

**SBORNÍK KONFERENCE
POKROČILÉ TECHNIKY ČIŠTĚNÍ KNIHOVNÍCH A
ARCHIVNÍCH MATERIÁLŮ**

21. červen 2022, Praha

PODPOŘENÉ PROJEKTEM MINISTERSTVA KULTURY
NAKI II DG18P02OVV048

„VÝZKUM A VÝVOJ POKROČILÝCH TECHNIK ČIŠTĚNÍ KNIH A
RUKOPISŮ“

**PROCEEDINGS OF CONFERENCE
ADVANCED TECHNIQUES FOR CLEANING
LIBRARY AND ARCHIVAL MATERIALS**

21st June 2022, Prague

SUPPORTED BY THE MINISTRY OF CULTURE
NAKI II DG18P02OVV048

„RESEARCH AND DEVELOPMENT OF ADVANCED TECHNIQUES
OF CLEANING OF BOOKS AND MANUSCRIPTS“

Vydal Ústav chemických procesů AV ČR
Published by the Institute of Chemical Process Fundamentals
Editor: Lucie Ondráčková
Praha 2022
ISBN: 978-80-86186-23-8

© Ústav chemických procesů AV ČR, 2022

OBSAH

PROGRAM.....	5
ÚVOD.....	7
METODIKA ČIŠTĚNÍ PAPÍRU, TEXTILU A KOLAGENNÍCH MATERIÁLŮ POMOCÍ DVOUFÁZOVÉHO SPREJE SNĚHOVÝCH ČÁSTIC OXIDU UHLIČITÉHO V NOSNÉM PLYNU.....	8
ČIŠTĚNÍ POVRCHU HISTORICKÝCH DOKUMENTŮ POMOCÍ PULZNÍHO INFRAČERVENÉHO CO ₂ LASERU	14
KONTROLA ÚČINKŮ VYBRANÝCH TYPŮ ČIŠTĚNÍ NA FYZICKÝ STAV MATERIÁLŮ NA BÁZI CELULÓZY....	18
PRŮZKUM FONDU SE ZAMĚŘENÍM NA ZNEČIŠTĚNÍ KNIH.....	26
MOŽNOST VYUŽITÍ POKROČILÝCH ČISTÍCÍCH METOD PRO ČIŠTĚNÍ VAZEBNÍCH USNÍ A PERGAMENŮ	35
POUŽITÍ MODERNÍCH METOD PRO ČIŠTĚNÍ PVC: SROVNÁNÍ TEA CO ₂ LASERU A DVOUFÁZOVÉHO CO ₂ SPREJE.....	41
PŘEDSTAVENÍ LINKY PRO ČIŠTĚNÍ KNIHOVNÍCH A ARCHIVNÍCH FONDŮ A UKÁZKY MĚŘENÍ ÚČINNOSTI METOD NA REÁLNÝCH VZORCÍCH.....	45

PROGRAM

9:30-10:00 Registrace - Registration
10:00 Zahájení konference - Opening of the conference
Metodika čištění papíru, textilu a kolagenních materiálů pomocí dvoufázového spreje sněhových částic oxidu uhličitého v nosném plynu Ludmila Mašková, Jiří Smolík, Petra Vávrová, Magda Součková, Jitka Neoralová, Dana Novotná, Věra Jandová, Jakub Ondráček, Lucie Ondráčková, Tereza Křížová, Kateřina Kocová
Metodika čištění papíru, textilu a kolagenních materiálů pomocí pulzního infračerveného TEA CO2 laseru Věra Jandová, Ludmila Mašková, Radek Fajgar, Jiří Smolík, Petra Vávrová, Jitka Neoralová, Magda Součková, Dana Novotná, Kateřina Kocová
11:00-11:20 Přestávka na kávu - Coffee Break
Kontrola účinků vybraných typů čištění na fyzický stav materiálů na bázi celulózy Jitka Neoralová, Petra Vávrová, Magda Součková, Kateřina Kocová, Markéta Havlová, Dana Novotná, Ludmila Mašková, Věra Jandová, Jiří Smolík
Průzkum fondu se zaměřením na znečištění knih Dana Novotná, Jitka Neoralová, Petra Vávrová, Kateřina Kocová, Markéta Havlová
12:00-13:00 Přestávka na oběd - Lunch Break
Možnosti využití pokročilých čistících metod pro čištění vazebních usní a pergamenů Magda Součková, Věra Jandová, Ludmila Mašková, Kateřina Kocová, Tereza Křížová, Markéta Havlová, Jitka Neoralová, Petra Vávrová, Jiří Smolík
Použití moderních metod pro čištění PVC: srovnání TEA CO2 laseru a dvoufázového CO2 spreje Markéta Havlová, Kateřina Kocová, Magda Součková, Jitka Neoralová, Ludmila Mašková, Dana Novotná, Petra Vávrová
Představení linky pro čištění knihovních a archivních fondů a ukázky měření účinnosti metod na reálných vzorcích Kateřina Kocová, Markéta Havlová, Petra Vávrová, Jitka Neoralová, Magda Součková, Dana Novotná, Ludmila Mašková, Věra Jandová, Jiří Smolík
14:00 Zakončení konference - Closing of the Conference

ÚVOD

Čištění povrchu archiválií a knih patří mezi základní konzervátorské zásahy. Důvodem jsou zejména přiblížení se původnímu vzhledu a zastavení degradačních procesů vlivem přítomných nečistot. Nečistoty bývají nejrůznějšího původu, jejich nejčastější podstatnou složku však tvoří prachové částice.

V období 2018-22 jsou v rámci projektu NAKI II DG18P020VV048 "Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů", řešeném Ústavem chemických procesů AV ČR ve spolupráci s Národní knihovnou ČR, zkoumány nové postupy, využitelné pro restaurování knihovních a archivních fondů. Výzkum je zaměřen na dvě techniky: Laserové čištění povrchu pomocí pulzního infračerveného TEA CO₂ laseru a pneumatické čištění povrchu dvoufázovým sprejem sněhových mikročástic oxidu uhličitého v nosném plynu.

Jiří Smolík
Hlavní řešitel projektu

METODIKA ČIŠTĚNÍ PAPÍRU, TEXTILU A KOLAGENNÍCH MATERIÁLŮ POMOCÍ DVOUFÁZOVÉHO SPREJE SNĚHOVÝCH ČÁSTIC OXIDU UHLIČITÉHO V NOSNÉM PLYNU

Ludmila Mašková¹, Jiří Smolík¹, Petra Vávrová², Magda Součková², Jitka Neoralová², Dana Novotná², Věra Jandová¹, Jakub Ondráček¹, Lucie Ondráčková¹, Tereza Křížová², Kateřina Kocová²

¹Ústav chemických procesů AV ČR, maskova@icpf.cas.cz

²Národní knihovna ČR

Klíčová slova: Dvoufázový sprej, oxid uhličitý, čištění, prachové částice

SUMMARY

The aim of this work was to create a methodology, which can be used to remove dust particles from the surface of paper, textiles, and collagen materials using a two-phase spray of CO₂ snow particles in the carrier gas. The result is an effective and safe alternative to existing cleaning methods. Furthermore, the aim was to compare the results of this type of treatment with commonly used procedures of mechanical cleaning of library collections and archival documents and thus analyze in detail the possible potential use of the new method.

ÚVOD

Prachové částice dělíme podle jejich velikosti na hrubé (> 1 μm) a jemné (< 1 μm). Hrubé částice obvykle pokrývají velkou část vnějšího povrchu knihy (Lloyd a kol., 2002), zatímco jemné částice vzhledem ke své velikosti mohou pronikat i mezi listy knih (Smolík a kol., 2013). 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. Výsledky předchozí certifikované metodiky, která detailně porovnávala 15 běžně užívaných způsobů mechanického čištění, však odhalily jejich problematičnost (Benešová a Mašková, 2015). Největší slabinou se ukázalo: (a) nedostatečné odstranění především submikronových částic, (b) poškození ošetřovaného povrchu nebo (c) zanechání reziduí čistících materiálů a s ním spojené riziko degradace (Pearlstein a kol., 1982). To naznačuje, že vývoj nových alternativních metod, které by eliminovaly tyto problémy, je velmi žádoucí.

Velmi slibné se v rámci předchozí metodiky ukázalo čištění pomocí stlačeného vzduchu. Nicméně bylo zřejmé, že specifikace vhodných parametrů této metody vyžaduje podrobnější výzkum (Benešová a Mašková, 2015). Hrubé částice lze z povrchu odfukováním odstraňovat velmi efektivně, avšak problém nastává u jemných částic. Usazená částice je k povrchu vázána adhezí silou, která odpovídá průměru této částice (~d). Při ofukování vyvíjí pohybující se plyn na částici sílu o velikosti odpovídající jejímu průřezu (~d²). Na povrchu ošetřovaného materiálu nebo v jeho těsné blízkosti je však, v

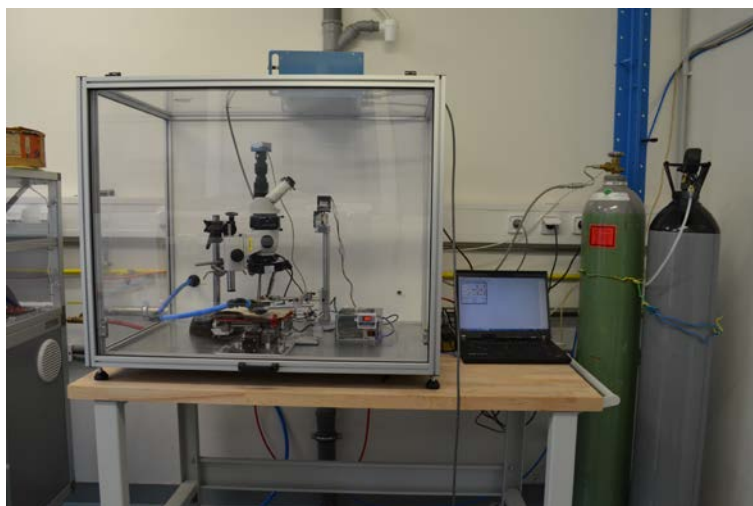
důsledku přítomnosti tzv. mrtvé zóny v mezní vrstvě, tato síla velmi nízká. Z toho vyplývá, že pro velmi malé částice nelze silou samotného pohybujícího se plynu překonat adhezní sílu, která je váže k povrchu (Sherman, 2007).

Řešení se nabízí v zařazení mikročástic čistícího materiálu do proudu pohybujícího se plynu. Tyto částice narážejí na povrch, předávají svou hybnost usazené částici a dokáží tak překonat adhezní síly i v případě jemných částic. Mikročásticemi mohou být např. skleněné kuličky nebo kousky celulózy (Iglesias-Campos a kol., 2014). Nicméně i zde je riziko zanechání reziduí na ošetřovaném povrchu. Při použití částic CO₂ toto riziko odpadá, neboť po ukončení čistícího procesu dochází k jejich odpaření (Sherman, 2007).

METODIKA

Zařízení, kterým lze čistit knihovní a archivní materiály pomocí dvoufázového spreje sněhových částic CO₂ v nosném plynu, se skládá z několika hlavních komponent, které jsou vzájemně propojeny. Hlavní součástí představuje generátor dvoufázového spreje. Při čištění je nezbytné zajistit přímé odsávání uvolněných depositů, aby se zabránilo jejich zpětnému usazení na čištěný povrch. Vzhledem k tomu, že při aplikaci sněhových částic CO₂ dochází k ochlazení povrchu ošetřovaného objektu, je třeba předcházet kondenzaci vzdušné vlhkosti na materiálu např. pomocí topné podložky, box se sníženou vzdušnou vlhkostí, popřípadě i pouze vhodnou manipulací s tryskou. Zároveň je nezbytné v průběhu celého čistícího procesu vizuálně kontrolovat stav objektu.

Dvoufázový sprej lze aplikovat několika způsoby. Rozhodujícím kritériem je především přístrojové vybavení pracoviště a dále možnost transportu ošetřovaných objektů. Automaticky lze knihovní materiály čistit např. pomocí přístroje DustCAT (Dust Cleaned And Trapped) (Mašková a kol., 2021) uvedeném na Obr. 1.



Obr. 1: Přístroj DustCAT – automatická stanice na čištění knihovních a archivních materiálů pomocí dvoufázového spreje

K ověření vhodnosti metody byly připraveny vzorky jednotlivých materiálů o rozměru 4 x 4 cm. Vybrané vzorky byly následně znečištěny třemi druhy prachových částic: i) prach Ashrae (Test Dust #1, Particle Technology Ltd), ii) slonovinová černá 12000 (Kremer Pigmente GmbH & Co.) a iii) knihovní prach depositářů Národní knihovny ČR, odebraný při čištění 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.

V rámci vyhodnocování výsledků byly sledovány parametry účinnosti odstranění prachu, estetické efektivity a zároveň bezpečnosti dané metody čištění. Účinnost odstranění prachu byla sledována před a po aplikaci prachu a následně po mechanickém čištění pomocí analytických vah s přesností ± 0.01 mg (XS105, Mettler Toledo). Estetická účinnost čištění byla hodnocena pomocí změny baravnosti v barevném prostoru CIELab, Měření bylo provedeno pomocí spektrofotometru Minolta CM-508d s měřicí clonou o velikosti 3 mm v režimu SAV. Bezpečnost dané metody čištění byla posuzována na základě několika kritérií. Mikroskopická analýza byla provedena pomocí Elektornové skenovací mikroskopie (SEM, Tescan Indus s detektorem sekundárních elektronů) a 3D optická mikroskopie (Hirox). Dále byl hodnocen vliv ošetření na změnu mechanických vlastností materiálu. U papíru a textilu byla testována schopnost snášet opakované přehýbání při současném namáhání tahem. Test byl proveden na testovacím přístroji dle Schoppera - Frank 13505 (upínací síla 9,81N). Vzorky o rozměru 10 x 1,5 cm, připraveny v podélném a příčném směru, byly dle ISO 187 kondicionovány v klimakomoře při teplotě 23°C a relativní vlhkosti 50%. U kolagenních materiálů byla měřena pevnost v tahu a tažnost ve směru podél a napříč na univerzálním zkušebním stroji UTS podle ISO 3376 po klimatizaci vyseknutých vzorků po dobu 24 hodin při 23°C a 50% relativní vlhkosti. Také byla mikroskopicky měřena teplota smrštění vzorků (Olympus BX 60, zvětšení 40x) s využitím vyhřívaného stolku (Mettler FP82 Hot Stage), rychlost zahřívání 2°C.

VÝSLEDKY

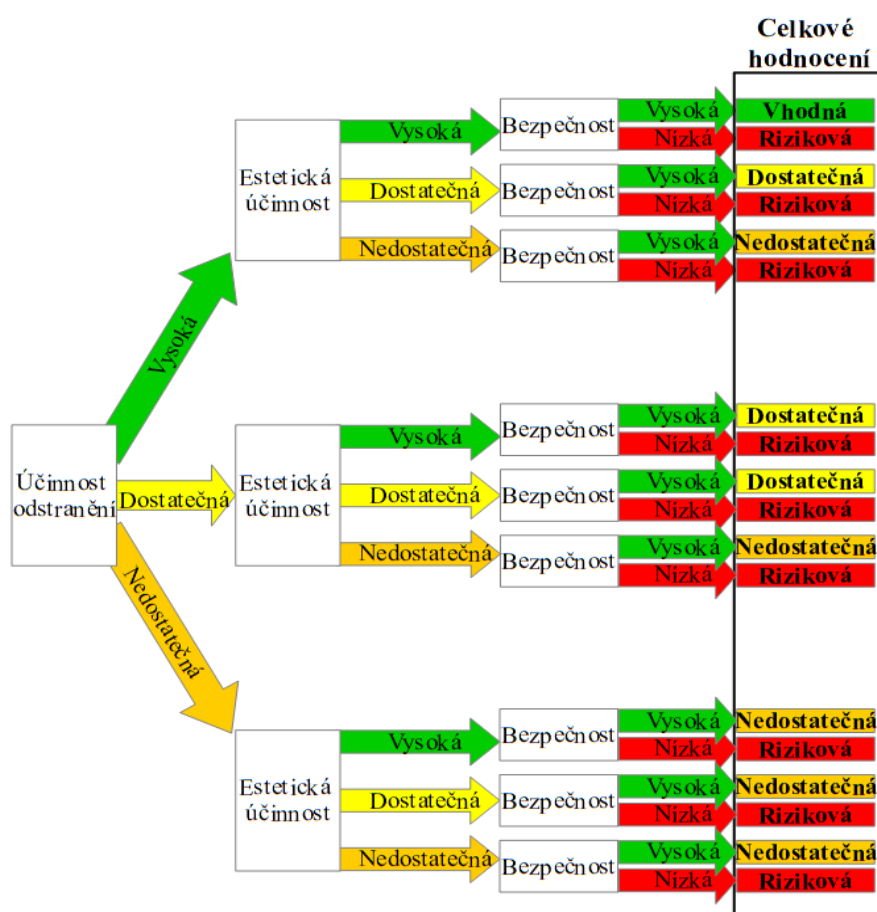
Hodnoceno bylo čištění tří typických skupin knihovních materiálů, a to papíru, kolagenního materiálu a textilu. Vzorky byly navrženy tak, aby co nejvíce odpovídaly reálným objektům. V první fázi byl sledován vliv ošetření vysokou intenzitou dvoufázového spreje na degradaci čistých materiálů. Nejprve bylo vybráno 4 - 5 typických zástupců pro každou ze skupin zkoumaných knihovních materiálů. Cílem bylo vytipovat nejsenzitivnějšího zástupce z dané skupiny materiálů, který vykazuje po čištění nejvyšší úroveň degradace. Na základě výsledků byl pro další testy vybrán dřevitý papír, textil Coloret a třísložiněnou useň teletinu.

