

## PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2025 / Vol. XV / 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. Mgr. art. Jakub Ďoubal, Ph.D.  
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič  
akad. mal. Igor Fogaš  
Ing. Pavel Jirásek  
Ing. Jan Josef  
doc. akad. soch. Petr Kuthan  
Ing. Radka Šefců, Ph.D.  
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open access 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](mailto:fricova@tmbrno.cz) / [stohrova@tmbrno.cz](mailto:stohrova@tmbrno.cz) / [selucka@tmbrno.cz](mailto:selucka@tmbrno.cz)

© Technické muzeum v Brně, 2025  
ISSN (Online) 2571-4384  
ISSN (Print) 1805-0050

DOI 10.61574/FKR.2025.1.003

# ODSTRAŇOVÁNÍ PRACHOVÝCH ČÁSTIC Z POVRCHU PAPIŘU POMOCÍ KOMBINACE DVOUFÁZOVÉHO SPREJE A PLAZMATU – PILOTNÍ STUDIE

Ludmila Mašková<sup>1</sup> · Petra Vávrová<sup>2</sup> · Jitka Neoralová<sup>2</sup>  
Dana Novotná<sup>2</sup> · Věra Jandová<sup>1</sup> · Adéla Marešová<sup>2</sup> · Hana  
Grossmannová<sup>3</sup> · Jiří Smolík<sup>1</sup>

1 Ústav chemických procesů AV ČR  
2 Národní knihovna České republiky  
3 Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

RNDr. Ludmila Mašková, Ph.D., je absolventkou Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Od roku 2008 působí na Ústavu chemických procesů AV ČR, kde se věnuje především kvalitě vnitřního prostředí v budovách kulturního dědictví, podmínkám uložení knihovních fondů a vývoji pokročilých metod jejich čištění. (maskova@icpf.cas.cz)

Cílem této pilotní studie bylo zjistit, zda je kombinace dvoufázového spreje mikročástic oxidu uhličitého v nosném plynu s proudem plazmatu vhodným nástrojem pro odstraňování prachových částic z povrchu papíru. Základním požadavkem bylo odstranění povrchového znečištění bez poškození ošetřovaného materiálu. Cílem bylo především stanovení provozních podmínek s nejvyšší efektivitou odstranění prachových částic a ověření bezpečnosti této metody z hlediska případné degradace ošetřovaného materiálu. Výsledky ukázaly, že za vybraných podmínek použití vykazuje čištění pomocí kombinace dvoufázového spreje a plazmatu dobré výsledky především pro odstraňování submikronových částic organické povahy a má potenciál stát se alternativou k tradičním postupům.

**Klíčová slova:** plazmatická tryska, dvoufázový sprej, papír, submikronové částice, suché čištění

## REMOVAL OF DUST PARTICLES FROM PAPER SURFACE USING A COMBINATION OF A TWO-PHASE SPRAY AND PLASMA – A PILOT STUDY

The aim of this pilot study was to determine whether the combination of a two-phase spray of carbon dioxide microparticles in the carrier gas with a plasma jet is a suitable tool for removing dust particles from the paper surface. The basic requirement was to remove surface contamination without damaging the treated material. The aim of this study was to determine the operating conditions with the highest efficiency in removing dust particles and to verify the safety of this method in terms of possible degradation of the treated material. The results showed that, under selected conditions of use, cleaning with a combination of two-phase spray and plasma proved good results, especially in removal of submicron particles of organic nature, and shows promise as a potential alternative to traditional cleaning methods.

**Keywords:** plasma jet, two-phase spray, paper, submicron particles, dry cleaning

Prachové částice dělíme podle jejich velikosti na hrubé ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) a jemné ( $d < 1 \mu\text{m}$ ). Zdrojem hrubých částic v knihovnách a archivech bývá především aktivita návštěvníků a zaměstnanců [Brimblecombe, 1990], zatímco jemné částice pronikají zejména z venkovního ovzduší [Grau-Bové – Strlič, 2013; Mašková a kol., 2013; 2015; 2020]. V uzavřených depozitářích však jemné částice obvykle představují až 90 % hmotnosti prachu [Mašková a kol., 2015]. Prachové částice jsou známy hlavně jako původce zašpinění a ztmavnutí povrchů knihovních materiálů [Brimblecombe – Grossi, 2004]. Hrubé částice bývají dále abrazivní [Nazaroff, 2004], zatímco jemné částice mohou způsobovat chemickou degradaci [Grau-Bové – Strlič, 2013; Bartl a kol., 2016] a navlhání [Hatchfield, 2002]. Prachové depozity mohou také sloužit jako živiny mikroorganismů [Pangallo a kol., 2007].

Čištění knih a jejich následné ukládání v bezprašném prostředí je základem preventivní péče. Odstraňování depositů, které ulpěly na povrchu objektu, se nazývá mechanické, povrchové nebo také suché čištění. Suché čištění lze použít jako samostatnou metodu nebo jako první krok před mokřím procesem čištění [Đurovič a kol., 2002]. Výsledky předchozí metodiky, která detailně porovnávala 15 v restaurátorské praxi běžně užívaných způsobů mechanického čištění, však odhalily klíčové problémy [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 ním spojené riziko následné degradace [Pearlstein a kol., 1982].

V případě odstraňování hrubých částic se v rámci této metodiky jako slibné ukázalo čištění pomocí proudu plynu [Benešová – Mašková, 2015], avšak problém nastává u jemných částic. Usazená částice je k povrchu vázána adhezní silou, která odpovídá průměru této částice ( $\sim d$ ). Pohybující se plyn vyvíjí na částici sílu o velikosti odpovídající jejímu průřezu ( $\sim d^2$ ). Na povrchu ošetřovaného materiálu nebo v jeho těsné blízkosti je však, v důsledku přítomnosti tzv. mrtvé zóny v mezní vrstvě, tato síla velmi nízká. Z toho vyplývá, že pro velmi malé částice nelze silou samotného pohybujícího se plynu překonat adhezní sílu, která je váže k povrchu [Sherman, 2007]. Jako alternativní metodu lze do proudu plynu zařadit mikročástice čistícího materiálu. Tyto částice narážejí na povrch, předávají svou hybnost kontaminantu a mají potenciál překonat adhezní síly i v případě jemných částic. Čistícím médiem mohou být např. kousky celulózy, škrob, skořápky ořechů nebo skleněné kuličky [Iglesias-Campos a kol., 2014; Stoveland a kol., 2021]. Nicméně i zde je riziko poškození ošetřovaného materiálu (zejména v případě použití tvrdších částic) a zanechání reziduí čistícího materiálu na povrchu.

