVÁ, J. – MRÁČKOVÁ, L. – HŘEBECKÁ, D. – JADLOVSKÁ, A. Průběžná zpráva o řešení projektu NAKI II za rok 2018. *Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů*. Zpráva projektu DG18P02OVV048. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR, Národní knihovna ČR, 2018, 93 s.
- SMOLÍK, J. – MAŠKOVÁ, L. – FAJGAR, R. – ONDRÁČEK, J. – JANDOVÁ, V. – ONDRÁČKOVÁ, L. – VÁVROVÁ, P. – SOUČKOVÁ, M. – NEORALOVÁ, J. – HŘEBECKÁ, D. – FEDINOVÁ, M. – JADLOVSKÁ, A. – KŘÍŽOVÁ, T. Průběžná zpráva o řešení projektu NAKI II za rok 2019. *Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů.* Zpráva projektu DG18P02OVV048. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR, Národní knihovna ČR, 2019, 76 s.
- SMOLÍK, J. – MAŠKOVÁ, L. – FAJGAR, R. – ONDRÁČEK, J. – JANDOVÁ, V. – ONDRÁČKOVÁ, L. – VÁVROVÁ, P. – SOUČKOVÁ, M. – NEORALOVÁ, J. – HŘEBECKÁ, D. – KOCOVÁ, K. – KŘÍŽOVÁ, T. – FEDINOVÁ, M. Průběžná zpráva o řešení projektu NAKI II za rok 2020. *Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů*. Zpráva projektu DG18P02OVV048. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR, Národní knihovna ČR, 2020, 139 s.
- ŠIROKÝ, M. – ĎUROVIČ, M. – BACÍLKOVÁ, B. Konzervování a restaurování papíru. In: ĎUROVIČ, M. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka, 2002, s. 199–248.
- SMOLÍK, J. – MAŠKOVÁ, L. – ZÍKOVÁ, N. – ONDRÁČKOVÁ, L. – ONDRÁČEK, J. Deposition of Suspended Fine Particulate Matter in a Library. *Herit. Sci.*, 2013, vol. 1, no. 7, s. 1–5.
- SPORTUNA, S. – COOPER, M. – STEWART, A. – VEST, M. – LARSEN, R. – POULSEN, D. V. An investigation into the effect of wavelength in the laser cleaning of parchment. *J. Cult. Herit., 2000*, vol. 1, s. 225–232.
- STRLIC, M. – KOLAR, J. – SELIH, V. S. – MARINCEK, M. Surface modification during Nd:YAG (1064 nm) pulsed laser cleaning of organic fibrous materials, *App. Surface Sci.*, 2003, vol. 207, s. 236–245.
- THERMO FISCHER SCIENTIFIC. *Pomůcky pro filtraci.* [online]. Thermo Fischer Scientific: 2021 [cit. 18. 6. 2021]. Dostupné z: https://www.thermofisher.cz/img/70737D726F7C-6B5B5A5A5A5A5A5A-5D5E5E5A-filtrace.pdf
- ZEKOU, E. – KOTSIFAKI, D. G. – SERAFETINIDES, A. A. Paper surface modification by lasers. *Proc. of SPIE*, 2011, vol. 7747, s. 774705-7.