Parametry účinnosti a bezpečnosti čištění pomocí dvoufázového spreje byly porovnány se čtyřmi metodami mechanického čištění, které byly doporučeny jako nejvhodnější v rámci předchozí certifikované metodiky (Benešová a Mašková, 2015). V rámci vyhodnocování výsledků byly sledovány parametry účinnosti odstranění prachu, estetické efektivity a zároveň bezpečnosti dané metody čištění. Stanovená kritéria posouzení výsledku jsou uvedena v Tab. 1.

Tab. 1: Kritéria hodnocení vhodností metod čištění.

Kritérium	Metoda hodnocení	Výsledek	Označení výsledku
Účinnost odstranění	Úbytek hmotnosti prachu	60-100%	vysoká
		40-60%	dostatečná
		<40%	nedostatečná
Estetická účinnost	Změna barevnosti	60-100%	vysoká
		40-60%	dostatečná
		<40%	nedostatečná
Bezpečnost	Mikroskopie, mechanické testy, změna barevnosti	Beze změny	vysoká
		Poškození	nízká

Kombinací jednotlivých kritérií byla daná metoda zařazena do jednoho ze čtyř výsledků celkového hodnocení jako: a) vhodná, b) dostatečná, c) nedostatečná nebo d) riziková. Mechanismus rozhodování je znázorněn ve vývojovém diagramu (Obr. 2).



Obr. 2: Rozhodovací mechanismus pro celkové hodnocení čistících metody pomocí kombinace jednotlivých kritérií

Celkové hodnocení pro jednotlivé typy materiálů je uvedeno v Tab. 2. Ve srovnání s běžně používanými metodami čištění vykazovalo ošetření pomocí dvoufázového spreje velmi dobré výsledky, a proto ho lze doporučit jako vhodnou alternativu k tradičním metodám mechanického čištění. Samotný nosný plyn neodstraňoval částice dostatečně efektivně a zařazením částic CO₂ do proudu se účinnost čištění výrazně zlepšila. Pro papír a textil nebyly pozorovány žádné změny ve vlastnostech materiálu, a proto je možné u těchto materiálů použít i vysokých intenzit spreje. Pro textil se čištění pomocí vysoké intenzity dvoufázového spreje ukázalo jako nejvhodnější ze všech porovnávaných způsobů ošetření. Pro papír bylo velmi dobrých výsledků dosaženo již při střední intenzitě čištění. Obdobně dobré výsledky v případě papíru vykazovalo ošetření pomocí plastického bloku na bázi pryže. Nicméně v případě aplikace speciálních materiálů přetrvává jisté riziko zanechání reziduí na čištěném objektu. Z Tab. 2 je dále patrné, že opatrnosti je třeba v případě kolagenních materiálů, u kterých bylo pozorováno narušení povrchu a zhoršení mechanických vlastností.

Tab. 2: Celkové závěry vyhodnocení vhodnosti použití metod čištění

Metoda čištění	Papír	Kolagenní materiál	Textil
Dvoufázový sprej	vhodná	riziková	vhodná
Nosný plyn bez částic CO ₂	dostatečná	riziková	dostatečná
Pružný blok pryž	dostatečná	riziková	nedostatečná
Pružný blok butadien-styrenový kaučuk	riziková	riziková	nedostatečná
Plastický blok pryž	vhodná	riziková	dostatečná
Pevný blok PVC	riziková	nedostatečná	dostatečná

ZÁVĚR

Srovnání výsledků čištění pomocí dvoufázového spreje a běžně využívaných způsobů jasně ukazuje, že dvoufázový sprej představuje velmi dobrou alternativu k tradičním postupům mechanického čištění knihovních a archivních dokumentů. Je zřejmé, že použitím této metodiky lze v praxi výrazně zkvalitnit restaurátorské zásahy.

LITERATURA

Lloyd, H. a kol. The effects of visitor activity on dust in historic collections. *The Conservator*, 26, 72-84, (2002).

Smolík, J. a kol. Deposition of Suspended Fine Particulate Matter in a Library. *Heritage Science*, 1, 7, 1-5, (2013).

Brimblecombe, P. a Grossi, S.C. The rate of darkening of material surfaces. *Air Pollution and Cultural Heritage*. London : *Routledge*, 193-198, (2004).

Hatchfield, P.B. Pollutants in the Museum Environment, Practical Strategies for Problem Solving in Designm Exhibition and Storage . London : *Archetype Publications*, (2002).

Nazaroff, W.W. Indoor particle dynamics. *Indoor Air*, 14, 7, 75-183, (2004).

Pangallo, D. a kol. Wooden Art Objects and the Museum Environment: Identification and Biodegradative Characteristics of Isolated Microflora. *Lett. Applied Microbiol.*, 45, 87-94, (2007).

Benešová, M. a Mašková, L. Metodika výběru prostředku k mechanickému čištění prachových částic z povrchu papíru. Praha : *ÚCHP AV ČR, NK ČR*, osvědčení 37/2015, (2015).

Pearlstein, E.J. a kol. Effects of eraser treatment on paper. *J. Am. Inst. Conserv.*, 22, 1, 1-12, (1982).

Sherman, R. Carbon Dioxide Snow Cleaning. *Particulate Sci. Technol.* 25, 1, 37-57, (2007).

Iglesias-Campos, M.A. a kol. First experiments for the use of microblasting technique with powdered cellulose as a new tool for dry cleaning artworks on paper. *J. Cult. Herit.* 15, 365-372, (2014).

Mašková, L. a kol. Zařízení na čištění knih a archiválií. *Ústav chemických procesů AV ČR*, Užitený vzor CZ 34970, 30. 03. 2021.

ČIŠTĚNÍ POVRCHU HISTORICKÝCH DOKUMENTŮ POMOCÍ PULZNÍHO INFRAČERVENÉHO CO₂ LASERU

Věra JANDOVÁ¹, Ludmila MAŠKOVÁ¹, Radek FAJGAR¹, Jiří SMOLÍK¹, Petra VÁVROVÁ¹,
Jitka NEORALOVÁ², Magda SOUČKOVÁ², Dana NOVOTNÁ², Kateřina KOCOVÁ²

¹ Ústav chemických procesů, AV ČR v.v.i., Praha, Česká Republika, jandova@icpf.cas.cz

² Národní knihovna ČR, Praha, Česká Republika, Petra.Vavrova@nkp.cz

Klíčová slova: Pulzní infračervený CO₂ laser, Historické dokumenty, Ablace nečistot,
Skenovací elektronový mikroskop

SUMMARY

Surface cleaning of archives and books is one of the basic conservation interventions. The aim of this research is to determine whether a pulsed infrared CO₂ laser is a suitable technique for removing dust particles from a contaminated surface without damaging the treated library materials (collagen material, paper and textiles). The threshold intensity at which ablation of impurities from the surface will begin and the threshold intensity at which material degradation begins will be determined.

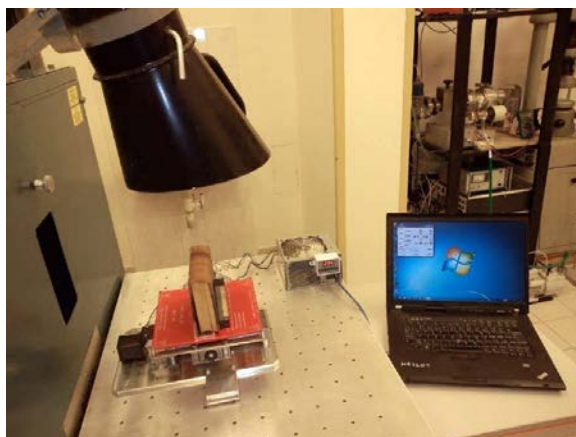
ÚVOD

Čištění povrchu archiválií a knih patří mezi základní konzervátorské zásahy. Cílem tohoto výzkumu je zjistit, zda je pulzní infračervený CO₂ laser vhodnou technikou pro odstranění prachových částic ze znečištěného povrchu, aniž by došlo k poškození ošetřovaného knihovního materiálu (kolagenní materiál, papír a textil). Cílem této studie je stanovit prahovou intenzitu, při které bude začínat ablace nečistot z povrchu a zároveň určit takovou prahovou intenzitu, při které začíná degradace knihovních materiálů (Mašková a kol., 2021).

METODY MĚŘENÍ

Jednotlivé vzorky (kolagenní materiál, papír a textil) určené pro laserovou ablaci pulzním IČ CO₂ laserem (vlnová délka 10,6 μm) byly připraveny ve velikosti 4 x 4 cm. Následně byly na tyto vzorky nanášeny prachové částice typu „slonovinová čerň pravá 12000 (Kremer Pigmente GmbH & Co.)“ pomocí pryžového válečku a to vždy ve dvou vrstvách tak, aby bylo dosaženo rovnoměrného pokrytí povrchu vzorků.

K čištění byl použit pulzní IČ CO₂ laser (Plovdiv University), který byl naladěn na linii P20 přechodu 00⁰1-10⁰ s odpovídajícím vlnočtem 944,2 cm⁻¹. Hustota energie nefokusovaného laserového záření byla v rozmezí 0,65-0,70 J/cm². Objekt byl umístěn na mobilní 3D stůl s programovatelným posunem. V průběhu čištění byl uvolněný materiál odsáván pomocí vzduchotechniky s ústím nad ošetřovaným objektem. Uspořádání zařízení v průběhu čištění je zobrazeno na Obr. 1.



Obr. 1: Uspořádání zařízení v průběhu čištění pomocí pulzního IČ CO₂ laseru

K vyhodnocení vlivu čištění na možné poškození povrchu materiálu byl použit Skenovací elektronový mikroskop a Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (SEM/EDX) od firmy TESCAN INDUSEM. SEM disponuje rozlišením 10 nm s urychlujícím napětím 5-30 kV. EDX je vybavený analyzátozem Bruker s beryliovým okénkem a s rozlišením 125 eV.

Dle předešlým studií a experimentů byly vybrané materiály čištěny s nejnižším výkonem laseru, bez použití optické čočky a se zvoleným počtem pulzů 2, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 100, 200 a 500 (Smolík a kol., 2018; Smolík a kol., 2019; Smolík a kol., 2020). Ke každé sérii materiálů bylo zároveň i provedeno srovnávací měření neozářených, původních vzorků bez naneseného prachu.

VÝSLEDKY, DISKUSE

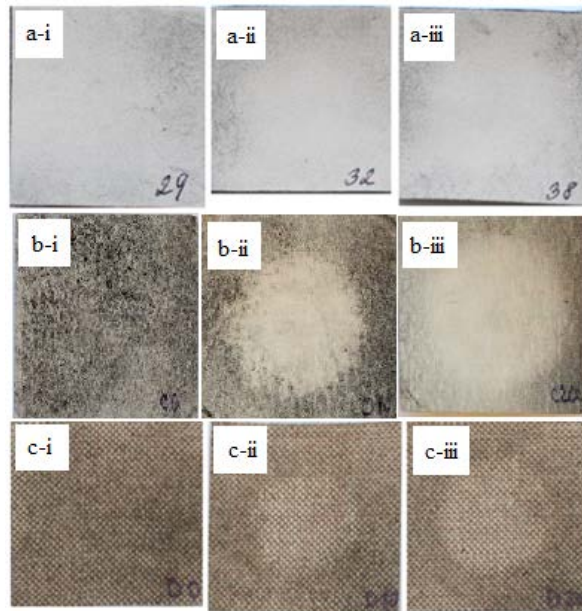
Na základě prvotních experimentů byly zvoleny podmínky pulzní IČ CO₂ laserové ablace vybraných knihovních materiálů (useň teletina, dřevitý papír, textil Coloret). Ozařování všech vzorků bylo provedeno za konstantního nižšího výkonu IČ CO₂ laseru (1,6 J/pulz) bez použití optické čočky (fokusevaného laserového paprsku), aby v průběhu laserového čištění nedocházelo k poškození povrchů ozařovaných materiálů. Na všech sériích vzorků pořízených pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) bylo možné pozorovat degradaci povrchu na základě počtu pulzů laseru.

U znečištěných vzorků usně teletina bylo zjištěno, že při ozáření materiálu 5 pulzy dochází ke snížení pokrytí povrchu částicemi prachu (Obr. 2a). Zároveň SEM analýzou bylo prokázáno, že docházelo nejen k odstranění nanesených nečistot, ale hlavně k poškození povrchu materiálu již u 35 pulzů (popraskaný, odloupený povrch). Po 200 pulzech bylo zřetelně vidět zkroucení vzorku způsobené teplem (Obr. 3a). Z těchto důvodů byla jako vhodná intenzita čištění znečištěného materiálu usně teletina zvoleno ozáření 5 až 10 pulzy IČ CO₂ laserem.

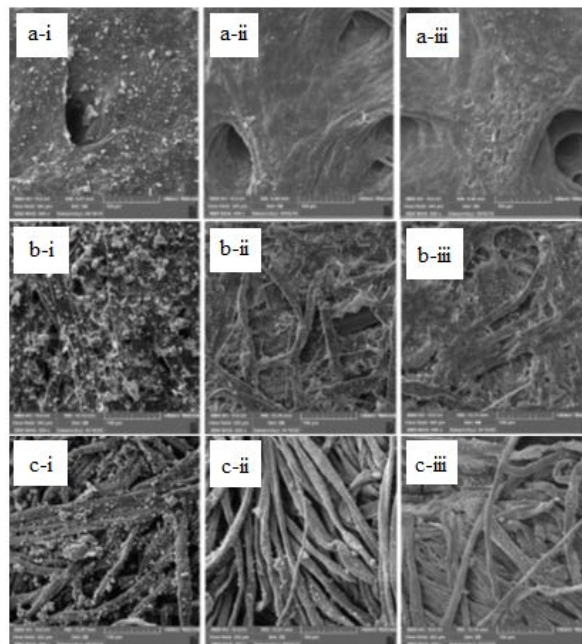
V případě znečištění dřevitého papíru slonovinovou černí, byla značná část naneseného prachu odstraněna laserem již během prvních 5-10 pulzů (Obr. 2b). Následně SEM analýza ukázala, že na vláknech znečištěných vzorků se po použití 15 pulzů objevily dírký nepravidelného tvaru. S rostoucím počtem použitých pulzů se úroveň degradace vláken zvětšovala (obr. 3b). Z tohoto důvodu se jako vhodná intenzita pro použití v dalších testech ukázalo ošetření pomocí 10 pulzy.

Při nanášení nečistoty slonovinová černí na povrch materiálu textil Coloret docházelo k zachycení nečistot i do klastrů vláken. Pomocí laserového paprsku byla tato

nečistota rozdrčena a následně odstraněna jak na povrchu, tak i mezi vlákny daného textilního materiálu (Obr. 2c). Analýza SEM prokázala úbytek částic a zároveň poškození vláken již po ozáření 10 pulzy (Obr. 3c). Vzhledem k nepříznivým výsledkům v případě prachu slonovinová černě se jeví použití této metody pro textil jako problematické. Z těchto důvodů nelze čištění textilu pulzním IČ CO₂ laserem doporučit v restaurátorské praxi.



Obr. 2: Zobrazení vzorků a) usně teletina, b) dřevitého papíru a c) textilu Coloret znečištěné slonovinovou černí (i) před použitím laseru a po ozáření laserem (ii) 10 pulzy a (iii) 200 pulzy.



Obr. 3: Skenovací elektronový mikroskop (SEM) vzorků a) usně teletina, b) dřevitého papíru a c) textilu Coloret znečištěné slonovinovou černí (i) před použitím laseru a po ozáření laserem (ii) 10 pulzy a (iii) 200 pulzy.