Další možností je jako čisticí médium použít oxid uhličitý, a to ve formě pelet suchého ledu nebo sněhových částic vzniklých adiabatickou expanzí z plynného nebo kapalného  $\text{CO}_2$ . Jedná se o ekonomickou a ekologickou metodu, kdy kromě uvolňování malého množství  $\text{CO}_2$  do atmosféry nevzniká žádný další odpadní materiál. Velkou výhodou tohoto způsobu čištění je, že po ukončení procesu dochází k odpaření aplikovaných částic a tím odpadá riziko zanechání reziduí čisticího materiálu [Sherman, 2007]. Vzhledem k prevenci možného poškození ošetřovaného povrchu se jeví jako bezpečnější v oblasti kulturního dědictví využít sněhové částice, které jsou oproti tvrdým peletám suchého ledu snadno deformovatelné. V rámci předchozí studie byly studovány možnosti čištění knihovních materiálů pomocí dvoufázového spreje sněhových mikročástic oxidu uhličitého urychlených proudem nosného inertního plynu. Výsledky ukázaly, že toto ošetření může být dobrou alternativou zejména pro knihovní materiály na bázi celulózy [Mašková a kol., 2021a; 2022].

Studie chemického složení prachových částic ve vnitřním prostředí různých typů knihoven a archivů v ČR ukázala, že více než 50 % hmotnosti prachových částic v knihovnách a archivech je tvořeno směsí organických látek [Mašková a kol., 2015]. Ty vzhledem ke své povaze mohou silně ulpívat na knihovních objektech. Z tohoto důvodu je vhodné se dále zaměřit i na možnosti zefektivnění odstranění těchto depozitů z knihovních materiálů. V rámci současné studie byly proto zkoumány možnosti aplikace dvoufázového spreje v kombinaci s plazmatem. Plazma je ekologická a ekologická čisticí metoda, která stejně jako dvoufázový sprej nezanechává rezidua čisticího materiálu na ošetřovaném povrchu. Systém proudu plazmatu produkovaného plazmatickou tryskou a dvoufázového spreje nabízí kombinaci několika způsobů čištění. Reaktivní částice v proudu plazmatu jemně čistí a aktivují povrchy, zatímco silněji vázané nečistoty mohou být z povrchu odstraněny pomocí dvoufázového spreje. Při použití technického plynu s obsahem kyslíku při generování plazmatu vznikají reaktivní částice účinné při rozbití většiny organických vazeb v povrchových kontaminantech. Vysokomolekulární nečistoty mohou být rozloženy za vzniku HO, CO,  $\text{CO}_2$  a nízkomolekulárních uhlovodíků [Shunko – Belkin, 2007]. Pokud mají vzniklé sloučeniny vysokou tenzi par, z povrchu se odpaří. Zbylé nečistoty mohou být následně snadněji odstraněny dvoufázovým sprejem.

Vzhledem k tomu, že v případě plazmatické trysky se elektrický proud uzavírá uvnitř trysky mezi dvěma elektrodami, má vyfoukávané plazma ve formě tzv. „plazmového oblaku“ (*plasma plume*) vně trysky dohasínající charakter s malou koncentrací elektronů a iontů. Tato plazma však obsahuje atomy a molekuly excitované do vyšších energetických stavů a radikály vzniklé na základě plazmochemických reakcí v aktivně generovaném plazmatu nebo deexcitací metastabilů v dohasínajícím plazmatu vnějšího prostředí trysky. Dohasínající plazma má teplotu neutrálního plynu obvykle cca do 120 °C, prakticky se v něm nevyskytují volné náboje a neteče zde elektrický proud [Makovec, 2011]. Naopak dvoufázový sprej obsahuje částice suchého ledu a jeho aplikace způsobuje obvykle výrazné ochlazení čištěného povrchu o cca 10–20 °C/s [Mašková a kol., 2021a].

V této studii byly provedeny testy čištění dvou typů papíru Whatman (filtrační, vyroben z čisté bavlny) a Holmen (dřevitý). Do poloviny 19. století byly používány ručně vyráběné papíry tvořené především rostlinnými vlákny (bavlna, len, konopí apod.) bez plniv, klížené rostlinnými či živočišnými lepidly. Od poloviny 19. století je výroba ručního papíru potlačena významnějším využitím strojového papíru, kde jsou textilní vlákna nahrazena vlákninou ze dřeva. Dřevitý papír s obsahem mechanicky rozvlákněného dřeva má výrazně horší mechanické vlastnosti a je výrazně citlivější na záření a jiné degradační faktory [Kazanskii a kol., 2022].

Základním požadavkem ošetření je odstranění povrchového znečištění bez poškození ošetřovaného materiálu. Cílem této pilotní studie bylo stanovení provozních podmínek s nejvyšší efektivitou odstranění prachových částic z povrchu papíru a ověření bezpečnosti této metody z hlediska případné degradace ošetřovaného povrchu.

## METODIKA

### Čištění

K testům byl použit přístroj Particle-Plasma (CleanLogix), který je založen na patentovaném systému dvou vzájemně koordinovaných trysek proudu nízkoteplotního atmosférického plazmatu a dvoufázového spreje [Jackson – Endres, 2016]. Generátor plazmatu je postaven na koncepci nízkoteplotní atmosférické plazmatické trysky, pracující na bázi vysokonapětového stejnosměrného plazmového výboje (415 W) v atmosférickém vzduchu CDA<sup>1</sup> s průtokem 0,5 l/s. Vzniklé plazma je spolu s proudem vzduchu transportováno ústím trysky do volného prostoru ve formě tzv. plazmatického oblaku (*plasma plume*). Výsledkem je slabě ionizovaný proud dohasínajícího plazmatu.

Dvoufázový sprej sněhových mikročástic oxidu uhličitého v nosném plynu je produkován generátorem osazeným koaxiální tryskou. Vnitřním otvorem koaxiální trysky je přiváděn kapalný oxid uhličitý ( $\geq 99,9993\% \text{CO}_2$ ) a vnějším otvorem dusík jako inertní nosný plyn ( $\geq 99,99\% \text{N}_2$ ). Po výstupu z trysky vznikají z kapalného oxidu uhličitého pomocí adiabatické expanze sněhové mikročástice suchého ledu v rovnováze s plynnou fází. Ty jsou urychlovány nosným plynem k ošetřovanému povrchu. Tento přístroj lze použít i ke generování samotného proudu dusíku bez částic oxidu uhličitého.