ZÁVĚR

Při čištění povrchů znečištěného dřevitého papíru a usně teletiny se ukázalo, že použitím IČ CO₂ laseru lze účinně odstranit nanesené částice. Pro textil nelze tuto techniku doporučit z důvodu propálení vláken, které se prokázalo již od použití 10 pulzů. Působením pulzního IČ CO₂ laseru nebylo způsobeno žádné poškození mikrostruktury povrchu dřevitého papíru a či usně teletiny, a tudíž lze tuto metodu čištění považovat z tohoto hlediska za bezpečnou.

Předkládané výsledky použité metody ukazují, že použití pulzního IČ CO₂ laseru představuje vhodnou alternativu k tradičním postupům mechanického čištění knihovních dokumentů. Je zřejmé, že použitím této metodiky lze v praxi výrazně zkvalitnit restaurátorské zákroky.

Při zvažování vhodnosti použití IČ CO₂ laseru pro čištění všech typů materiálů je vždy nutné vzít také v úvahu i jejich případné počáteční poškození a laser použít jen u materiálů s uzavřenými neporušenými povrchy.

LITERATURA

Mašková, L. a kol., Čištění knihovních materiálů pomocí pulzního infračerveného TEA CO₂ laseru, *Fórum pro konzervátory-restaurátory (Roč. XI / č. 1) (2021)*

Smolík J. a kol., Průběžná zpráva k projektu: Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů, *ÚCHP AV ČR, NK ČR (2018)*

Smolík J. a kol., Průběžná zpráva k projektu: Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů, *ÚCHP AV ČR, NK ČR (2019)*

Smolík J. a kol., Průběžná zpráva k projektu: Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů, *ÚCHP AV ČR, NK ČR (2020)*

KONTROLA ÚČINKŮ VYBRANÝCH TYPŮ ČIŠTĚNÍ NA FYZICKÝ STAV MATERIÁLŮ NA BÁZI CELULÓZY

Jitka NEORALOVÁ¹, Petra VÁVROVÁ¹, Magda SOUČKOVÁ¹, Kateřina KOCOVÁ¹, Markéta HAVLOVÁ¹, Dana NOVOTNÁ¹, Ludmila MAŠKOVÁ², Věra JANDOVÁ², Jiří SMOLÍK²

¹ Národní knihovna ČR, Praha, Česká Republika, jitka.neoralova@nkp.cz

² Ústav chemických procesů AV ČR, Praha, Česká republika, email@network.com

Klíčová slova: laser, sněhové částice CO₂, čištění, knihy

SUMMARY

Dust is a natural part of the environment. The automotive industry, industrial production, and the burning of solid fuels in residential buildings contribute to the creation of dust, which then enters the interior spaces of libraries and archives. Dust-forming particles are also released from materials in the interior or directly from library collections. The risk of damage to library materials in connection with pollution arises when there is an increased concentration of dust particles in the storage environment and the formation of layers of dirt on the surface of library or archive units. Dust reacts with moisture and the resulting pollutants can negatively affect the physical condition of materials, especially organic ones. Dust contains mold spores and higher surface contamination can promote microbiological infestation of library collections. To limit the negative impact of dust and maintain an acceptable level of flying dust in the storage environment of library collections, it is necessary to keep the collections clean using selected cleaning methods that do not damage the book binding materials. Cleaning with special technologies such as laser or two-phase spray of CO₂ snow particles in the carrier gas is an effective and suitable starting point in cases where the historic object cannot be cleaned by other methods or other techniques would be ineffective due to the nature of the impurities. Due to the photothermal reaction of infrared lasers or the photooxidation reaction of UV lasers, it is necessary to monitor and control what types of damage or degradation products may occur during laser cleaning under certain conditions.

ÚVOD

Prach je přirozenou součástí životního prostředí. Do vnitřních prostor knihoven a archivů proniká z vnějšího okolí, kde se na jeho vzniku podílí jak automobilový průmysl, industriální výroba tak spalování pevných topiv v obytných budovách. Částice tvořící prach se uvolňují také z materiálů v interiéru či přímo z knihovnických fondů. Riziko poškození knihovnických materiálů v souvislosti se znečištěním vzniká při zvýšené koncentraci prachových částic v úložném prostředí a tvorbě vrstev nečistot na povrchu knihovnických či archivních jednotek. Prach reaguje s vlhkostí a vzniklé polutanty mohou negativně ovlivnit fyzický stav materiálů, především organických. Prach obsahuje spóry plísní a vyšší povrchové znečištění může podporovat mikrobiologické napadení fondů. K omezení negativního působení prachu a udržování přijatelné míry polétavého prachu v prostředí uložení knihovnických fondů je nezbytné fondy udržovat v čistotě vybranými čisticími metodami, které nepoškozují materiály knižní vazby. Čištění pomocí speciální technologie jako je laser nebo dvoufázový sprej sněhových částic CO₂ v nosném plynu je

efektivní a vhodné východisko v případech, kdy historický objekt nemůže být čištěn jinými metodami či technikami nebo by vzhledem k charakteru nečistot byly jiné metody neúčinné. Vzhledem k působení fototermické reakce u laserů pracujících v oblasti infračerveného záření či foto-oxidační reakce u laserů pracujících v UV oblasti záření, je nezbytné sledovat a kontrolovat jaké typy poškození či jaké produkty degradace mohou za určitých podmínek při laserovém čištění vzniknout.

KONTROLA MATERIÁLU PO APLIKACI TEA CO₂ LASERU

Efekt laseru v IR oblasti je fototermický, redukuje kovalentní vazby a má obecně dobré čisticí účinky. Nežádoucím efektem je ale změna barvy, a to především pokud je ozařována přímo barevná vrstva nebo pokud laser proniká přes lakovou vrstvu až k pigmentu. Tato fotochemická modifikace souvisí s tvorbou radikálů a iontů pocházející přímo z procesu ablace laserem vytvářející foto-oxidační produkty [Bordalo, 2006]. Nejčastějším sledovaným jevem jsou proto změny barevnosti a morfologie povrchu čištěného materiálu [Andreotti, 2006]. Účinnost čištění a změny povrchu jsou sledovány zejména pomocí optické mikroskopie případně skenovacím elektronovým mikroskopem SEM-EDX. Materiály mohou být analyzovány také pomocí environmentálního elektronového skenovacího mikroskopu (ESEM). Mikroskopické metody jsou vhodné především pro detekci míry odstranění nečistot a změny na povrchu čištěného materiálu. Pro zjištění strukturálních změn čištěného povrchu je používána rentgenová difrakce (XRD) [Siatou, 2006]. Analýzy změny barevnosti materiálů či barevných vrstev byly prováděny spektrofotometrickými metodami, měřením posunu souřadnic barvového prostoru. Nejsnadněji lze fotochemické změny způsobené laserem detekovat právě na základě barevné změny. [Bordalo, 2006] Další metodou monitoringu změny morfologie povrchu je spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) pro sledování odstraňování vrstev materiálu v průběhu čištění laserem. Jedna z nejzajímavějších vlastností LIBS je schopnost provádět analýzu hloubkového profilu čištěného materiálu v průběhu čištění. Čisticí účinky i postup úbytku materiálu sleduje konzervátor při práci prostou vizuální kontrolou profilu povrchu na monitoru. LIBS umožňuje odhalení stratigrafie barevné vrstvy, zobrazení jednotlivých vrstev. V případě maleb lze zobrazit vrstvy i pod vrstvou barvy a povrchových laků, což je přínosné pro charakterizaci a identifikaci techniky nebo detekovat přelakování nebo retušování. V případě laserového čištění může být LIBS použit in situ pro čištění pomocí laseru a současně i pro analýzu. Tímto způsobem je možné sledovat postup odstraňování materiálu v reálném čase [Melessanaki, 2006].

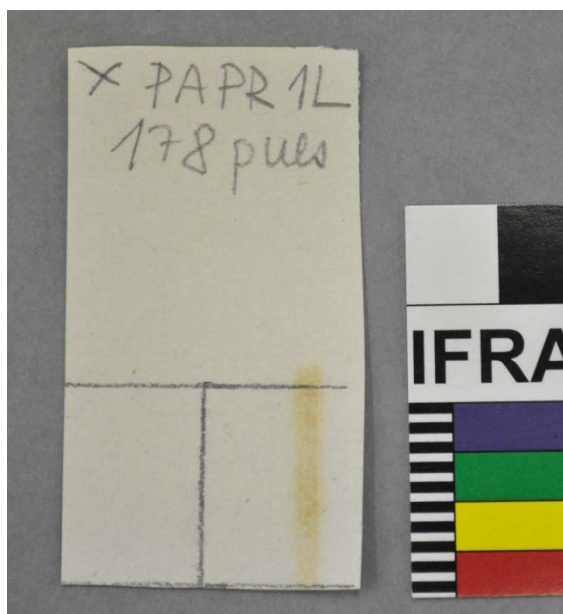
Dalším sledovaným efektem laserového čištění je uvolňování částic do vzduchu v průběhu ablace. Modelovým příkladem je publikovaný test laserové čištění uměle znečištěného filtračního papíru Whatman pomocí nanosekundového Nd:YAG laseru o vlnové délce 1064 nm. Tento vzorek simuloval reálný knihovní materiál. Během laserového čištění uměle připravených vzorků docházelo k uvolňování částic, které byly zachytávány prachovým detektorem (metoda „in situ“) a mini-kaskádovým impaktorem (metoda „ex situ“). Výsledek čištění byl analyzován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) s ohledem na možná laserem indukovaná poškození čištěného substrátu. Vysoký počet velkých částic (> 2 μm) byl zachycen pomocí mini-kaskádového impaktoru, což svědčí o dynamickém procesu uvolňování částic během laserového čištění. Je zřejmé, že tyto částice nebyly ovlivněny interakcí mezi laserem a papírem. V článku byly porovnávány různé metody analýz uvolněných částic (SEM, MKI a prachový

monitor), ale chemická identifikace například FTIR zde provedena nebyla. [Wurster, 2006]

Obvykle jsou metody vizuální kontroly kombinovány se spektroskopickými metodami, identifikující chemické složení materiálů. Analýzy zahrnují nejčastěji skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) a infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR). Případně mohou být dále doplněné o spektrometrii laserem buzeného plazmatu (LIBS), pyrolytickou plynovou chromatografii-hmotnostní spektrometrii (PY-GCMS) a plynovou chromatografii-hmotnostní spektrometrii (GC-MS). Pomocí SEM - EDX a metodou LIBS mohou být křížovou analýzou zkoumány anorganické látky. Metodami FT-IR, PY-GC-MS a GC-MS charakterizují organické látky. Pomocí PY-GC-MS jsou ověřovány molekulární změny například na čištěném povrchu nástěnné malby. [Andreotti, 2006] Pro detekci chemických změn čištěného povrchu může být použita také rentgenová difrakce (XRD). [Siatou, 2006] Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) ukázala na malé změny ve složení obrazových laků před ošetřením laserem a po něm, jako drobné změny v množství polárních látek a některých drobných posunů vlnových délek absorpčních pásů esterů ozářených pryskyřičných laků a laků olejo-pryskyřičných. V publikované studii byly změny v krystalické fázi a chemickém složení obrazových laků detekovány pomocí metody rentgenové difrakce (XRD). Analýzou XRD se prokázalo, že po laserovém ozařování žlutého okru (goethite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) došlo ke snížení obsahu goethitu [$\text{FeO}(\text{OH})$] v barvě a ke zvýšení Fe_2O_3 . U hnědého okru dochází k černání. Bezpečná pracovní oblast laseru pro tento pigment je pouze 532 nm případně 1064 nm. V Malachitové zeleni byl analýzou XRD prokázán vznik formací $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ and CuO , tedy zčernání barvy. Zčernání bylo zaznamenáno také u dalších mědnatých pigmentů. U zinkové běloby a titanové běloby dochází vlivem působení laseru k zešednutí. Rumělka byla také pigmentem, u kterého se pomocí XRD potvrdila fázová změna.

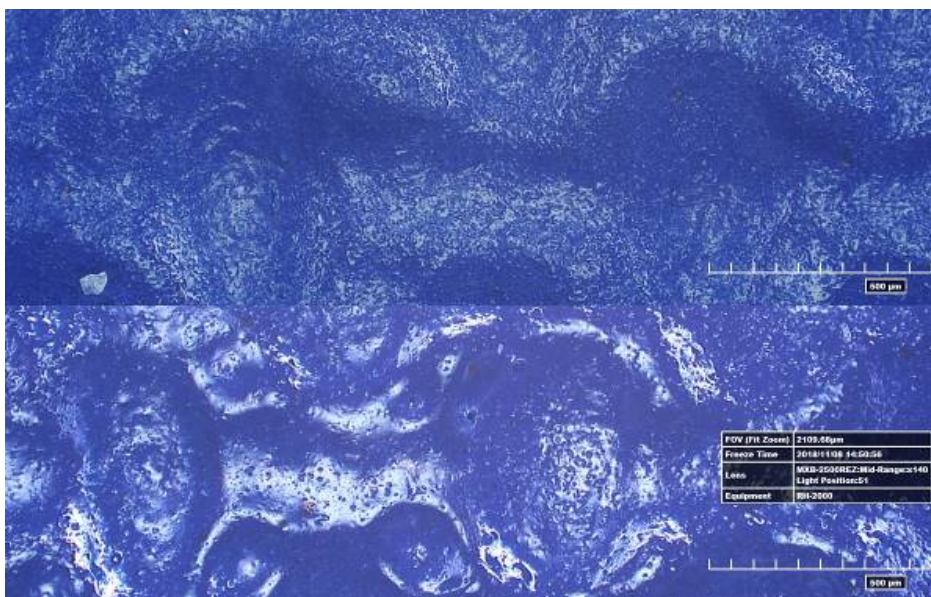
Pomocí atomové spektrometrie (AES) lze identifikovat laserem nabuzené redukční procesy a přítomnost elementárního uhlíku po laserovém ošetření vedoucí například u běloby ke zčernání. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie XPS byla využita při analýze olovnaté běloby, kde potvrdila nárůst množství olova v poměru ke kyslíku po působení laseru [Bordalo, 2006].

Z uvedených studií vyplývá, že v případě čištění dokumentů a především historických rukopisů obsahující barevné vrstvy je nezbytné dbát zvýšené obezřetnosti, aby nedošlo k nevratným změnám. V průběhu projektu byla proto hlavní pozornost věnována bezpečnému nastavení zařízení, aby nedocházelo k nežádoucím změnám na materiálu. Některé změny jsou viditelné pouhým zrakem jako na uvedeném příkladu ručního papíru, který byl při nevhodném nastavení laseru spálen (Obr. 1). Ačkoli byla k charakterizaci výsledků čištění (stupeň vyčištění, stupeň degradace) použita celá řada metod jako SEM/EDX (skenovací elektronová mikroskopie / energiově disperzní rentgenová spektroskopie), FTIR spektroskopie, Ramanova spektroskopie, XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie), 3D digitální mikroskop Hirox, Optická spektroskopie - měření barevnosti pomocí CIELab systému barev, vizuální hodnocení a fotodokumentace, na konec se pro hodnocení výsledků se nejlépe osvědčily optická a SEM mikroskopie a měření barevnosti.



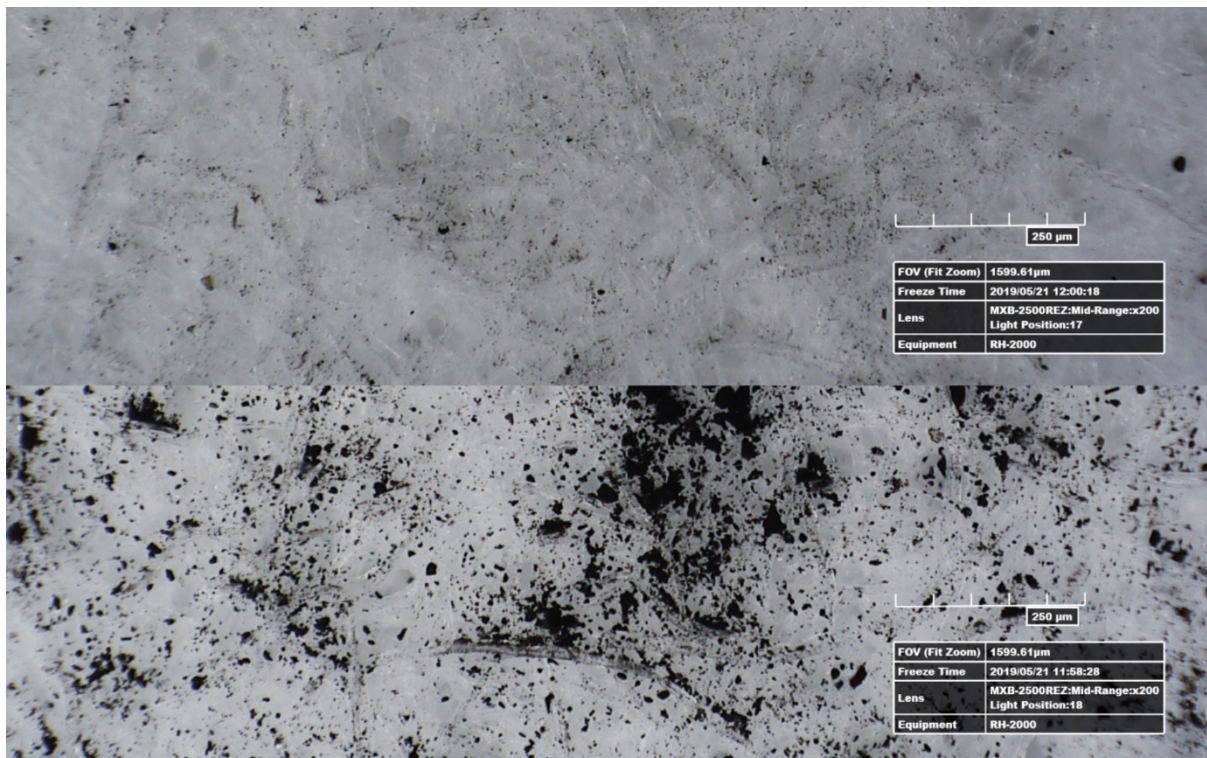
Obr. 1: Levá oblast ozářena s čočkou

Mírná povrchová poškození se projeví až při dostatečném zvětšení. Na dalším příkladu došlo po ošetření TEA CO₂ laserem k roztavení akrylátového nánosu, kdy se povrch slil. Jsou vidět místa toku akrylátového zátěru, původní hrubost povrch zmizela (Obr. 2).