Obě trysky lze používat samostatně, nebo v kombinaci. Při souběžné aplikaci je proud plazmatu mísen s dvoufázovým sprejem. Trysky jsou vzájemně koordinované, tak aby docházelo k mísení obou proudů bezprostředně před jejich kontaktem s ošetřovaným povrchem. Výsledkem je smíšený proud dvoufázového spreje obohacený o reaktivní částice plazmatu, který dopadá na povrch pod definovaným úhlem. Technicky je koordinace řešena umístěním trysky plazmatu kolmo k ošetřovanému povrchu, zatímco proud dvoufázového spreje ho protíná pod úhlem 45° vůči povrchu nebo menším (obr. 1).



Obr. 1 Mísení proudu plazmatu a dvoufázového spreje / Mixing of plasma stream and two-phase spray

Pomocí kombinace dvoufázového spreje s plazmatem lze ošetřovat i složité 3D objekty včetně porézních materiálů. Velikost jednorázově ošetřované plochy se v závislosti na nastavení dalších parametrů pohybuje v řádu mm<sup>2</sup> až cm<sup>2</sup>. Proto je třeba čištění provádět vzájemným pohybem soustavy trysek a ošetřovaného povrchu. K tomuto účelu byla variabilně upravena automatická stanice primárně určená k čištění pomocí samotného dvoufázového spreje [Mašková a kol., 2021b]. Toto zařízení umožňuje automatické ošetření objektu fixovaného na motorizovaný 3D manipulační stolek, přičemž po horizontálních osách se pohybuje objekt a po vertikální ose čistící hlava. Nová variabilně umístitelná čistící hlava je kombinací trysek generátoru plazmatu a dvoufázového spreje ve vzájemně nastavitelné koordinaci. 3D manipulační stolek je ovládán pomocí řídicího programu vytvořeného v programovacím prostředí Arduino, který umožňuje posun objektu po předem definované trajektorii s definovanou rychlostí posunu. Nad objektem je umístěn vstup odsávací trasy, kterou jsou odváděny nečistoty uvolněné z objektu. Celé zařízení je umístěno v přetlakovém boxu s přívodem CDA<sup>1</sup>. Tím je zabráněno kontaminaci objektu z vnějšího prostředí a zároveň se snižuje riziko kondenzace par. Podmínky použití dvoufázového

spreje byly podrobně zkoumány v rámci předchozích studií [Mašková a kol., 2021a; 2024]. Na základě těchto výsledků byly použity provozní parametry: sklon trysky k povrchu 45°, vzdálenost ústí trysky od povrchu 10 mm, rychlost pohybu 10 mm/s, průtok CO<sub>2</sub> 3,0 g/s a průtok N<sub>2</sub> 1,4 l/s.

### Vzorky

Vliv ošetření byl zkoumán na dvou typech papíru, a to Whatman (Grade 1) a Holmen Book Cream 2.0. Papír Whatman obsahuje min. 98% vlákná alfa celulózy, zatímco papír Holmen je vyroben z 81–86% mechanické buničiny a 7–12% pigmentů a plniv. Účinnost čištění byla zkoumána pomocí čtyř typů prachových částic nanesených na papír Whatman. Použitými prachovými částicemi byly: a) PM1<sup>2</sup> odebrané z venkovního ovzduší, b) částice produkované svíčkou, c) monodispersní síran amonný a d) ASHRAE Test Dust #1. Částice PM1, svíčky a síran amonný byly na papír deponovány pomocí filtrace, zatímco prach ASHRAE byl nanesen pomocí štětce a fixován pryžovým válečkem. Použité částice se liší svou velikostí i chemickým složením, což jsou základní parametry určující vlastnosti při jejich odstraňování. Přehled vlastností použitých nečistot je uveden v tab. 1.

Tab. 1 Přehled vlastností (hmotnostní mód,<sup>3</sup> GSD<sup>4</sup> a chemické složení) prachových částic použitých k testům čištění papíru / Overview of properties (mass mod, GSD and chemical composition) of dust particles used for paper cleaning tests

Typ znečištění	Velikost částic	Chemické složení
PM1	mód 0,3 μm, GSD 1,68 [Mašková a kol., 2020]	organické sloučeniny (>50%), saze (~10–20%) a síran amonný (~10%) [Mašková a kol., 2015]
Svíčka	mód 0,1 μm, GSD 1,58	saze, organické a anorganické sloučeniny (velmi proměnlivé poměry dle typu hoření) [Pagels a kol., 2008; Fine a kol., 1999]
Síran amonný	mód 0,2 μm, GSD 1,29	síran amonný
ASHRAE	jednotky až desítky μm [PTI, 2024]	minerální sloučeniny (72%), saze (23%) a bavlněná vlákna (5%) [PTI, 2024]

### Analýzy

Měření teploty povrchu bylo provedeno pomocí termokamery (model 872, Testo) s nastavením automatického vyhledání nejstudenějšího a nejteplejšího bodu. Vlastnosti vzorků byly hodnoceny mikroskopicky, pomocí gravimetrie, změny barevnosti, drsnosti, úhlu smáčení, pH studeného výluhu a pevnosti v ohybu. Mikroskopická analýza byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM, Tescan Indusem, vzorky naprášené Au). Účinnost čištění byla hodnocena pomocí gravimetrie vážením vzorku před a po nanesení částic a po čištění s citlivostí mikrovah ±10 μg (XS105, Mettler Toledo). Analýza byla provedena vždy s použitím dvou paralelních vzorků v klimatizované váhově při 20±1 °C a 50±3% RH se vzorky předem ekvilibrovanými za těchto podmínek po dobu alespoň 24 hodin.

K hodnocení změny optických vlastností byl použit barevný prostor CIELab, který se skládá z pravouhlého souřadnicového systému tvořeného třemi osami.  $L^*$  představuje černo-bílou koordinátu,  $a^*$  zeleno-červenou a  $b^*$  modro-žlutou. Měření bylo provedeno pomocí spektrofotometru (model CM-700d, Konica Minolta) před a po ošetření na pěti místech a rozdíly ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  a  $\Delta b^*$ ) byly použity k výpočtu celkové barevné změny ( $\Delta E$ ):

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

Úhly smáčení byly měřeny pomocí optické mikroskopie (Hirox RH 2000) vždy na dvou místech vzorku. Kontaktní úhly byly měřeny kapkovou metodou, kdy byly na povrch vzorku umístěny kapky 10 μl deionizované vody. Drsnost povrchu byla měřena na laserovém 3D profilometru Keyence VK-X3000 na pěti místech vzorku a byla hodnocena pomocí aritmetického parametru drsnosti  $R_a$ . Dále byla testována schopnost papíru snášet opakované přehýbání při současném namáhání tahem. Vzorky byly připraveny po 10 kusech v podélném a příčném směru a dle normy [ISO 21920-2, 2021] byly kondicionovány v klimatizační komoře při teplotě 23±1 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50±2%. Test byl proveden na testovacím přístroji dle Schoppera – RycLab RL-TFT-A (upínací síla 9,81 N). Možný vliv ošetření na změnu pH vodného výluhu za studena byl testován dle norem [ISO 6588-1, 2021; ISO 638-1, 2022] s úpravou (na každé měření byl použit 1 g vzorku do 50 ml vody). Byly použity vzorky po testování mechanických vlastností a měření bylo provedeno pomocí pH metru InoLab pH7310 s ponornou elektrodou WTW SenFix 60.

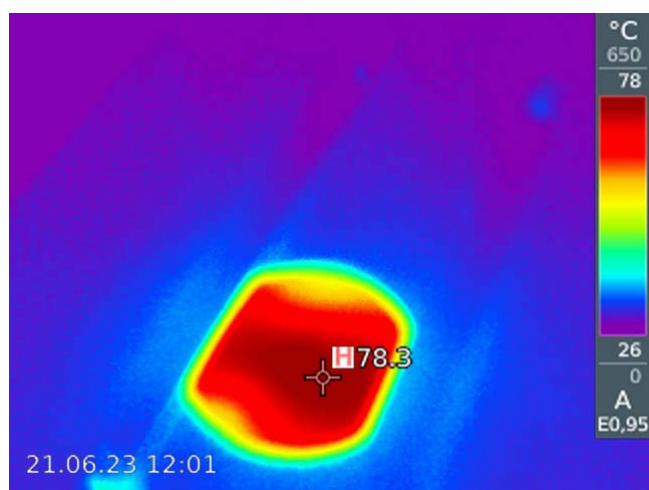
## VÝSLEDKY A DISKUZE

## Teplota povrchu

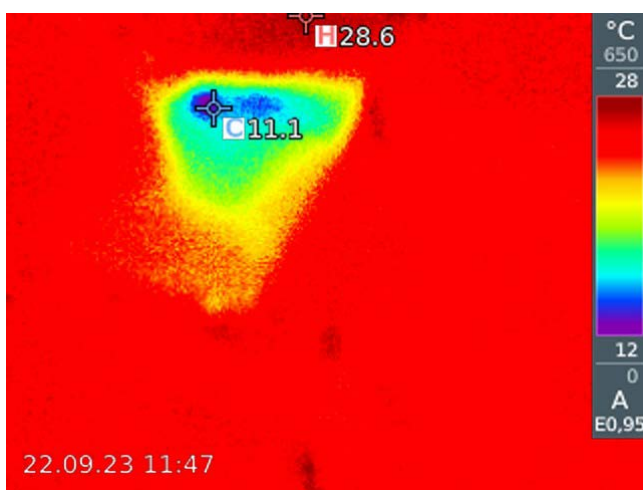
Jedním ze základních požadavků bylo zabránit velkým změnám teploty povrchu v průběhu ošetření a tím omezit riziko poškození papírové podložky při ošetření. Teplota byla sledována na povrchu dřevitého papíru Holmen bezprostředně po ošetření pomocí skenování plochy 40 × 40 mm rychlostí 10 mm/s. Testy aplikace samotného proudu plazmatu bez zapojení dvoufázového spreje ukázaly, že povrch papíru se rychle zahřívá až k teplotě cca 80–90 °C (obr. 2), což způsobovalo jeho viditelné žloutnutí. Tyto výsledky ukazují, že použití samotné plazmatické trysky je pro citlivé materiály rizikové.

Vzhledem k „horké“ povaze proudu plazmatu a „studené“ povaze dvoufázového spreje by vzájemným mísením obou proudů

mohlo dojít ke zmírnění dopadů vlivu teplot obou proudů na ošetřovaný objekt. Měření teploty povrchu papíru bylo použito jako indikátor k nastavení vzájemné pozice trysek, tak aby docházelo k optimálnímu mísení obou proudů. V optimálním nastavení svírá plazmatická tryska s povrchem úhel 90° ve vzdálenosti 10–40 mm a tryska dvoufázového spreje úhel 45° ve vzdálenosti 10 mm. Výsledky ukázaly, že při současně aplikaci plazmatu a dvoufázového spreje se teplota použitím plazmatu a dvoufázového spreje vyrovnala a výsledná povrchová teplota vzorku papíru bezprostředně po aplikaci se pohybovala od cca 10 °C do 30 °C (obr. 3); lokální maximum po celou dobu aplikace (při 10 opakování) nepřekročilo hodnotu 35 °C.



Obr. 2 Příklad rozložení teploty na povrchu papíru bezprostředně po aplikaci samotného proudu plazmatu z trysky (H označuje nejteplejší bod snímku) / Example of temperature distribution on the paper surface immediately after the application of the plasma jet (H indicates the hottest spot)



Obr. 3 Příklad rozložení teploty na povrchu papíru bezprostředně po aplikaci kombinace plazmatu a dvoufázového spreje (H označuje nejteplejší a C nejstudenější bod snímku) / Example of temperature distribution on the paper surface immediately after application of the combination of plasma and two-phase spray (H indicates the hottest and C the coldest spot)

Tab. 2 Změna barevnosti papíru Whatman a Holmen v závislosti na operačních parametrech ošetření (průměr ± SD), změna  $\Delta E$  větší než 0,50 byla vyznačena barevně / Color change of Whatman and Holmen papers depending on operational parameters of the treatment (mean ± SD), the change in  $\Delta E$  higher than 0.50 was marked in colour

Vzdálenost trysky [mm]		Whatman				Holmen			
Sprej	Plazma	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
-	10	0,69	-0,48	-0,04	0,49	2,94	-1,57	0,17	2,48
		±0,09	±0,05	±0,01	±0,06	±0,38	±0,35	±0,02	±0,25
-	20	0,18	-0,05	-0,02	0,17	1,82	-0,77	0,20	1,64
		±0,09	±0,07	±0,02	±0,06	±0,34	±0,25	±0,03	±0,23
-	30	0,07	-0,07	0,00	-0,01	0,10	0,09	-0,03	-0,03
		±0,12	±0,11	±0,01	±0,05	±0,16	±0,11	±0,03	±0,11
10	10	0,06	-0,05	0,01	0,03	0,63	-0,26	0,10	0,56
		±0,12	±0,10	±0,01	±0,07	±0,26	±0,15	±0,04	±0,21
10	20	0,11	-0,06	-0,01	0,09	0,13	0,09	0,02	-0,09
		±0,11	±0,10	±0,02	±0,04	±0,13	±0,11	±0,02	±0,07
10	30	0,09	-0,09	0,01	-0,01	0,03	0,01	0,02	0,01
		±0,10	±0,09	±0,02	±0,04	±0,20	±0,17	±0,04	±0,11