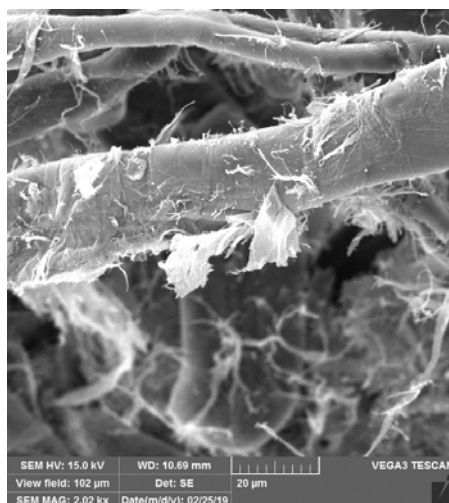
Obr. 2: Bavlněné plátno Mondial s akrylátovým zátěrem, spodní polovina po ozáření, zvětšení 140x

Kromě poškození byla sledována také účinnost, kvalita vyčištění povrchu od nečistot. V testovací fázi byl úbytek prachových částic sledován na základě gravimetrie, změny barevnosti a optické mikroskopie. Snímky z digitálního mikroskopu ukazují, že se plocha ošetřená laserem od plochy neošetřené příliš neliší a jemný nános nečistot zde zůstává. Došlo k fragmentaci nečistot na menší částice a jejich rozptýlení po povrchu. Ze snímků vzorků znečištěných slonovinovou černí je zároveň patrné, že docházelo při interakci s laserovým zářením také k úbytku prachových částic. Nebyl však pozorován rozdíl mezi povrchem vzorků v závislosti na počtu pulsů. (Obr. 3).



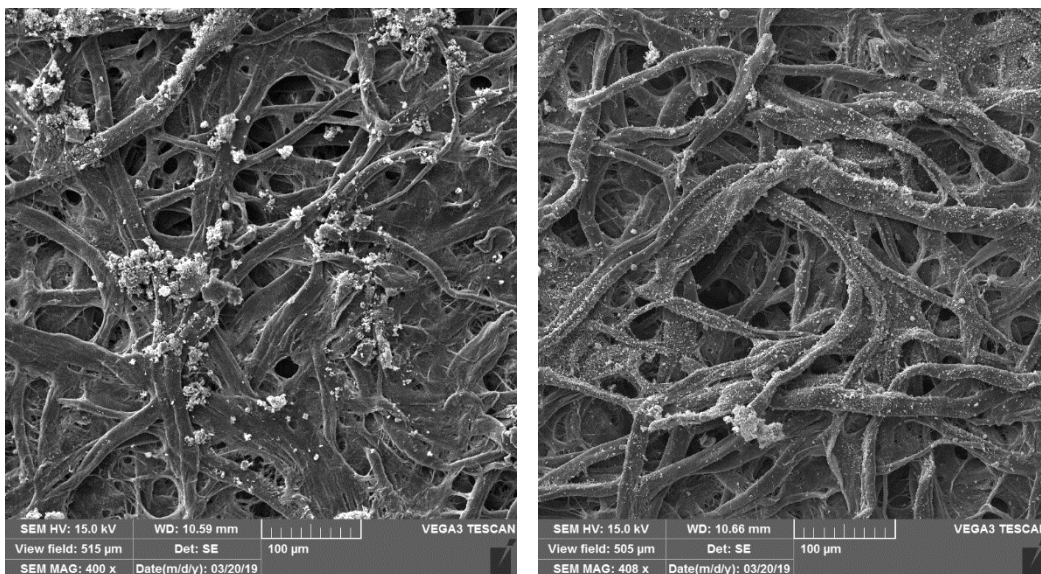
Obr. 3: Vzorky papíru znečištěné slonovinovou černí po použití TEA CO₂ laseru 100 pulsů (horní část po ošetření), 3D digitální mikroskop Hirox 200x zvětšeno.

Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (Tescan Indus s detektorem sekundárních elektronů) u těchto vzorků odhalily degradaci materiálu ve formě štěpení vláken celulózy (Obr. 4). Proto bylo od takto vysokého počtu v dalších krocích upuštěno a znečištěné vzorky byly dále ozařovány max. 300 pulsy na jedno místo.



Obr. 4: Vlákno celulózy po ozáření 500 pulsy

Elektronový mikroskop ukázal, že modelový prach ASHRAE, který se na vláknech zachytil v určitých klastrech, byl laserovým paprskem rozmělněn na menší částice, které se rozptýlily po povrchu (Obr. 5).



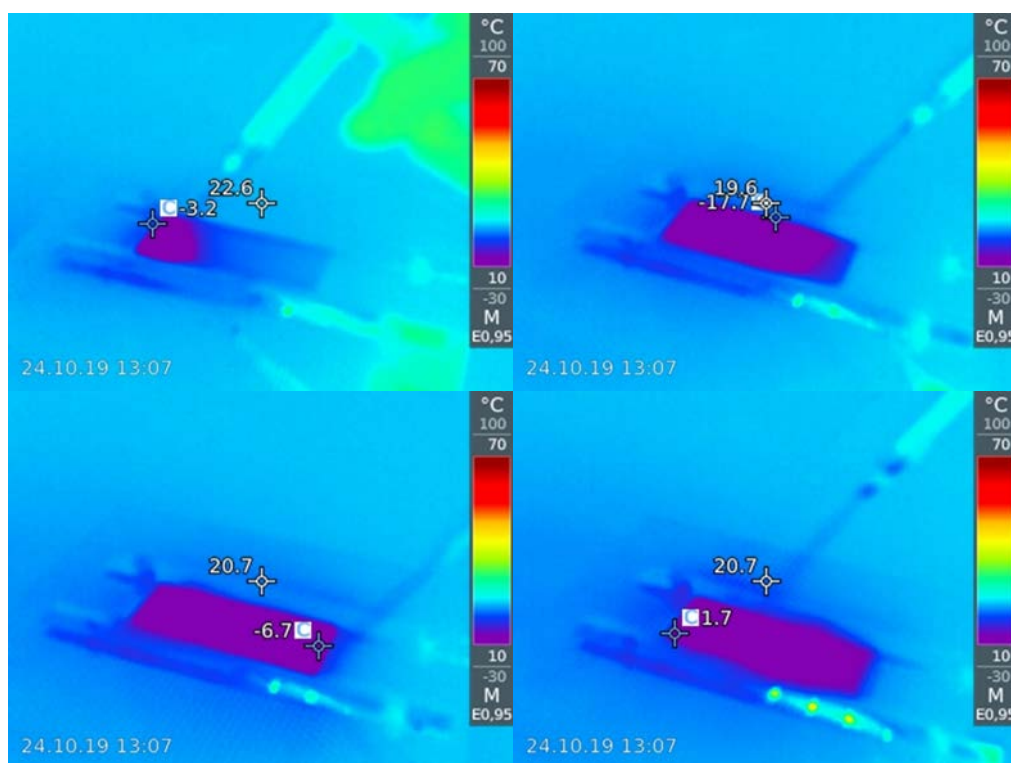
Obr. 5: Prach ASHRAE na papíru Whatman, vlevo před čištěním, vpravo po čištění 5 pulsy

Vnitřní poruchy materiálu se projevují také změnou mechanických vlastností. Účinek ošetření byl hodnocen na základě změny odolnosti v přehýbání, tedy schopnosti papíru snášet opakované přehýbání při současném namáhání tahem. Udává se počtem dvojohybů do okamžiku přetržení v místě přehýbání. V průběhu zkoušky nedochází k přetržení vláken, vlákna se postupně uvolňují v místě vzájemných vazeb. Odolnost v přehýbání je přímo závislá na délce vláken, na pevnosti vazeb mezi vlákny a na křehkosti papíru. Určitou nevýhodou této metody je velký rozptyl naměřených hodnot, významný především u vzorků v podélném směru výroby papíru (větší množství dvojohybů). Odolnost proti přehýbání byla měřena na ozářených vzorcích papíru a nultém vzorku. Dalším sledovaným faktorem u papíru byla změna pH. Postup byl proveden dle normy ISO 6588 „Papier, lepenka a buničiny. Určenie pH vodného výluhu“.

PNEUMATICKÉ ČIŠTĚNÍ DVOUFÁZOVÝM SPREJE SNĚHOVÝCH ČÁSTIC CO₂ V NOSNÉM PLYNU

Jako je u IR laserů vysokým rizikem spálení materiálu při této metodě se materiál naopak vyrovnává s podchlazením a tlakem proudícího plynu na povrch. Pro tepelnou stabilizaci vzorků se využívá vyhřívaná deska, která umožňuje kontrolovat teplotu čištěného materiálu tak, aby nedošlo k jeho dalšímu poškození díky větším změnám teplot anebo případnou kondenzaci par přítomných ve vzduchu (a to především při použití trysky s částicemi CO₂ vzniklými adiabatickou expanzí kapalného CO₂). Pro měření skutečné teploty povrchu před využitím vyhřívané desky byla kontrolována termokamerou TESTO 872, která měří v rozsahu 0 °C až 600 °C nebo -30 °C až 100 °C s přesností ±2 °C. Teplotní rozsah byl nastaven -30 °C až 100 °C. Termokamera byla nastavena na automatické vyhledávání „coldspot“, místa s nejnižší teplotou. Čištěným materiálem byly vzorky simulující knižní desky, tedy potažená lepenka. Teploty naměřené během těchto experimentů jsou znázorněny na obrázku 6. Průběh teploty byl u každého materiálu zachycen na čtyřech snímcích nasnímaných při tryskání s časovým rozlišením 2 sec, kdy první snímek znázorňuje teplotu na začátku tryskání, druhý

snímek při posunu tryskající trysky dále po povrchu, třetí snímek bezprostředně po vypnutí trysky a čtvrtý snímek cca 5 sekund po vypnutí trysky.



Obr. 6: Teplota povrchu při mírném čištění: počátek 22.6 °C, měření -17.7 °C, konec -6.7 °C, za 5 s-1.7 °C

Účinnost čištění i případné změny materiálu byly hodnoceny digitálním mikroskopem, SEM a změnou barevnosti v prostoru CIELab. Úbytek nečistot byl posuzován gravimetricky, v procentech. Hmotnost vzorku byla sledována před a po aplikaci prachu a následně po mechanickém čištění pomocí analytických vah s přesností ± 0.01 mg. Dále byl hodnocen vliv ošetření na změnu mechanických vlastností materiálu. U papíru a textilu byla testována schopnost snášet opakované přehýbání při současném namáhání tahem. Test byl proveden na testovacím přístroji dle Schoppera - Frank 13505 (upínací síla 9,81N). Kontrolována byla také změna pH papíru. Postup byl proveden dle normy ISO 6588 „Papier, lepenka a buničina. Určenie pH vodného výluhu“.

BAREVNÁ DIFERENCE

Na vzorcích ošetřených laserem i dvoufázovým sprejem byla měřena barevnost pomocí barevného prostoru CIELab. Každý vzorek byl měřen na 4 místech šterbinou o průměru 3 mm. Měřen byl čistý vzorek, znečištěný před čištěním a po čištění. Zaznamenává se změna parametrů L^* , a^* a b^* , kde L^* (0-100) je škála černá – bílá, a^* se pohybuje na ose zelená (-a) – červená (+a), b^* se pohybuje na ose modrá (-b) – žlutá (+b). V tomto případě je zásadní zejména ukazatel ΔL , který by se po čištění měl pohybovat v hodnotách vyšších než nula (L^* by se mělo zvyšovat na ose černá – bílá). Pro hodnocení míry vyčištění byl zvolen postup maxima barevné difference, kdy bylo zaznamenáno o kolik procent se parametr L^* vrátil na původní hodnotu čistého papíru.

ZÁVĚRY

Problematika hodnocení bezpečnosti a účinnosti čištění papíru a textilií je výrazně odlišná, protože v odstranění nečistot danou čisticím technologií má důležitou roli charakter povrchu čištěného materiálu. U papíru bude čištění úspěšnější díky uzavřené struktuře povrchu papíru. Snáze se ale poškodí v případě navlhnutí při čištění dvoufázovým sprejem sněhových částic CO₂ v nosném plynu. V případě použití TEA CO₂ laseru při správném nastavení se defekty neprojevují. Vizuelním hodnocením i na základě mikroskopie nedává u papíru příliš průkazné doklady o poškození, více informací přináší elektronová mikroskopie. Jinak je tomu u mechanických metod čištění, kde mikroskopická analýza změn povrchu je dostatečnou kontrolní metodou pro zajištění bezpečnosti procesu. U vybraných metod čištění se projevily defekty materiálu ani při testování mechanických vlastností nebo pH výluhu papíru. U textilu je účinnost vybraných čisticích technik nižší. Těleso textilní nitě ze stočených vláken je pro malé frakce prachu dobře prostupné, a i čištění dvoufázovým sprejem sněhových částic CO₂ v nosném plynu nedovede nečistoty zcela odstranit, zvláště pokud ulpí hlouběji ve vláknech. Z povrchu vnějších vláken byla část nečistot odstraněna, ale v hloubce svazku nečistoty zůstávají. Aplikace laseru nebyla možná u žádné z testovaných textilií z řad knihařských pláten. Ani nastavení laseru bezpečné pro papír, čistou celulózu modelových vzorků, nezabrání defektům a změnám na apreturách knihařských pláten. Pro kontrolu povrchových defektů i efektivitu čisticích metod se osvědčila optická mikroskopie a elektronická mikroskopie.

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

Bordalo, R., Morais, P, J., Gouveia H., Young, Ch. Laser Cleaning of Easel Paintings: An Overview. *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID 90279, 9 pages. Hindawi Publishing Corporation, doi:10.1155/2006/90279

Andreotti, M., Colombini, P., Nevin, A., Melessanaki, K., Pouli, P., Fotakis, C. Multianalytical Study of Laser Pulse Duration Effects in the IR Laser Cleaning of Wall Paintings from the Monumental Cemetery of Pisa. *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID 39046, Hindawi Publishing Corporation, 11 pages, doi:10.1155/2006/39046

Siatou, A., Charalambous, D., Argyropoulos, V., Pouli, P. A Comprehensive Study for the Laser Cleaning of Corrosion Layers due to Environmental Pollution for Metal Objects of Cultural Value: Preliminary Studies on Artificially Corroded Coupons. *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID 85324. Hindawi Publishing Corporation. 7 pages, doi:10.1155/2006/85324

Melessanaki, K., Stringari, C., Fotakis, C., Anglos D. Laser Cleaning and Spectroscopy: A Synergistic Approach in the Conservation of a Modern Painting. *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID . Hindawi Publishing Corporation.

Wurster, R., Pentzien, S., Conradi, A., Krüger, J. Characterization of Laser-Generated Microparticles by Means of a Dust Monitor and SEM Imaging, *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID 31862, doi:10.1155/2006/31862.

PRŮZKUM FONDU SE ZAMĚŘENÍM NA ZNEČIŠTĚNÍ KNIH

Dana NOVOTNÁ¹, Jitka NEORALOVÁ¹, Petra VÁVROVÁ¹, Magda SOUČKOVÁ¹, Kateřina KOCOVÁ¹, Markéta HAVLOVÁ¹

¹ Národní knihovna České republiky, Praha, Česká republika, petra.vavrova@nkp.cz

Klíčová slova: Průzkum fondu, CZBRD, Mechanické čištění

SUMMARY

The paper deals with the survey of library units with a focus on the pollution of bindings, the description of dust deposits and the selection of cleaning methods. The functionalities of the electronic database, which was developed to determine the physical condition of large library collections with minimal equipment, are presented. The result of the survey is to determine the extent and type of pollution of the collection, on the basis of which procedures for the care, conservation and rescue of modern library collections are proposed.

ÚVOD

Průzkum fondu v Národní knihovně byl zaměřen na vytipování a dokumentaci vhodné části fondu, kde lze získat potřebné informace o množství a typu prachu či jiných znečištění vyskytující se v knihovních fondech. Nejrozšířenějším znečištěním knihovních fondů je prach. Zdrojem prachu je vnější okolí, stavební prvky, vnitřní vybavení i samotné materiály knižní vazby. Soubor hrubých částic, o velikostech větších než 0,6 μm se označuje jako prach. Mezi prachové částice patří saze, pyl, krystalky mořské soli, minerální prach, azbestová vlákna a jiné typy částic. Zdroje prachových částic jsou primární a sekundární. Primárními zdroji minerálních prachových částic jsou zvětrávání a eroze, saze ze spalování. Sekundárními zdroji jsou označovány přeměny částic z primárních zdrojů (vznik dusičnanů, síranů), [Braniš, 2009; Vrtílková, 2011]. Nečistoty snadno ulpívají v strukturovaném povrchu materiálů knižní vazby, ať se jedná o papír, textil, useň či plasty. Vytipovaný fond bude po ukončení testování, čištěn pomocí laseru či dvoufázovým sprejem mikročástic tuhého oxidu uhličitého.

PRŮZKUM

Postup průzkumu a dokumentace vychází ze standardního průzkumu fyzického stavu knihovních fondů vedeného v Centrální znalostní bázi registru digitalizace (užívaná zkratka CZBRD). Databáze umožňuje zaznamenat podrobný přehled reálného, skutečného fyzického stavu knihovních jednotek a materiálovou skladbu knižní vazby. Z výsledků takového podrobného průzkumu je pak možné statistické vyhodnocení typů poškození, diagnostika jejich příčin a návrhy možných řešení (opravy, konzervátorské a restaurátorské zásahy, uložení do ochranných obalů, odkyselování, reformátování). K získání klíčových informací se využívá přesně definovaná a daná terminologie pro technologické provedení knižní vazby, materiálovou skladbu (potahové materiály, typ papíru, typ záznamu), podrobný popis poškození, a to jak u jednotlivých částí knižní vazby, tak knihovní jednotky jako celku. Databáze slouží také pro záznam počtu a typu

zásahů, mezi které kromě konzervace, restaurování, odkyselování patří také čištění. Pro každý zásah je vytvořena karta k původnímu záznamu exempláře. Průzkum byl proveden v depozitáři Slovanské knihovny (SLK), kde bylo vizuálně vyhodnoceno nejvíce prachových depozitů. Depozitář se nachází v centru Prahy v budově Klementina. Jedná se o starší typ depozitáře bez filtrace vzduchu, nevhodným vnitřním vybavením i stavebním provedením znesnadňující údržbu prostoru i knihovních fondů. V rámci rekonstrukce historického objektu je plánováno přesunutí fondu do nových depozitářů, kde již budou zajištěny vhodné podmínky uložení. Před novým uložením je nezbytné knihovní jednotky očistit, aby se zamezilo kontaminaci čistých úložných prostor. V rámci průzkumu bylo zaznamenáváno co nejpodrobněji znečištění knižních vazeb, aby bylo možné vytvořit obecně platné spektrum kritérií pro zhodnocení znečištění knihovních fondů. V roce 2017 byla realizována studie, jejímž cílem bylo určit druh plynných polutantů ve vnitřních prostorech v několika českých archivech, porovnat naměřené hodnoty s hodnotami venkovních měření, a určit možné zdroje znečištění. Výzkum byl zaměřen na stanovení koncentrace oxidu dusičitého (NO₂), oxidu sírového (SO₂), ozonu (O₃), organických kyselin zejména mravenčí (HCOOH) a octové (CH₃COOH), kyseliny dusičné (HNO₃) a amoniaku (NH₃), [Mašková, 2021]. Výsledky měření ukázaly vyšší koncentraci oxidu dusičitého a oxidu sírového v exteriéru. Naopak koncentrace amoniaku, kyseliny mravenčí a kyseliny octové byly vyšší v interiéru. Vnitřní koncentrace ozonu a kyseliny dusičné byly pod mezí detekce [Mašková, 2021]. Pro účely přípravy fondu pro čištění vybranou metodou byl na základě současných dat upraven formulář pro zásah Mechanické čištění, aby odpovídal požadavkům na dokumentaci čištění i zohledňoval vybranou metodu čištění. Celkem bylo v databázi na fondu SLK založeno 2 237 karet Mechanické čištění. Byla posuzována míra i druh znečištění. Příklady popisů: Souvislá vrstva prachu, lokální znečištění např. světlý prach na hřbetu. Silné znečištění prachem, není již znatelná barva ani textura materiálu. Prach a pevné povlaky, krusty (napadaná omítka, skvrny od barvy či lepidla, bahno, exkrementy, mazivo, potraviny, aj.). Prach a korozní produkty (korozní produkty jako rez, měděnka na kovových částech). Prach, silné krusty nečistot a korozních produktů po celém povrchu předmětu.



Obr. 1: Znečištění knihovních jednotek ve fondu SLK

WebRELIEF III

Křídlovka «Exemplář» - Rln 000565/R.1915.Č.3-328

Tabulka Formulář odkyselení

Identifikace exempláře

Čárový kód: Rln 000565/R.1915.Č.3-328 Uložení:

Název: Svět : gazeta političeskaja, ekonomičeskaja i literaturnaja

Autor: Místo vydání: Vydavatel: Rok vydání:
[...]: [5.-Peterburg] [s.r.] [1888-1917]

Typ fondu: Typ papíru: Písmo: Typ záznamu: Typ provenienčního znaku
[Periodikum] [Novinový] [2] [Tisk z plochy] [...]

Neúplnost exempláře: Kontrolní exemplář

Poznámky:

POČET ZÁSAHŮ:

Odkyselování	0
Restaurování	0
Konzervace	0
Historizující převazba	0
Univerzální převazba	0
Mechanické čištění	1
Chemické čištění	0
Dezinfekce	0
Kontrolní průzkum	0
Po živelní katastrofě	0
Jiný zásah	0

Historie měření

Druh zásahu	Založen	Měření - obálka - pH	Měření - kn.blok - pH	Organizace
Přvodní stav	27.06.2018	----	3,4	NK

POSLEDNÍ MĚŘENÍ ZE DNE: [27.06.2018] PO ZÁSAHU: [Mechanické čištění]

Typologie

Typ vazby: [Polotuhá] Druh vazby: [Poloplátěná] Ochranný obal: [Není] Materiál obalu: [] Zabarvení papíru: [Tmavý]

Poznámky:

Poškození exempláře

Desky: Není 1 2 3 4 5

Hřbetník: Není 1 2 3 4 5

Kapitálky: Není 1 2 3

Záložková stužka: Není 1 2 3

Poškození knižní blok

Předádky: Není 1 2 3 4 5

Vazba: Není 1 2 3 4 5

Poškození exempláře

MECHANICKÉ POŠKOZENÍ: Není Chybějící část Křehkost Lepicí pásky Přehyb, překlad Slepěné listy

BIOLOGICKÉ POŠKOZENÍ: Není Hlodavci Hmyz Mikrobiologické Zvířecí exkrementy

CHEMICKÉ POŠKOZENÍ: Není Voda Vpisky Jiná tekutina Mastnota Prach Tepelné poškození

Poškození exempláře - poznámka:

Poškození obálky/přebalu

Není Na deskách Vevázaná Přebal Obálka měkkých vazeb Formou přilohy

MECHANICKÉ POŠKOZENÍ: Není Chybějící část Křehkost Lepicí pásky Přehyb, překlad Trhliny

BIOLOGICKÉ POŠKOZENÍ: Není Hlodavci Hmyz Mikrobiologické

CHEMICKÉ POŠKOZENÍ: Není Voda Vpisky Jiná tekutina Mastnota Nečitelný text Prach Tepelné poškození Degradace

Poškození obálky/přebalu - poznámka:

Soubory připojené k měření

	Jméno souboru: [IMG_0002.JPG] Velikost souboru (kB): [2390] Typ souboru: [image/jpeg]
	Jméno souboru: [IMG_0003.JPG] Velikost souboru (kB): [3075] Typ souboru: [image/jpeg]
	Jméno souboru: [IMG_0004.JPG] Velikost souboru (kB): [3393] Typ souboru: [image/jpeg]
	Jméno souboru: [IMG_0005.JPG] Velikost souboru (kB): [3111] Typ souboru: [image/jpeg]

Obr. 2: Formulář Mechanické čištění s fotografickou dokumentací

Specifikace znečištění			
Knižní blok	Hřbetník	Ořízka	Obálka/Desky
<input checked="" type="radio"/> Není	<input type="radio"/> Není	<input type="radio"/> Není	<input type="radio"/> Není
<input type="radio"/> 1	<input type="radio"/> 1	<input checked="" type="radio"/> 1	<input checked="" type="radio"/> 1
<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 2
<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 3
<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 4
<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 5

Popis prachu	Popis jiných nečistot
Barva <input type="text" value="Černá"/>	Barva <input type="text"/>
Struktura <input type="text" value="Jemný přilnutý"/>	Struktura <input type="text"/>
Prach - poznámka <input type="text" value="Plátěný potah na přední straně s usazeným tmavým černým prachem."/>	Jiné nečistoty - poznámka <input type="text"/>

Obr. 3: část formuláře popisující znečištění na knize

HODNOCENÍ STUPNĚ ZNEČIŠTĚNÍ POMOCÍ DUST TEST KITU

Pro zjednodušení a sjednocení hodnocení povrchového znečištění byla zakoupena sada TQC dle normy ISO SP3200 pro určení velikosti a množství prachových částic na površích připravených k aplikaci nátěrové hmoty. Sada dle EN ISO 8502-3 může být použita jako test pro výběr vhodné metody čištění, nebo jako celkový záznam výskytu prachových částic. Zakoupená sada obsahuje lupu se zvětšením 10x s osvětlením, testovací pásku dle normy BS EN ISO 8502-3, nůžky, fólii pro hodnocení prachových částic, protokoly pro vyhodnocení testu (25ks), návod. Volitelně lze sadu doplnit o přítlačný válec pro správnou adhezi testovací pásky. Další fází průzkumu je průzkum samotných zachycených nečistot a jejich hodnocení.



Obr. 4: Dust test kit

Modifikace zakoupeného Dust test kitu

1. Informace o knize jsou zapsány do formuláře, který je součástí testovací sady.
2. Nůžkami je odštířena lepicí páska. Proužek by měl tak velký, aby pokryl celou plochu povrchu krycího materiálu (např. podložní sklíčko, fólii), na který se bude lepicí páska po odběru povrchových nečistot nalepovat.
3. Odštířená lepicí páska je nalepena na povrch objektu, z něhož budou snímány prachové částice.
4. Nalepená páska je přihlazena tak, aby nebyly přítomny nežádoucí vzduchové bubliny. Ne však příliš silně, aby nedošlo ke stržení povrchových vrstev.
5. Co nejšetrněji je lepicí páska sejmuta z povrchu, tak aby nedošlo k poničení povrchu zkoumaného vzorku.
6. Proužek lepicí pásky se sejmутými prachovými částicemi je nalepen na suché, předem očištěné podložní sklíčko/ fólii.
7. Takto připravený vzorek je hodnocen na bílém či černém podkladě (záleží na barvě nečistot, kdy jsou lépe viditelné zachycené částice) a vizuálně jsou zachycené nečistoty porovnávány se vzory ve formuláři a je určen stupeň znečištění. Stupnice se škálou od 1 do 5 demonstruje hustotu prachových částic na povrchu.
8. Vybraný stupeň znečištění (škála 1 až 5) je zaznamenán do tabulky ve formuláři (pole míra znečištění).
9. Následně je hodnocena velikost prachových částic. Formulář obsahuje vzory s tečkami o definované velikosti, na které je páska se sklíčkem položena a velikost částic je porovnávána s předtištěným vzorem. Stupnice od 1 do 5 blíže specifikuje, jak velké částice se nejčastěji na pásce vyskytují. V tomto kroku lze využít lupy.
10. Velikost částic je zaznamenána do tabulky formuláře (pole Velikost částic).
11. Podložní sklíčka/fólie budou pichyceny rubu formuláře k dalšímu zkoumání.

POSTUP PRŮZKUMU

Tab. 1: Protokol odběru povrchových nečistot z knihovních dokumentů

Signatura	Rhn 004679/R.1913.příl.k.č.1935
Sklad	Slovanská knihovna
Místo odběru	Přední desky
Typ povrchu	Plátěný potah
Datum	15. 7. 2021
Jméno pracovníka	Artur Kossevanov

Zkušební přístroje a pomůcky:

- Fotoaparát Canon EOS 350 D
- Mikroskop Olympus BX60 s digitální kamerou Olympus DP71 a programem QuickPHOTO INDUSTRIAL 3.2
- Normovaná lepicí páska (ISO 2409 & ISO 8502-3 Adhesive Tape)
- Mikrosklo podložní (dle normy DIN ISO 8037-1, Marienfeld)
- Barevná škála IFRAO 10 cm

Postup přípravy a dokumentace vzorku:

Exemplář s provedeným mechanickým čištěním byl vyhledán v elektronické databázi a následně nalezen v depozitáři Slovanské knihovny. Byl zaznamenán současný stav exempláře s popisem prachových částic a rozsahem znečištění. Fotodokumentace, s využitím barevné škály, byla zaměřená na viditelné prachové znečištění (Obr. 5). V následujícím kroku byl odebrán vzorek prachových částic přiložením a opatrným sejmutím lepicí pásky (na základě normy ISO 8502-3). Takto získaný vzorek byl vzápětí nalepen na označené podložní sklíčko. Protože se jedná o výtisky novinových listů vlepených do pevných desek s vláknitou strukturou, jediným vhodným místem odběru byl plátěný potah na přední desce.



Obr. 5: Prachové znečištění na předních deskách

Takto připravený vzorek byl nafocen pod mikroskopem (Obr. 6, 7, 8, 9) s využitím různých objektivů s odlišným zvětšením (Tab. 2). Následné zpracování fotografií bylo soustředěné na stanovení velikostí prachových zrn a velikostí nalezených vláken a jejich úlomků.

Tab. 2: Měřítko na snímcích a odpovídající zvětšení mikroskopu

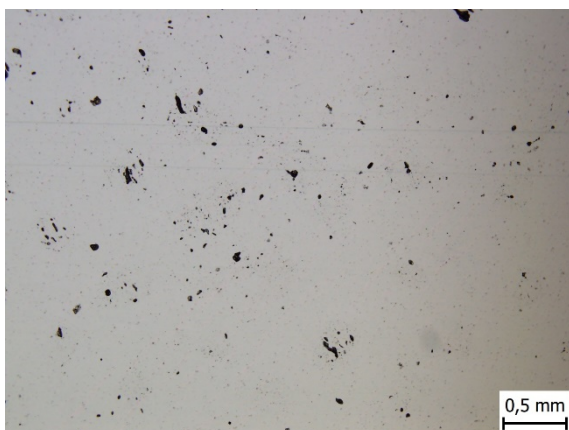
Měřítko [mm]	Zvětšení
0,5	4x
0,1	20x
0,05	40x
0,02	100x

Popis exempláře:

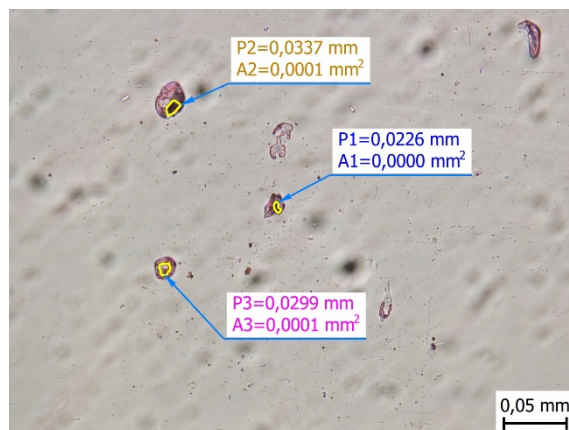
Povrch desek byl pokryt jemnou vrstvou prachu, na spodní části hřbetu došlo k vytvoření silnější vrstvy znečištění vzniklé způsobem uložení. Kumulace prachového znečištění v lokálních místech vznikly v důsledku šikmého uložení exempláře, kde znečištěné plochy byly volně přístupné. Prach měl šedou barvu, byl jemný a přilnutý k povrchu desek. Znečištění bylo nalezeno i na některých stránkách knižního bloku, převážně na okrajích listů.