### Degradace

Bezpečnost metody byla testována na čistých vzorcích obou typů papíru (Whatman a Holmen) (tab. 2). Výsledky ukázaly, že u stabilnějšího papíru Whatman byla zaznamenána signifikantní změna barevnosti pouze při použití samotné plazmatické trysky v největším použitém přiblížení k papíru (10 mm). U méně stabilního dřevitého papíru Holmen však bylo pozorováno významné žloutnutí a tmavnutí povrchu především při aplikaci samotného plazmatu ve vzdálenosti trysky 10 i 20 mm. Naopak při oddálení ústí trysky na 30 mm již nebyla zaznamenána významná změna barevnosti, pravděpodobně z důvodu posunutí plazmatického oblaku mimo povrch papíru. U tohoto typu papíru však bylo zaznamenáno především významné žloutnutí i při

použití kombinace obou trysek s přiblížením plazmatické trysky na 10 mm [Mokrzycki – Tatol, 2011].

Výsledky analýzy smáčivosti a drsnosti povrchu jsou uvedeny v tab. 3. Na rozdíl od změny barevnosti tyto výsledky neukázaly signifikantní rozdíly ve vlastnostech povrchu před a po ošetření. I když analýzy těchto vlastností povrchu neukázaly statisticky významné rozdíly, vzhledem k pozorované změně barevnosti byla pro další analýzu použita kombinace obou trysek v nastavení vzdálenosti plazmatické trysky 20 mm a trysky dvoufázového spreje 10 mm od ošetřovaného povrchu. V tomto nastavení byl testován vliv ošetření na pevnost v ohybu a jeho pH. Výsledky neprokázaly signifikantní vliv čištění na tyto vlastnosti (tab. 4).

**Tab. 3** Úhel smáčení a drsnost (Ra) povrchu před a po ošetření (průměr ± SD); měření úhlů smáčení papíru Whatman neposkytla spolehlivé výsledky v důsledku velmi vysoké smáčivosti materiálu / Contact angle and surface roughness (Ra) before and after the treatment (mean ± SD); Whatman paper contact angle measurements did not provide reliable results due to the very high wettability of the material

Vzdálenost trysky [mm]		Úhel smáčení [°]		Drsnost [μm]	
Sprej	Plazma	Whatman	Holmen	Whatman	Holmen
<b>Před ošetřením</b>		<25	95,7±0,4	7,2±0,4	4,8±0,7
-	<b>10</b>	<25	93,8±0,5	7,3±0,7	5,1±0,3
-	<b>20</b>	<25	97,9±1,0	7,1±0,8	5,0±0,4
-	<b>30</b>	<25	94,8±0,7	7,3±0,8	4,7±0,5
<b>10</b>	<b>10</b>	<25	95,6±4,1	6,9±0,6	4,7±0,7
<b>10</b>	<b>20</b>	<25	98,9±1,4	7,4±0,7	4,6±0,4
<b>10</b>	<b>30</b>	<25	97,6±0,4	7,3±1,5	5,1±0,9

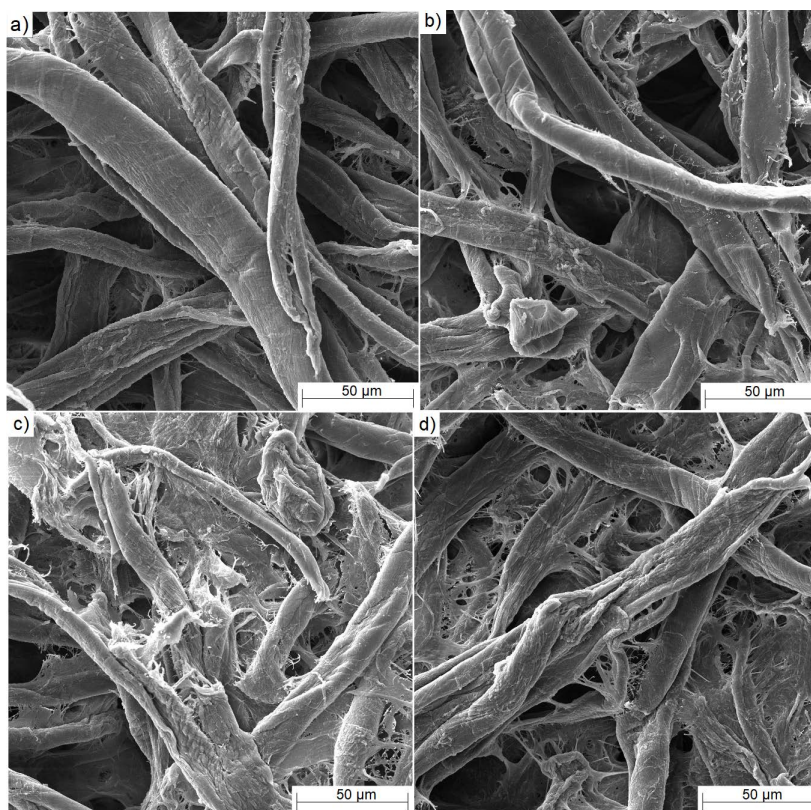
**Tab. 4** Pevnost v ohybu a pH studeného výluhu papíru Whatman a Holmen před a po ošetření (vzdálenost plazmatické trysky 20 mm a dvoufázového spreje 10 mm), MD – strojový směr (machine direction), CD – příčný směr (cross direction) (průměr ± SD) / Folding endurance and pH of the cold extract of Whatman and Holmen papers before and after the treatment (plasma nozzle distance 20 mm and two-phase spray 10 mm), MD – machine direction, CD – cross direction (mean ± SD)

Typ papíru	Pevnost v ohybu [počet dvojoohybů]				pH	
	MD		CD		Před	Po
	Před	Po	Před	Po		
<b>Whatman</b>	8,4±1,7	8,8±1,0	8,1±0,9	7,7±0,7	6,28±0,09	6,18±0,03
<b>Holmen</b>	90,5±26,2	87,5±37,8	1,6±0,4	1,8±0,3	7,68±0,01	7,88±0,14

Dále byla provedena analýza ošetřených papírů Whatman pomocí SEM. Ze srovnání obrázku před a po ošetření pomocí samotného dvoufázového spreje a kombinaci plazmatu s dvoufázovým

sprejem je patrné, že tyto aplikace nezpůsobily viditelné poškození povrchu papíru (obr. 4a, 4b a 4d). Naopak po použití samotné plazmatické trysky došlo k potrhání a narušení vláken (obr. 4c).

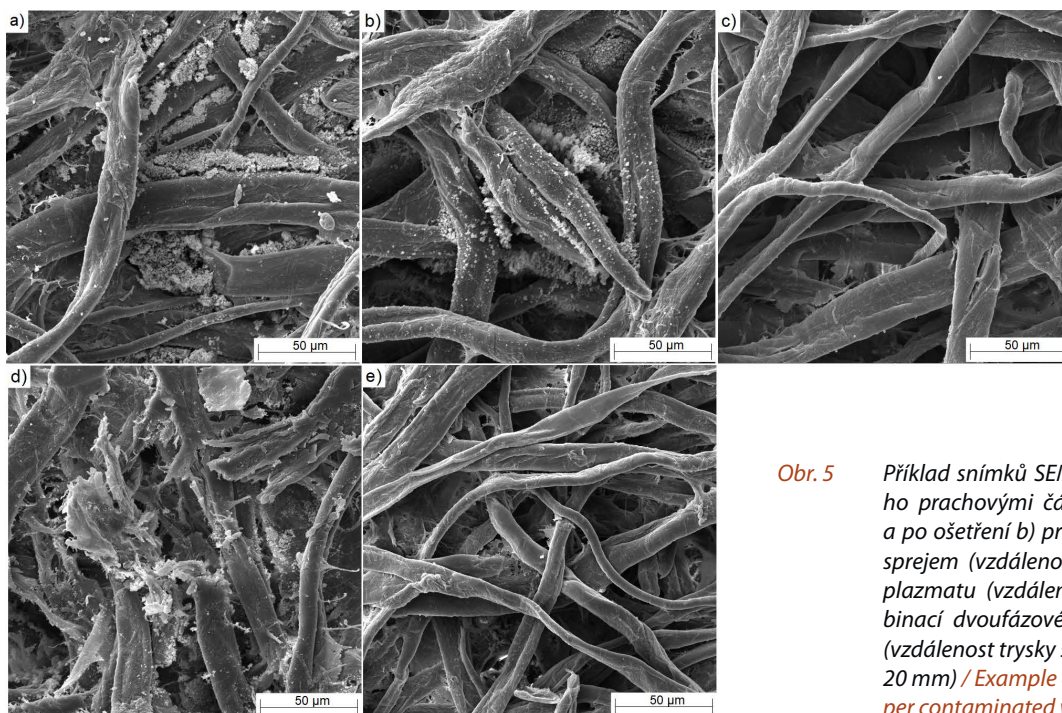
**Obr. 4** Příklad snímků SEM čistého papíru Whatman a) před ošetřením a po ošetření b) dvoufázovým sprejem (vzdálenost trysky 10 mm), c) proudem plazmatu (vzdálenost trysky 20 mm) a d) kombinací dvoufázového spreje a proudu plazmatu (vzdálenost trysky spreje 10 mm a trysky plazmatu 20 mm) / Example SEM images of the clean Whatman paper a) before treatment and after application of b) the two-phase spray (nozzle distance 10 mm), c) the plasma jet (nozzle distance 20 mm) and d) the combination of the two-phase spray and the plasma jet (two-phase spray nozzle distance 10 mm and plasma nozzle 20 mm)



### Účinnost

Účinnost čištění částic PM1 byla nejprve zkoumána kvalitativně pomocí SEM (obr. 5). Ze srovnání je patrné nedostatečné odstranění jemných částic pomocí proudu dusíku (obr. 5b). Z kvalitativního porovnání účinnosti čištění pomocí samotného dvoufázového spreje (obr. 5c) a jeho mísení s proudem plazmatu

(obr. 5e) není vidět zřetelný rozdíl. V obou případech je zřejmé vyčištění povrchu, a to i mezi skulinami ve vláknech. Naopak po použití samotného proudu plazmatu (obr. 5d) bylo opět zaznamenáno poškození vláken papíru a nedostatečné odstranění prachových částic.



**Obr. 5** Příklad snímků SEM papíru Whatman znečištěného prachovými částicemi PM1: a) před čištěním a po ošetření b) proudem dusíku, c) dvoufázovým sprejem (vzdálenost trysky 10 mm), d) proudem plazmatu (vzdálenost trysky 20 mm) a e) kombinací dvoufázového spreje a proudu plazmatu (vzdálenost trysky spreje 10 mm a trysky plazmatu 20 mm) / Example of SEM images of Whatman paper contaminated with PM1 dust particles: a) before cleaning and after application of b) the nitrogen jet, c) the two-phase spray (nozzle distance 10 mm), d) the plasma jet (nozzle distance 20 mm) and e) the combination of the two-phase spray and the plasma jet (two-phase spray nozzle distance 10 mm and plasma jet 20 mm)

Následně bylo provedeno kvantitativní porovnání účinnosti čištění pomocí gravimetrie. Účinnost odstranění byla srovnána pomocí čtyř různých typů prachových částic nanesených na papír Whatman (obr. 6). Výsledky ukázaly, že neefektivněji byl odstraňován prach ASHRAE. Vezmeme-li v úvahu odchylku měření, tato účinnost byla srovnatelná u všech použitých metod včetně samotného proudu dusíku. To bylo s největší pravděpodobností způsobeno velikostním rozdělením použitého prachu, jež je tvořen snadno odstranitelnými hrubými částicemi s velikostí v intervalu od jednotek do desítek mikrometrů.

U dalších tří typů prachových částic (PM1, svíčka a síran amonný), jejichž velikostní rozdělení se pohybuje dominantně v submikro- nové oblasti, byla situace odlišná. V tomto případě se dle očekávání ošetření pomocí samotného proudu plynu ukázalo jako téměř neúčinné. Pro anorganické částice síranu amonného byla účinnost čištění pomocí samotného dvoufázového spreje a jeho kombinace s proudem plazmatu srovnatelná. Nicméně pro částice s významným obsahem organických látek (PM1 a částice produkované svíčkou) byla účinnost odstranění přidáním plazmatu cca o 20–30 % vyšší, než při použití samotného dvoufázového spreje. To může naznačovat vliv plazmatu na rozrušení organických nečistot a jejich snadnější odstranění pomocí dvoufázového spreje.