VYHODNOCENÍ

V odebraném vzorku se nejčastěji vyskytovaly částice o velikosti od 0,023 do 0,034 mm (Obr. 7). Bylo nalezeno několik vláken, pravděpodobně se jedná o bavlnu (Obr. 9). Shluk vláken (Obr. 8) nelze blíže identifikovat. Charakteristický vzor (Obr. 6) vznikl v důsledku reliéfu na plátěném potahu.



Obr. 6: Struktura znečištění



Obr. 7: Zvětšené prachové částice



Obr. 8: Nalezená vlákna



Obr. 9: Detail bavlněného vlákna

ZÁVĚR

Z hlediska pohybu aerosolu v atmosféře jsou rozhodujícími parametry velikost, tvar a hustota částic [Braniš, 2009]. Kvalitu vzduchu ve vnitřních prostorech ve velké míře ovlivňují podmínky v exteriéru. Usazený prach obsahuje velké množství organických látek, což usnadňuje růst mikroorganismu. Knihy a archiválie jsou bohatými zdroji živin, spolu s vysokou relativní vlhkostí se riziko napadení zvyšuje. [Ďurovič, 2002]. Hygroskopický charakter prachu usnadňuje hydrolýzu a vznik kyselin, urychlujících rozklad organických materiálů. Kumulace usazeného prachu na površích předmětů vyrobených z organických materiálů (písemnosti na bázi celulózy, pergameny, usně), představuje velké riziko pro jejich dlouhodobou stabilitu [Karbowska-Berent, 2021]. Nedochozí pouze ke zhoršení vzhledu předmětů ale i k nevratnému poškození. Z výše uvedeného

lze odvodit, že mechanické čištění sbírek snižuje riziko mikrobiálního napadení a v neposlední řadě redukuje možné degradační pochody. Databáze průzkumu fondu včetně karty mechanického čištění je tedy potřebným nástrojem, který nám umožňuje detekovat tyto problémy na knihovních fondech.

LITERATURA

Braniš, M.; a kol. Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší, 1. vyd.; Karolinum: Praha, 2009.

Vrtílková, T. Prachové částice v prostředí a jejich vliv na osud a transport persistentních organických látek. Bakalářská práce, Masarykova univerzita, 2011.

Đurovič, M.; a kol. Restaurování a konzervování archiválií a knih, 1. vyd.; Paseka: Praha, 2002.

Mašková, L.; a kol. Characterization of indoor air quality in different archives - Possible implications for books and manuscripts. Building and Environment [Online] 2017, 120, 77-84. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132317301907>.

Karbowska-Berent, J.; a kol. Airborne and dust borne microorganisms in selected Polish libraries and archives. Building and Environment [Online] 2011, 46, 1872-1879. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132311000783>.

MOŽNOST VYUŽITÍ POKROČILÝCH ČISTÍCÍCH METOD PRO ČIŠTĚNÍ VAZEBNÍCH USNÍ A PERGAMENŮ

Magda SOUČKOVÁ¹, Věra JANDOVÁ², Ludmila MAŠKOVÁ², Kateřina KOCOVÁ¹, Tereza
KŘÍŽOVÁ¹, Markéta HAVLOVÁ¹, Jitka NEORALOVÁ¹, Petra VÁVROVÁ¹, Jiří SMOLÍK²

¹ Národní knihovna ČR, Praha, Česká republika, Magda.Souckova@nkp.cz

² AV ČR, Praha, Česká republika, jandova@icpf.cas.cz

Klíčová slova: Čištění, Prach, Laser TEA CO₂, dvoufázový CO₂ sprej, Useň, Pergamen,
SEM, Teplota smrštění, Pevnost v tahu

SUMMARY

The main goal of the project "Advanced techniques of cleaning of books and manuscripts" was to develop techniques suitable for cleaning of library materials, in this case leather and parchment, by laser and by carbon dioxide snow. Cleaning was carried out on model samples at first, then on real library objects.

To optimize parameters of both cleaning techniques, it was fundamental to select methods of observation, whether undesirable changes in cleaned materials do not occur during cleaning, i.e. their degradation. Use of scanning electron microscope imaging is of advantage for finding the degree of deterioration of integrity of collagen fibres. Degradation of the internal structure of leather and parchment was also monitored by measurement of changes in shrinkage temperature using hot table microscopic technique and of changes in tensile strength.

Cleaning with CO₂ snow caused surface damage of cleaned leather samples, so it not recommended for this type of material. Cleaning of collagen materials using a TEA CO₂ laser is effective for selected types of contamination (non-adhering dust).

ÚVOD

Pergameny a činěné usně patří mezi tradiční knihovní materiály – jako vazební materiály i jako vlastní psací podložka (pergameny). Základ pro oba materiály je totožný – zvířecí kůže. K rozlišení dochází až vlivem dalšího zpracování po odchlupení.

Při skladování knihovních materiálů v depozitářích dochází k jejich zaprášení, zvláště když depozitáře nejsou vybaveny přístroji pro čištění vzduchu. Prachové částice jsou abrazivní a těžko odstranitelné z nepravdělného povrchu. V případě usní a pergamenů tyto nahromaděné částice urychlují jejich poškození i podporováním mikrobiálního růstu a absorpcí vlhkosti z okolního prostředí. Prach také snižuje hydrotermální stabilitu a pevnost v tahu tříslučiněných usní. (Součková, 2015)

V projektu ministerstva kultury NAKI II „Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů“ byla nejprve testována účinnost čištění testovanými metodami na uměle zašpiněných vzorcích knihovních materiálů a vliv těchto metod čištění na povrch materiálů, v dalším kroku byl zkoumán vliv těchto metod na reálné historické knihovní objekty.

METODY MĚŘENÍ

Materiály

Pro počáteční testování působení čistících metod na kolagenní materiály byly vybrány novodobé usně a pergameny: tříslučiněná useň teletina, tříslučiněná useň kozina, vazební pergamen teletina, vazební pergamen kozina.

Pro ověření vhodných parametrů vybrané čistící metody byly použity reálné knihovní objekty: vazební historický pergamen z cca 18. století, polokožená vazba z počátku 20. století.

Pro počáteční testy byly na testované novodobé materiály nanесeny tři typy umělého prachu: ASHRAE (A), reálný prach z Klementina z čistícího stroje Depulvery (D) a slonovinová čern (C), která není v tomto příspěvku hodnocena.

Metody čištění

Čištění pomocí dvoufázového CO₂ spreje v nosném plynu - přístroj SnoPen, model 2000 (Cleanlogix) s tryskou TSA-CF-75-38 s nosným plynem N₂

Čištění pomocí TEA CO₂ laseru (Plovdiv University, Bulharsko) - ladění na linii P20 přechodu 0001-1000 s odpovídající vlnovou délkou 944,2 cm⁻¹. Vzorky byly ozařovány hustotou energie: 0,91 J/cm² a různým počtem pulzů od 0 do 500.

Hodnotící metody

Pro vyhodnocení poškození povrchu materiálu po čištění byly vytvořeny snímky z elektronového mikroskopu Tescan Indus s detektorem sekundárních elektronů.

Byla také měřena změna pevnosti v tahu a tažnosti po čištění na Univerzálním testovacím stroji UTS podle ISO 3376 po klimatizaci vyseknutých vzorků po dobu 24 hodin při 23 °C a 50 % relativní vlhkosti a změna teploty smrštění (mikroskop Olympus BX 60, zvětšení 40x) s využitím vyhřívaného stolku (Mettler FP82 Hot Stage), rychlost zahřívání 2 °C. Teplota smrštění kolagenu je indikátorem jeho hydrotermální stability. Zahřívání kolagenu ve vodě způsobí změnu vysoce uspořádané trojšroubovice na neuspořádaný polypeptidický řetězec. Vysoká teplota smrštění ukazuje na nízkou degradaci kolagenu a celkově dobrý stav usně. Snižování teploty smrštění je způsobeno postupnou degradací kolagenního materiálu. Podrobný popis metody je uveden např. v Součková (2010).

VÝSLEDKY A DISKUSE

I. Sledování vlivu čištění laserem a čištění dvoufázovým CO₂ sprejem na čisté materiály

V první fázi práce se sledoval stav neznečištěných nových materiálů po aplikaci čistících metod. Při vizuálním hodnocení vzhledu vzorků pod elektronovým mikroskopem se zjistilo, že tříslučiněná telecí useň byla po ozáření laserem více poškozená než tříslučiněná kozina a pergameny, proto byla zvolena pro detailnější průzkum vlivu čištění laseru a dvoufázového CO₂ spreje na kolagenní materiály.

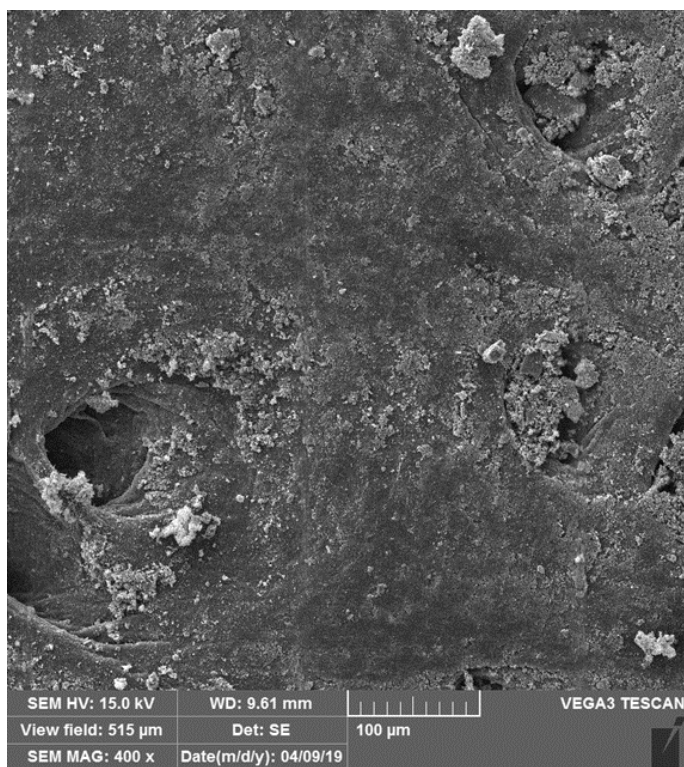
Na tříslučiněné telecí vazební usni byl také testován vliv čistících metod na její pevnost v tahu a tažnost. Zkušební tělesa vyseknutá z usně byla ošetřena laserem TEA

CO₂ 10 pulsů a dvoufázovým CO₂ sprejem. Zatímco působení laseru TEA CO₂, 10 pulsů na tříslučiněnou useň nezpůsobilo změnu její pevnosti v tahu a tažnosti, částice dvoufázového CO₂ spreje negativně ovlivnily pevnost v tahu a tažnost tříslučiněné usně ve směru podél. Zvýšení pevnosti v tahu ve spojitosti se snížením tažnosti signalizují nežádoucí ztvrdnutí usně.

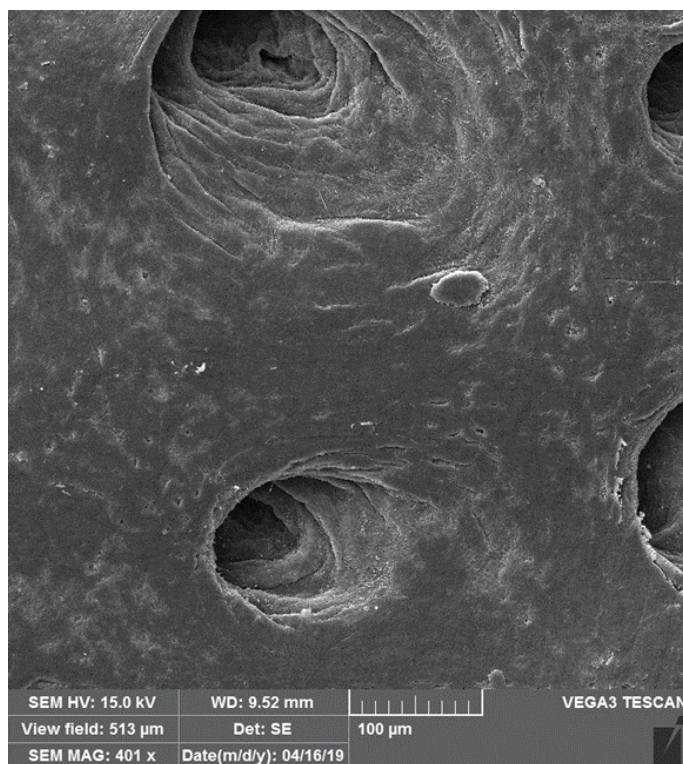
II. Sledování vlivu čištění laserem a čištění dvoufázovým CO₂ sprejem na modelové materiály pokryté prachem

Vyhodnocení poškození povrchu usně po čištění laserem a dvoufázovým CO₂ sprejem za využití skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Indus s detektorem sekundárních elektronů – SEM:

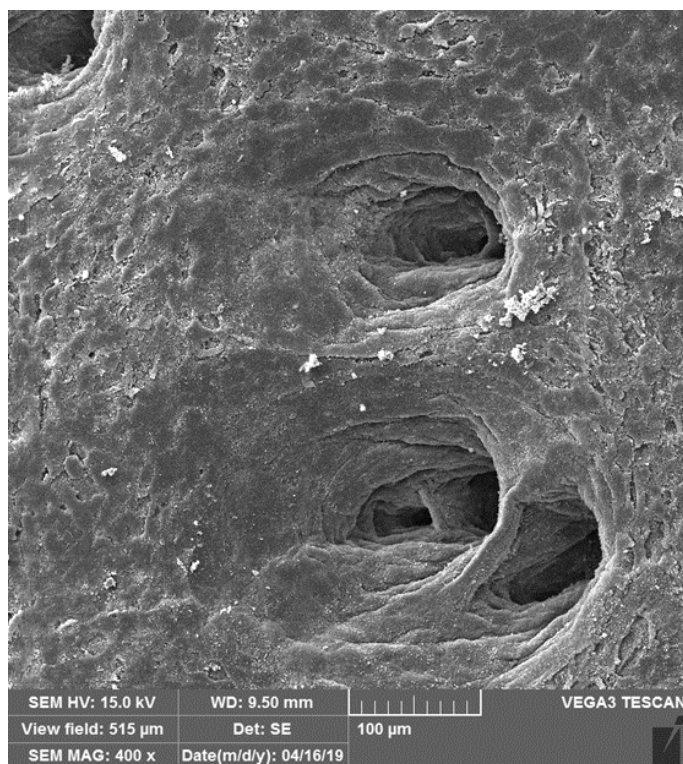
U ozáření laserem nad 35 pulsů je patrné povrchové poškození usně – praskání až odlupování vrchní vrstvy (Obr. 1-3). Pro čištění usňových materiálů bylo proto v další práci použito čištění laserem TEA CO₂ s maximálním počtem pulsů 35.



Obr. 1: Useň s naneseným prachem A před čištěním

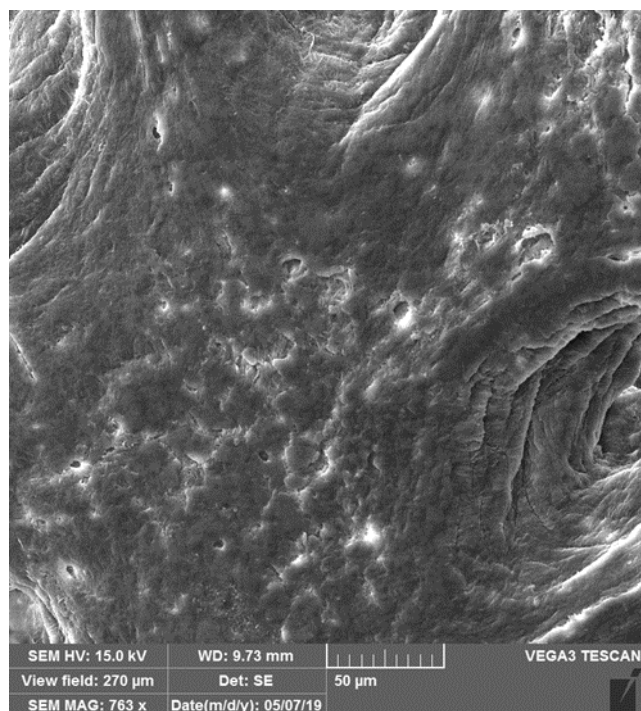


Obr. 2: Useň po působení laseru, 35 pulsů



Obr. 3: Useň po působení laseru, 50 pulsů

Během čištění dvoufázovým CO₂ sprejem byly z povrchu usně odstraněny prachové částice, na povrchu ale vznikly oválné prohlubeniny až praskliny (Obr. 4).



Obr. 4: Povrch tříslučiněné usně po čištění dvoufázovým CO₂ sprejem

Při měření teploty smrštění bylo zjištěno, že u čištěných vzorků usně došlo k velmi mírnému snížení teploty smrštění u všech vzorků kromě vzorku L 35 pulzů.

U vzorku A čištěného dvoufázovým CO₂ sprejem došlo k rozšíření intervalu smrštění, což ukazuje na hydrotermální poškození části vláken.

Pneumatické čištění povrchu tříslučiněných vazebních usní dvoufázovým sprejem nelze za testovaných podmínek doporučit. Vlivem proudu částic oxidu uhličitého dochází k mechanickému poškození povrchu usně. Materiál se dalším namáháním při užívání může dále mechanicky poškozovat (odlupování lícové vrstvy, praskliny pronikající dále do hmoty usně). Zároveň toto mechanické poškození usnadňuje pronikání plynných i pevných polutantů mezi svazky kolagenu, a tím napomáhá jeho chemické degradaci, která má za výsledek opět mechanické poškození usně. Pro čištění reálných knihovnických objektů nebyl dvoufázový CO₂ sprej proto testován.

III. Čištění knihovnických objektů pomocí TEA CO₂ laseru

Reálné historické kolagenní materiály – vazební pergamen a polokožená vazba - byly ošetřeny laserem TEA CO₂ 2, 5 a 10 pulsy. Byla provedena mikroskopická analýza povrchu SEM a měření teploty smrštění před a po vyčištění.

U vazebního pergamenu mikroanalýza ukázala, že jeho povrch byl místy pokryt kompaktní vrstvou ulpělého prachu a prachovými částicemi. Úbytek prachových částic byl po ošetření materiálu spíše nepatrný. Mikrostruktura materiálu po čištění byla srovnatelná se stavem před čištěním a nebyly pozorovány změny ani nová poškození.

Zjištěná změna teploty smrštění pergamenu vlivem čištění se pohybovala v rozsahu chyby měření (50,2 °C před čištěním, 49,2 °C po čištění).

I u historické vazební usně byla mikrostruktura povrchu po čištění srovnatelná se stavem před čištěním, nebyl pozorován vznik nových poškození.

Teplota smrštění usně se vlivem čištění nezměnila (63,3 °C před čištěním, 63,2 °C po čištění).

ZÁVĚRY

Na základě snímků z elektronového mikroskopu bylo konstatováno, že je možné laserem TEA CO₂ (Plovdiv University, Bulharsko), laděným na linii P20 přechodu 0001-1000 s odpovídající vlnovou délkou 944,2 cm⁻¹ a hustotou energie: 0,91 J/cm² čistit useň bez poškození povrchu do počtu pulsů 35. Vyšší počet pulsů již může způsobit popraskání povrchu usně.

Pro čištění určitého typu nečistot (pevně přilnuté na hladký povrch) není použití TEA CO₂ laseru efektivní. V případě historického pergamenu se nepodařilo silně přisedlé nečistoty odstranit.

Působením TEA CO₂ laseru, 10 pulsů nebylo způsobeno žádné poškození mikrostruktury povrchu ani u jednoho z čištěných historických materiálů, a tudíž lze tuto metodu čištění považovat z tohoto hlediska za bezpečnou.

Ošetření usně a pergamenu TEA CO₂ laserem nezpůsobilo takovou změnu teploty smrštění, která by naznačovala možnou degradaci kolagenních vláken vlivem působení laseru. Při zvažování vhodnosti použití TEA CO₂ laseru pro čištění kolagenních materiálů je vždy nutné vzít v úvahu i jejich případné počáteční poškození a laser použít jen na materiály s uzavřeným neporušeným povrchem.

Čištění usně dvoufázovým CO₂ sprejem generovaným přístroj SnoPen, model 2000 (Cleanlogix) s tryskou a s nosným plynem N₂ není doporučeno. Dochází k poškození povrchu usně, negativně jsou ovlivněny i fyzikálně-mechanické vlastnosti.

LITERATURA

ČSN ISO 3376 (793820) Usně. Stanovení pevnosti v tahu a prodloužení, 1994

Součková, M. Mikroskopické metody stanovení stupně poškození pergamenu, *Knižnica*; 2-3, 69-73 (2010)

Součková, M., Mašková, L., Smolík, J., Vliv prachu na vlastnosti kolagenních materiálů, *Metodika hodnocení vlivu kvality ovzduší na knihovní a archivní fondy*, 50-53, (2015)

POUŽITÍ MODERNÍCH METOD PRO ČIŠTĚNÍ PVC: SROVNÁNÍ TEA CO₂ LASERU A DVOUFÁZOVÉHO CO₂ SPREJE

M. Havlová¹, K. Kocová¹, M. Součková¹, J. Neoralová¹, L. Mašková², D. Novotná¹, P. Vávrová¹

¹ Národní knihovna České republiky, Praha, Česká Republika

² Ústav chemických procesů AV ČR, Praha, Česká Republika

Klíčová slova: Laser, CO₂, PVC, čištění

SUMMARY

In this work, comparison of two different methods of PVC cleaning, TEA CO₂ laser and CO₂ snow, is presented and compared to mechanical cleaning. The cleaning abilities were tested on samples with artificial dust and on samples with artificial sebum oil (palmitic acid). The results show, that the cleaning does not effect aging of these samples. The results from these two methods are very promising compared to mechanical cleaning (via Swedish cloth). As a last step, both methods were tested on real samples.

ÚVOD

Polyvinylchlorid (PVC) je jedním z nejpoužívanějších plastů na světě. V případě knihovních fondů se využívá především v knižních deskách a obalech. Z toho důvodu je nutné studovat konzervátorské a čistící postupy pro tento materiál [1].

Tato práce je jedním z výstupů projektu NAKI II, „Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů“. V tomto projektu bylo zkoumáno čištění pomocí laserové ablace (TEA CO₂ laser)[2] a pomocí dvoufázového CO₂ spreje [3]. Cílem příspěvku je pro vzorky z měkčeného PVC provést srovnání těchto dvou metod s mechanickým čištěním (v tomto případě čištění pomocí švédské utěrky). Pro tyto účely byly vybrány dva typy umělého zašpinění: prach Ashrae a umělá mastnota (kyselina palmitová). V této práci byl rovněž zkoumán vliv TEA CO₂ laseru a dvoufázového CO₂ spreje na stárnutí vzorků.

METODY MĚŘENÍ

Pro stanovení vlivu použitých metod na stárnutí měkčeného PVC byly připraveny tři skupiny vzorků po 15ks (kontrolní skupina, vzorky pro TEA CO₂ laser a pro CO₂ sprej). Tyto vzorky byly ve tvaru obdélníků o rozměrech 50x15mm. Rovněž byly připraveny tři sady vzorků ve tvaru lopatiček po 5ks.

Pro stanovení účinnosti metod bylo pro každý druh zašpinění a pro každou metodu čištění připraveno 5 vzorků (celkem 30 vzorků o rozměrech 300x300mm).

Vybrané vzorky byly po zrychleném stárnutí (28 dnů pod Xe lampou) rovněž podrobeny FTIR analýze a pro další vybrané vzorky byla změřena teplota skelného přechodu.

Umělá mastnota byla připravena ze směsi kyseliny palmitové a propanolu (1:5 hmotnostně) a na každý vzorek bylo nanášeno 0.04 ml pomocí pipety. Prach Ashrae byl nanášen válečkem [4].

Pro všechny PVC vzorky byl změřen úhel smáčení, barevnost, drsnost a hmotnost. Měření byla provedena před zašpiněním, po zašpinění a po čištění. Pro stanovení drsnosti a úhlu smáčení byl použit mikroskop Hirox, pro stanovení barevnosti spektrofotometr Minolta CM-508d s měřicí clonou o poloměru 3mm (SAV), režim SCI.

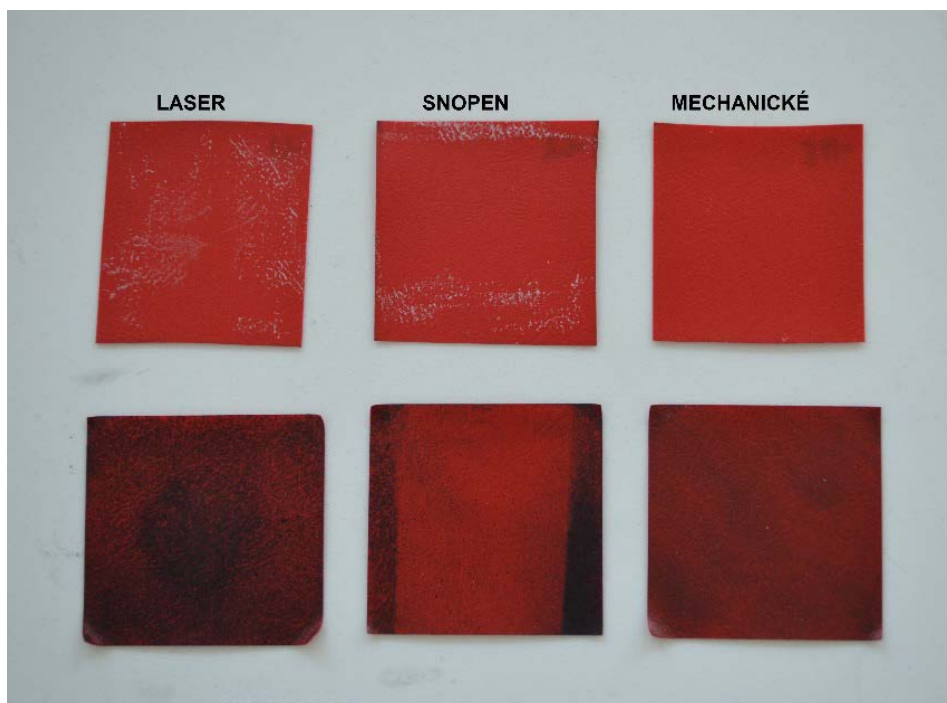
Pro stárnuté vzorky bylo navíc měřeno ještě napětí a prodloužení při přetrhu a teplota skelného přechodu. V případě těchto vzorků byla měření provedena před stárnutím a po stárnutí. Nakonec byly metody testovány i na reálných vzorcích, kde byla měřena barevnost a drsnost.

VÝSLEDKY, DISKUSE

Výsledky ukazují, že použité metody čištění nemají vliv na stárnutí vzorků. Jediný rozdíl byl zaznamenán v případě srovnání vzorků, které byly vyřezány do tvaru lopateček před stárnutím, s těmi, které byly vyřezány až po stárnutí. Zde se liší hodnoty prodloužení při přetrhu přibližně o 10%. Vzhledem k tomu, že je tato hodnota stejná pro všechny vzorky bez ohledu na druh čištění (a je tedy stejná i pro kontrolní skupinu vzorků, které nebyly čištěny), není tento rozdíl pravděpodobně způsoben použitou metodou čištění, ale spíše rychlejším stárnutím okrajů vzorku (při vyřezávání lopateček po stárnutí jsou tyto okraje odstraněny).

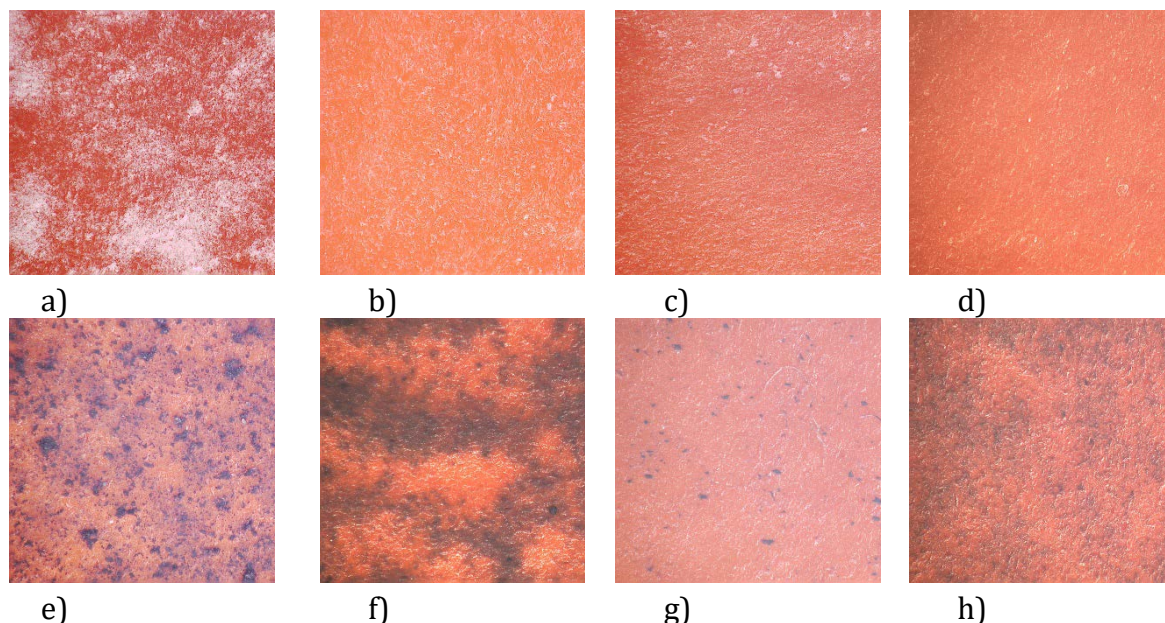
FTIR analýza vybraných vzorků rovněž ukazuje, že během procesu stárnutí nedošlo ke změně ve struktuře nebo složení vzorků. Obdobně nedošlo ke změně teploty skelného přechodu, která je ve všech případech kolem -6.5°C .

Obr. 1 ukazuje srovnání vzorků na základě použité metody čištění a použitého druhu nečistoty. Horní řada ukazuje vzorky zašpiněné kyselinou palmitovou, dolní řada pak prachem Ashrae.



Obr. 1: Srovnání vzorků po čištění

Obrázek 2 ukazuje srovnání čištění vzorků při zvětšení 100x a jejich srovnání s vzorky před čištěním.



Obr 2: Srovnání jednotlivých vzorků před a po čištění při 100x zvětšení (Hirox): umělá mastnota: a) před čištěním; b) laser; c) CO₂ sprej; d) mechanické čištění. Prach Ashrae e) před čištěním; f) laser; g) CO₂ sprej; h) mechanické čištění.

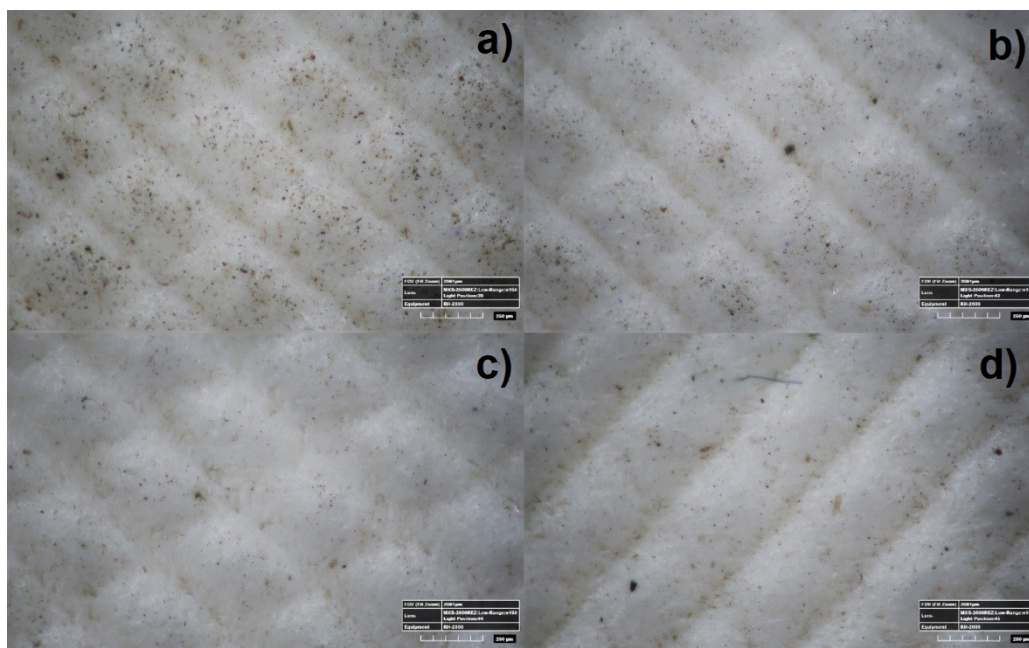
Jak je z obrázků patrné, ve všech případech čistí metody lépe umělou mastnotu. Z výše uvedených metod je pak nejvhodnější mechanické čištění, poté dvoufázový CO₂ sprej a nejméně vhodný je laser. V případě prachu Ashrae je nejvhodnější metodou dvoufázový CO₂ sprej a nejméně vhodnou metodou je TEA CO₂ laser.