## ZÁVĚR

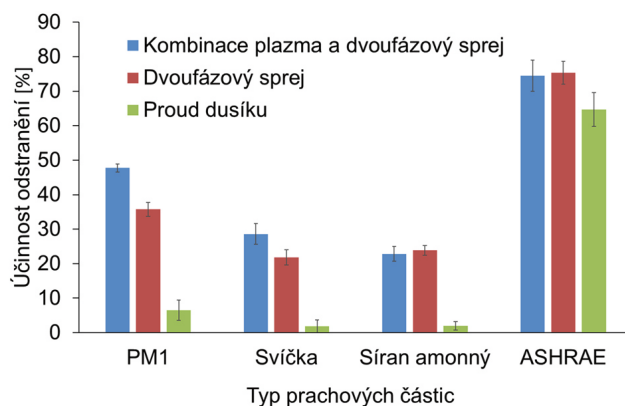
Tato pilotní studie ukázala, že za vybraných podmínek použití čištění papíru pomocí kombinace vzájemně koordinovaných trysek plazmatu a dvoufázového spreje vykazuje dobré výsledky zejména při odstraňování submikro- nových částic organické povahy. Tento způsob čištění má tak potenciál stát se alternativou k tradičně využívaným postupům. Je však nutné ve výzkumu dále pokračovat, aby se podařilo tuto metodu převést z modelových vzorků na reálné objekty a stala se využitelnou v restaurátorské praxi.

## PODĚKOVÁNÍ

*Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury v rámci řešení projektu NAKIII DH23P03OVV068 „Využití plazmatu pro ošetření knihovních fondů“.*

## POZNÁMKY

- <sup>1</sup> CDA – Clean Dry Air / čistý a suchý tlakový vzduch (<1 částice/cm<sup>3</sup>, rosný bod <-40 °C).
- <sup>2</sup> PM1 – hmotnostní frakce částic menších než 1 µm.
- <sup>3</sup> Mód – velikost částic s největší pravděpodobností výskytu (maximum na hustotě pravděpodobnosti).
- <sup>4</sup> GSD – Geometric Standard Deviation / geometrická směrodatná odchylka – míra rozptylu hodnot v lognormálním rozdělení (vždy ≥1).



**Obr. 6** Účinnost odstranění různých typů částic pomocí kombinace plazmatu s dvoufázovým sprejem (vzdálenost trysky plazmatu / dvoufázového spreje 20 mm / 10 mm), samotného dvoufázového spreje (vzdálenost trysky 10 mm) a proudu dusíku (vzdálenost trysky 10 mm) / Removal efficiency of different types of particles using the combination of plasma with the two-phase spray (plasma nozzle / two-phase spray distance 20 mm / 10 mm), the two-phase spray (nozzle distance 10 mm) and the nitrogen jet (nozzle distance 10 mm)

## LITERATURA

- BARTL, Ben; MAŠKOVÁ, Ludmila; PAULUSOVÁ, Hana; SMOLÍK, Jiří; BARTLOVÁ, Lenka a VODIČKA, Petr. The effect of dust particles on cellulose degradation. *Stud. Conserv.* 2016, vol. 61, no. 4, s. 203–208. Dostupné z: <https://www.doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000158>. [cit. 2024-09-17].
- BENEŠOVÁ, Marie a MAŠKOVÁ, Ludmila. *Metodika výběru prostředku k mechanickému čištění prachových částic z povrchu papíru*. Schválená metodika, Ministerstvo kultury, 37, 2015. Dostupné z: <https://invenio.nusl.cz/record/188293/files/content.csg.pdf>. [cit. 2024-09-18].
- BRIMBLECOMBE, Peter. Review article: The Composition of Museum Atmospheres. *Atmos. Environ.* 1990, vol. 24B, 1, s. 1–8. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0957-1272\(90\)90003-D](https://doi.org/10.1016/0957-1272(90)90003-D). [cit. 2024-09-17].
- BRIMBLECOMBE, Peter a GROSSI, S. C. The rate of darkening of material surfaces. *Air Pollution and Cultural Heritage*. London: Routledge, 2004, s. 193–198. ISBN 90-5809-682-3.
- ĎUROVIČ, Michal a kol. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka, 2002. ISBN 80-7185-383-6.
- FINE, Philip M.; CASS, Glen R. a SIMONEI, Bernd R. T. Characterization of Fine Particle Emissions from Burning Church Candles. *Environ. Sci. Technol.* 1999, vol. 33, s. 2352–2362. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es981039v>. [cit. 2024-10-15].
- GRAU-BOVÉ, Josep a STRLIČ, Matija. Fine particulate matter in indoor cultural heritage: a literature review. *Herit. Sci.* 2013, vol. 1, no. 8, s. 1–17. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/2050-7445-1-8>. [cit. 2024-10-17].
- HATCHFIELD, Pamela B. *Pollutants in the Museum Environment, Practical Strategies for Problem Solving in Design Exhibition and Storage*. London: Archetype Publications, 2002. ISBN 1873132964.
- IGLESIAS-CAMPOS, Manuel A.; RUIZ-RECASENE, Cristina a DÍAZ-GONZALEZ, Elisa. First experiments for the use of microblasting technique with powdered cellulose as a new tool for dry cleaning artworks on paper. *J. Cult. Herit.* 2014, vol. 15, s. 365–372. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.09.001>. [cit. 2024-10-23].