Tabulka 1 ukazuje srovnání výsledků pro jednotlivé metody a typy znečištění z hlediska celkové změny barevnosti (ΔE). Jak je patrné, v případě prachu Ashrae je změna barevnosti mnohem výraznější, než v případě kyseliny palmitové. Z hlediska barevnosti vykazuje uspokojivé výsledky pouze čištění dvoufázovým CO₂ sprejem.

Tabulka 1: Srovnání použitých metod z hlediska celkové změny barevnosti

ΔE	po znečištění		po vyčištění	
	Ashrae	mastnota	Ashrae	mastnota
TEA CO ₂ laser	30.7	18.2	38.5	0.8
CO ₂ sprej	32.4	22.1	9.8	4.6
mechanické	26.6	23.9	23.7	0.7

Všechny metody byly posléze testovány i na reálných vzorcích. V tomto případě se jako nejvhodnější ukázalo čištění pomocí dvoufázového CO₂ spreje a mechanické čištění. Obr 3. ukazuje srovnání pro reálný vzorek. Alespoň k částečnému odstranění nečistoty došlo ve všech případech, ovšem k výraznější změně došlo pouze v případě mechanického čištění a čištění dvoufázovým CO₂ sprejem.



Obr. 3: Srovnání metod čištění pro reálné vzorky: a) před čištěním; b) laser; c) CO₂ sprej; d) mechanické čištění.

ZÁVĚR

Výsledky ukazují, že použití TEA CO₂ laseru ani dvoufázového CO₂ spreje neovlivňuje stárnutí vzorků. V případě čištění všechny použité metody lépe odstraňují umělou mastnotu (kyselinu palmitovou), přičemž nejlepší metodou pro čištění této nečistoty je CO₂ sprej a mechanické čištění. V případě prachu Ashrae jsou vhodnými metodami mechanické čištění a CO₂ sprej, naopak laser není pro tento typ nečistot vhodný. V případě reálných vzorků byla nečista rovněž nejlépe odstraněna mechanickým čištěním a CO₂ sprejem.

LITERATURA

- [1] Shashoua, Y. *Conservation of Plastics: Materials science, degradation and preservation*. Oxford: Elsevier, 2008.
- [2] Feng, X. et al. *Development of CO₂ snow cleaning for in situ cleaning of CMM stylus tips*. *Measurement Science and Technology*. 2017, 28, 1, 15007.
- [3] Ersoya T. et al, *Femtosecond laser cleaning of historical paper with sizing*, *Journal of Cultural Heritage* 15 (2014) 258–265.
- [4] Bertrand L., Alban Fournier and Graham Martin: *Studies in active conservation of plastic artefacts in museum*, Popart, 2012.

PŘEDSTAVENÍ LINKY PRO ČIŠTĚNÍ KNIHOVNÍCH A ARCHIVNÍCH FONDŮ A UKÁZKY MĚŘENÍ ÚČINNOSTI METOD NA REÁLNÝCH VZORCÍCH

Kateřina KOCOVARÁ DiS.², Ing. Markéta HAVLOVÁ², Ing. Petra VÁVROVÁ, Ph.D.²,
Mgr. Jitka NEORALOVÁ², Ing. Magda SOUČKOVÁ², Dana NOVOTNÁ²,
RNDr. Ludmila MAŠKOVÁ, Ph.D.¹, Ing. Věra JANDOVÁ, Ph.D.¹, Ing. Jiří SMOLÍK, CSc.¹

¹ Ústav chemických procesů AV ČR

² Národní knihovna ČR

Klíčová slova: CO₂, laser, mechanické čištění, konzervace

SUMMARY

This article shortly introduces the result of project NAKI II DG18P02OVV048 "Advanced techniques of cleaning of books and manuscripts" named "Workflow for cleaning library and archival collections" and presents some results of cleaning on real samples. Workflow includes selection diagrams, which could help restorers and conservators, with choosing appropriate cleaning methods.

ÚVOD

Nečistoty vyskytující se na knihách urychlují průběh degradačních procesů probíhajících v materiálech knižních vazeb a svou přítomností také zvyšují riziko vzniku mechanického poškození během manipulace s exemplářem. Udržování knihovních fondů v čistotě za pomoci různých metod čištění je tedy základním předpokladem pro trvalé uchování knih v dobrém fyzickém stavu. Jedním z výsledků projektu NAKI II DG18P02OVV048 "Výzkum a vývoj pokročilých technik čištění knih a rukopisů" je poloprovoz s názvem "Linka pro čištění knihovních a archivních fondů." Dokument by měl sloužit jako pomůcka při výběru vhodné metody čištění pro různé typy materiálu se specifickými nečistotami. Poloprovoz shrnuje a rozšiřuje výsledky testovaných pokročilých metod čištění popsanych v „Metodice čištění knihovních materiálů pomocí dvoufázového spreje sněhových částic CO₂ v nosném plynu“ a „Metodice odstraňování prachových částic z povrchu knihovních a archivních objektů pomocí TEA CO₂ laseru,“ a metod mechanického čištění běžně využívaných v restaurátorské praxi. Metody byly aplikovány na reálné vzorky různých druhů materiálu s různým typem znečištění.

Poloprovozní linka popisuje ucelený postup několika po sobě jdoucích kroků, které jsou prováděny během péče o exemplář, včetně vývojového diagramu pro usnadnění výběru vhodné čisticí metody.

Po příjmu exempláře na pracoviště je nezbytné provést průzkum fyzického stavu knihy a informace o něm zdokumentovat (restaurátorská zpráva, elektronický formulář, fotodokumentace). Kromě základního typologického popisu je zapotřebí zaměřit pozornost i na povahu nečistot, které se na exempláři vyskytují a podle toho volit způsob čištění. Nejčastější nečistotou vyskytující se v knihovních fondech je prach, který však může mít různou charakteristiku. Charakterizovat ho lze velikostí částic a barvou (světlý, tmavý, černý), zásadní roli při jeho odstraňování hraje i míra přilnutí k exempláři. Na knihách se mohou vyskytovat i další typy nečistot jako jsou například otisky prstů, exkrementy hmyzu, skvrny po mikrobiologické činnosti, barvy, povodňové nečistoty nebo saze po požáru. Po průzkumu následuje výběr vhodné čisticí metody,

samotné čištění, následná kontrola odstranění nečistot a fyzického stavu a opětovná dokumentace.

METODY MĚŘENÍ

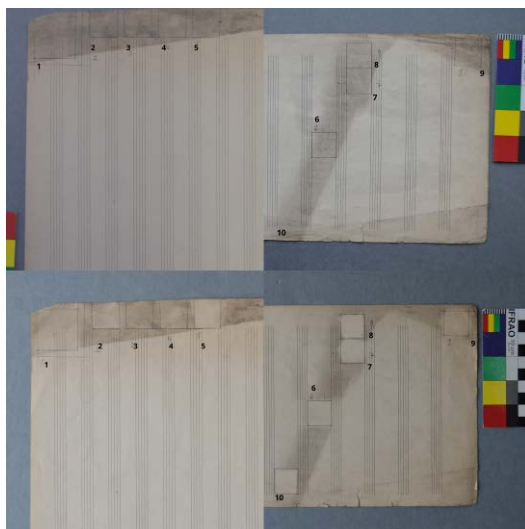
V rámci určování metod vhodných k doporučení pro odstranění konkrétních typů nečistot byly vytipovány reálné archivní materiály s autentickými nečistotami. Materiály byly očištěny dvoufázovým CO₂ sprejem, TEA CO₂ laserem a běžnými metodami mechanického čištění (vyzkoušeny byly na trhu běžně dostupné pomůcky jako jsou bloky Wallmaster, Wishab, pryž Faber-Castell, hmota Groom-Stick, sypké čisticí AKA Wipe powder white a elektrické gumovadlo Ecobra s náplněmi eraser refills 3921 ivory).

Posouzení účinnosti jednotlivých metod bylo založeno na vizuálním hodnocení míry znečištění materiálu před a po čištění. Hodnocení zahrnovalo pořízení fotodokumentace fotoaparátem (fotoaparát Nikon D5100, objektiv Nikon 18-55 mm f/3,5-5,6 G AF-S DX VR.) a snímků 3D optickým mikroskopem (HIROX RH 2000). Dále byla měřena celková změna barevnosti (ΔE) pomocí spektrofotometru Minolta CM-508d s měřicí clonou o velikosti 3 mm (SAV).

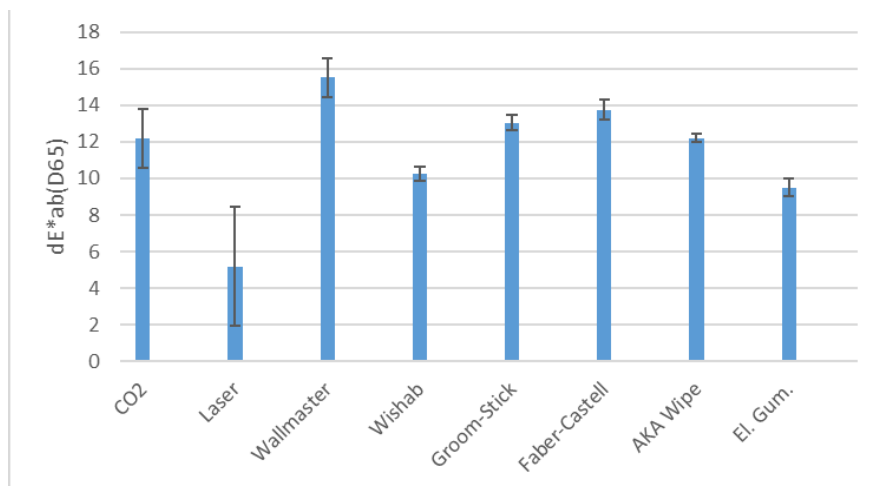
VÝSLEDKY

Pozorováno bylo několik různých objektů, v tomto článku jsou uvedeny výsledky některých z nich.

Jedním z čištěných materiálů byl list strojního papíru z notového sešitu, pokrytý místy souvislou vrstvou prachu, který byl charakterizován jako tmavý, přilnutý. Čištěny a pozorovány byly vždy vymezené části materiálu.



Obr. 1: Nahoře před, dole po čištění tmavého přilnutého prachu. Číslovaná pole čištěna různými metodami: 1, 2 - Dvoufázový CO₂ sprej; 3, 4 - TEA CO₂ laser; 5 - Wallmaster; 6 - Wishab; 7 - Groom-Stick; 8 - Faber-Castell; 9 - AKA Wipe powder white; 10 - elektrické gumovadlo Ecobra, eraser refills 3921 ivory.

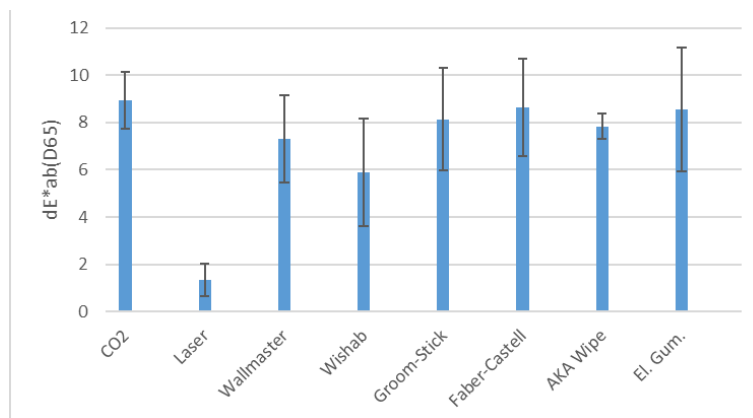


Obr. 2: Graf vyjadřuje celkovou barevnou diferenci před a po čištění. Jako nejvíce účinné se projevilo použití pryže Wallmaster, Faber-Castell, hmoty Groom-Stick nebo dvoufázového CO₂ spreje.

Dalším z čištěných materiálů byl vnitřní výlep desek z dřevitého papíru, znečištěný sazemi.



Obr. 3: Nahoře před, dole po čištění sazí. Číslovaná pole jsou čištěna různými metodami: 1, 2 - Dvoufázový CO₂ sprej; 3, 4 - TEA CO₂ laser; 5 - Wallmaster; 6 - Wishab; 7 - Groom-Stick; 8 - Faber-Castell; 9 - AKA Wipe powder white; 10 - elektrické gumovadlo Ecobra, eraser refills 3921 ivory.

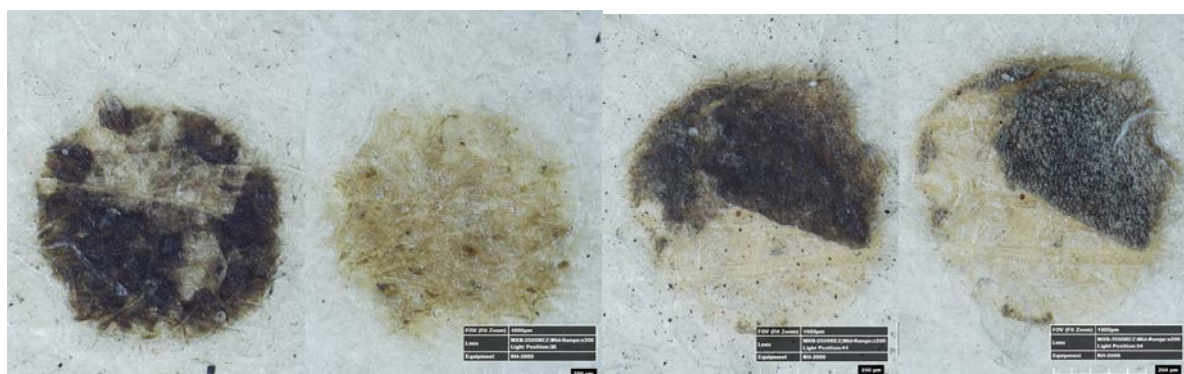


Obr. 4: Graf vyjadřuje celkovou barevnou diferenci před a po čištění různými způsoby. Je patrné, že neúčinnějšími metodami je použití dvoufázového CO₂ spreje, nebo pryže Faber-Castell, či hmoty Groom-Stick.

Ze zástupců biologického poškození byl čištěn list strojního papíru, znečištěný obvykle obtížně odstranitelným hmyzím exkrementem.



Obr. 5: Ukázky znečištění papíru hmyzími exkrementy.



Obr. 6 a 7: Na obrázku č. 6 lze vidět účinnosti čištění elektrickým gumovadlem Ecobra. Nečistotu se podařilo zcela odstranit, přetrvává jen zabarvení vláken papíru. Na obrázku č. 7 je srovnání před s po čištění TEA CO₂ laserem. Nečistotu se podařilo odstranit pouze částečně.

ZÁVĚRY

Kompletní výsledky práce nelze popsat příliš ve stručnosti. Přehledně je shrnují výběrové diagramy obsažené v "Lince pro čištění knihovních a archivních fondů." Lze říci, že dvoufázový CO₂ sprej se prokázal jako účinný při odstraňování prachových částic z povrchu papíru a textilu vyskytujícího se na knižních vazbách. Taktéž se projevil jako efektivní při čištění papíru znečištěného sazemi. TEA CO₂ laser dosáhl dobrých výsledků v případě čištění polétavého prachu z papíru a prachu či povodňových nečistot z vazebních usní. Podrobné podmínky dodržované při použití těchto dvou způsobů jsou uvedeny ve výše zmíněných metodikách. Z metod mechanického čištění nejlepších výsledků dosahoval blok Wallmaster při čištění prachu z papíru a textilu, pryž Faber-Castell pro odstraňování nečistot z vazebních usní, nebo elektrické gumovadlo pro odstranění hmyzích exkrementů i povodňových nečistot z papíru

LITERATURA

Benešová, M. a Mašková, L. *Metodika výběru prostředku k mechanickému čištění prachových částic z povrchu papíru* [online]. 2015 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: http://aleph.nkp.cz/F?func=service&doc_library=KKL01&local_base=KKL&doc_number=000083995&sequence=000001&line_number=0001&func_code=WEB-FULL&service_type=MEDIA.

Mašková, L., et al. *Metodika čištění papíru, textilu a kolagenních materiálů pomocí dvoufázového spreje sněhových částic CO₂ v nosném plynu*. Praha, 2022, Certifikovaná metodika.

Mašková L., et al. *Metodika odstraňování prachových částic z povrchu papíru, kolagenních materiálů a textilu pomocí TEA CO₂ laseru*, Praha, 2022, Certifikovaná metodika.

Đurovič, M. et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha: Paseka, 2002.