- ISO 638-1. *Paper, board, pulps and cellulosic nanomaterials — Determination of dry matter content by oven-drying method.* 2022.
- ISO 6588-1. *Paper, board and pulps — Determination of pH of aqueous extracts — Part 1: Cold extraction.* 2021.
- MOKRZYCKI, Wojciech a TATOL, Maciej. Color difference  $\Delta E$  - A survey. *Mach. Graph. Vis.* 2011, vol. 20, no. 4, s. 383–411. Dostupné z: <https://dl.acm.org/doi/abs/10.5555/3166160.3166161>. [cit. 2024-10-23].
- ISO 21920-2. *Geometrical product specifications (GPS) — Surface texture: profile — Part 2: terms, definitions and surface texture parameters.* 2021.
- JACKSON, D. J. a ENDRES, J. D. *Particle-Plasma Ablation Process.* Patent US 9,352,355 B1, 2016.
- KAZANSKII, Andrei; BLECHA, Tomáš; NEORALOVÁ, Jitka; SOUČKOVÁ, Magda a VÁVROVÁ, Petra. Bezpečnost neinvazivního průzkumu využívajícího záření o specifické vlnové délce. *Knihovna.* 2022, vol. 3378, no. 2, s. 78–95. Dostupné z: <https://knihovnavestevka.nkp.cz/archiv/2022-2/recenzovane-prispevky/bezpecnost-neinvazivniho-pruzkumu-vyuzivajiciho-zareni-o-specificke-vlnove-delce>. [cit. 2024-10-25].
- MAKOVEC, Michal. *Sestavení a testování vysokofrekvenčních plazmových trysek s aerosoly.* Zkrácená verze. Bakalářská práce, Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta MU: Brno, 2011, 42 s. Dostupné z: [https://is.muni.cz/th/q6bz9/bakalarska\\_prace\\_zkracena\\_verze.doc](https://is.muni.cz/th/q6bz9/bakalarska_prace_zkracena_verze.doc). [cit. 2024-10-30].
- MAŠKOVÁ, Ludmila a SMOLÍK, Jiří. Prach v knihovně. *Fórum pro konzervátory-restaurátory.* Brno: Technické muzeum v Brně 2013, s. 77–79. ISBN 978-80-86413-89-3.
- MAŠKOVÁ, Ludmila; SMOLÍK, Jiří a VODIČKA, Petr. Characterisation of Particulate Matter in Different Types of Archives. *Atmos. Environ.* 2015, vol. 107, s. 217–224. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.049>. [cit. 2024-09-18].
- MAŠKOVÁ, Ludmila; SMOLÍK, Jiří; ONDRÁČEK, Jakub; ONDRÁČKOVÁ, Lucie; TRÁVNÍČKOVÁ, Tereza a HAVLICA, Jaromír. *Air quality in archives housed in historic buildings: Assessment of concentration of indoor particles of outdoor origin.* *Build. Environ.* 2020, vol. 180, s. 100724. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.107024>. [cit. 2024-09-18].
- MAŠKOVÁ, Ludmila; SMOLÍK, Jiří; VÁVROVÁ, Petra; NEORALOVÁ, Jitka; SOUČKOVÁ, Magda; NOVOTNÁ, Dana; JANDOVÁ, Věra; ONDRÁČEK, Jakub; ONDRÁČKOVÁ, Lucie; KŘÍŽOVÁ, Tereza; KOCOVÁ, Kateřina a STANOVSKÝ, Petr. Carbon dioxide snow cleaning of paper. *Herit. Sci.* 2021a, vol. 9, no. 145, s. 1–15. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00622-0>. [cit. 2024-09-17].
- MAŠKOVÁ, L.; SMOLÍK, J. a ONDRÁČEK, J. *Zařízení na čištění knih a archiválií.* Česká republika, užitný vzor č. 34 970, 2021b. Dostupné z: <https://isdv.upv.gov.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0034/uv034970.pdf>. [cit. 2024-10-17].
- MAŠKOVÁ, Ludmila; SMOLÍK, Jiří; VÁVROVÁ, Petra; SOUČKOVÁ, Magda; NEORALOVÁ, Jitka; NOVOTNÁ, Dana; JANDOVÁ, Věra; ONDRÁČEK, Jakub; ONDRÁČKOVÁ, Lucie; KŘÍŽOVÁ, Tereza a KOCOVÁ, Kateřina. *Metodika čištění papíru, textilu a kolageních materiálů pomocí dvoufázového spreje sněhových částic CO<sub>2</sub> v nosném plynu.* Schválená metodika, Ministerstvo kultury, 245, 2022. Dostupné z: [https://invenio.nusl.cz/record/456803/files/000094122\\_1.pdf](https://invenio.nusl.cz/record/456803/files/000094122_1.pdf). [cit. 2024-10-17].
- MAŠKOVÁ, Ludmila; SMOLÍK, Jiří; VÁVROVÁ, Petra; NEORALOVÁ, Jitka; NOVOTNÁ, Dana; JANDOVÁ, Věra; ONDRÁČEK, Jakub; KOCOVÁ, Kateřina; MAREŠOVÁ, Adéla; ZEDNÍKOVÁ, Mária a SCHWARZ, Jaroslav. CO<sub>2</sub> snow microblasting of submicron particles from cellulose-based cultural heritage objects: Comparison with traditional dry cleaning methods. *J. Cult. Herit.* 2024, vol. 70, s. 1–11. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2024.08.008>. [cit. 2024-10-17].
- NAZAROFF, William W. Indoor particle dynamics. *Indoor Air.* 2004, vol. 14, no. 7, s. 75–183. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2024.08.00810.1111/j.1600-0668.2004.00286.x>. [cit. 2024-10-18].
- PANGALLO, Domenico; SIMONOVICOVÁ, Alexandra; CHOVA NOVÁ, Katarina a FERIANC, Peter. Wooden Art Objects and the Museum Environment: Identification and Biodegradative Characteristics of Isolated Microflora. *Lett. App. Microbiol.* 2007, vol. 45, s. 87–94. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2007.02138.x>. [cit. 2024-10-23].
- PAGELSA, J.; WIERZBICKA, A.; NILSSON, E.; ISAXON, C.; DAHL, A.; GUDMUNDSSON, A.; SWIETLICKI, E. a BOHGARD, M. Chemical composition and mass emission factors of candle smoke particles. *Aerosol Sci.* 2009, vol. 40, s. 193–208.
- PEARLSTEIN, E. J.; CABELLI, D.; KING, A. a INDICTOR, N. Effects of eraser treatment on paper. *J. Am. Inst. Conserv.* 1982, vol. 22, no. 1, s. 1–12.
- PTI. *Powder Technology Inc. ASHRAE Test Dust #1 Per ANSI/ASHRAE 52.1 and 52.2.* Dostupné z: <https://www.powdertechologyinc.com/product/ashrae-test-dust-1/>. [cit. 2024-09-09].
- SHERMAN, Robert. 20 - Carbon dioxide snow cleaning. In: Kohli, Rajiv; Mittal, K.L. (eds.). *Developments in Surface Contamination and Cleaning.* Houston: William Andrew Inc., 2008, s. 987–1012. ISBN 978-0-8155-1555-5.
- SHUNKO, Evgeny V. a BELKIN, Veniamin S. Cleaning properties of atomic oxygen excited to metastable state 2s22p4(1S0). *J. Appl. Physics.* 2007, vol. 102, no. 8, s. 083304. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.2794857>. [cit. 2024-10-30].
- STOVELAND, Lena P.; FRØYSAKER, Tina; STOLS-WITLOX, Martje; GRØNTØFT, Terje; STEINDAL, Calin C.; MADDEN, Odile a ORMSBY, Bronwyn. Evaluation of novel cleaning systems on mock-ups of unvarnished oil paint and chalk-glue ground within the Munch Aula Paintings Project. *Herit. Sci.* 2021, vol. 9, s. 144. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00599-w>. [cit. 2024-10-30].