

La liofilizzazione: una tecnica efficace per il recupero di materiale archivistico a seguito di allagamento

Original

La liofilizzazione: una tecnica efficace per il recupero di materiale archivistico a seguito di allagamento / Fissore, D.; Mussini, P.; Sassi, L.; Barresi, A. A.. - In: ARCHIVI. - ISSN 1970-4070. - 12:2(2017), pp. 27-46. [10.4469/A12-2.02]

Availability:

This version is available at: 11583/2674774 since: 2020-02-22T16:42:49Z

Publisher:

CLEUP

Published

DOI:10.4469/A12-2.02

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

La liofilizzazione: una tecnica efficace per il recupero di materiale archivistico a seguito di allagamento

<p>Titolo in lingua inglese Freeze-drying: an effective technique for the recovery of flooded archival materials</p>
<p>Riassunto La liofilizzazione è una tecnica di essiccamento condotta a bassa temperatura e a bassa pressione, in modo tale che l'acqua è prima congelata e poi il ghiaccio è fatto sublimare. In tal modo l'acqua viene eliminata passando dalla fase solida a quella di vapore, cosa che consente di evitare ulteriori danni al materiale che deve essere essiccato. In questo studio si presenterà inizialmente il processo di liofilizzazione, nonché l'apparecchiatura tipica in cui viene condotto, così da fornire un supporto teorico allo studio successivo. Il lavoro sperimentale è stato focalizzato su una serie di materiali di diverso tipo (carta, pergamena ...), per i quali è stato simulato un allagamento, prima di sottoporli al processo di liofilizzazione, con l'obiettivo di valutare l'efficacia di tale processo di essiccamento, e l'effetto sulle caratteristiche qualitative del materiale. I risultati dello studio sono alla base di una serie di linee guida per la gestione di alcuni aspetti della fase di archiviazione di materiale archivistico/cartaceo e di gestione dell'emergenza derivante da allagamenti.</p>
<p>Parole chiave liofilizzazione, materiale cartaceo, essiccamento, pergamena</p>
<p><i>Abstract</i> Freeze-drying is a low temperature and low pressure drying process, where the liquid water is firstly frozen and, then, the ice is removed through sublimation. By this way the water is removed moving from the liquid to the vapour phase, and this allows avoiding further damages to the material being dried. In this study at first the freeze-drying process, and the typical equipment, are described, aiming to give a theoretical background for the following investigation. The experimental study was focused on various types of materials (paper, parchments ...): after flooding simulation, the freeze-drying process was carried out, aiming to show the effectiveness of the process for water removal, and the effect on the qualitative characteristics of the materials. The results of this study are at the basis of various guidelines for the management of various stages of the archiving of paper archival materials, and of the emergency due to flooding.</p>
<p><i>Keywords</i> freeze-drying, paper material, drying, parchment</p>
<p>Presentato il 16.11.2016; accettato il 19.01.2017</p>
<p>DOI: http://dx.doi.org/10.4469/A12-2.02</p>

Introduzione

A seguito dell'alluvione di Firenze del novembre 1966, oltre a quelli subiti dalla popolazione, particolare rilievo ebbero i danni inferti ai beni culturali, fra i quali i volumi della Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze, e non solo. Da quel famoso caso emerse la necessità di predisporre procedure per l'asciugatura di grandi quantità di libri e documenti danneggiati a seguito di eventi accidentali o calamitosi. In questo contesto i volumi rilegati, i registri, le filze pongono il problema di un bene costituito da fogli di carta o pergamena dallo spessore di pochi decimi di mm, i quali sono parte importante del bene da recuperare nel pieno delle sue funzioni, cercando di mantenere il più possibile tutto quanto costituisce il bene danneggiato nella sua essenza originale e artistica, codicologica, meccanica, etc. Inoltre, i libri, come i beni archivistici, sono fra i pochissimi beni culturali che per essere consultati devono essere manipolati, utilizzando una caratteristica "meccanica" costituita dalla possibilità della carta, ma anche della pergamena, di flettersi, piegarsi e quindi essere sfogliata mantenendo l'integrità dell'opera.

Le tecniche di asciugatura più frequenti, specialmente su oggetti ancora legati, si basano sull'interfoliazione e sull'asciugatura in ambienti ventilati, o al più con l'uso di armadi essiccatori a circolazione forzata di aria, con la conseguente necessità di locali ampi, numerosa manodopera, grandi quantità di carta da interfoliazione e una ventilazione possibilmente asciutta, non sempre disponibile. La rapidità dell'intervento è fondamentale per non far insorgere danni ulteriori causati dalle muffe che trovano rapidamente facile "terreno" nei componenti organici costituenti i beni librari e archivistici. Ulteriore conseguenza negativa dell'acqua è l'idratazione degli adesivi, i quali rilassandosi provocano molto spesso il distacco delle parti componenti le coperte e possono causare ulteriori danni in fase di recupero dalle scaffalature (o comunque da dove si trovano). Infine, la manipolazione di beni bagnati deve essere oltremodo cauta per evitare danni di natura meccanica e, di conseguenza, l'addestramento a tale scopo del personale, anche volontario, deve essere preciso.

Le alluvioni del Piemonte nel 1984, di Pavia nel 1994 e di Alessandria nel novembre 1996 e altre avvenute in quegli anni spinsero ad adottare soluzioni sino a quel momento impensate, con l'obiettivo di impedire ulteriori danni, permettendo tempi di intervento meno frenetici e sicuramente più adeguati. Si è quindi iniziato a congelare il materiale bagnato per bloccare lo sviluppo di agenti biologici e, comunque, per concedere un tempo idoneo alla successiva asciugatura, affrontando per parcelle il materiale danneggiato. A tale scopo, spesso erano introdotte in sacchi di cellophane varie unità librerie o archivistiche che costringevano, all'atto dello scongelamento, ad affrontare quantità di materiale importanti per piccole realtà laboratoriali

spesso costituite *ad hoc*, e che comunque richiedevano il lungo utilizzo di camere di congelamento, con un costo di immagazzinamento sempre elevato. A seguito dello scongelamento si procedeva all'interfoliazione e all'asciugatura tradizionale, mediante ventilazione forzata, sino al raggiungimento di un grado igrometrico sicuro. Il congelamento non andava ad aggravare i danni subiti dai beni, salvo per alcune tipologie di materiali, quali pergamene e cuoi, dove i cristalli di ghiaccio potevano creare rigonfiamenti e distacco delle fibre.

La liofilizzazione si è rivelata un metodo efficace ed efficiente di asciugatura, alternativo a quello tradizionale, che consente inoltre di non manipolare il bene bagnato. Tale processo è impiegato per essiccare un prodotto, soprattutto in campo farmaceutico (per separare un farmaco da una soluzione acquosa, così da conservarlo anche a temperatura ambiente, con un minor rischio che reazioni di degradazione legate alla presenza dell'acqua vadano a comprometterne la qualità finale) e in campo alimentare (ad esempio, nella preparazione di caffè solubile, con i medesimi obiettivi che ci si propone nel campo farmaceutico). Il successo della liofilizzazione nei confronti di altri processi di essiccamento è dovuto al fatto che il processo è condotto a bassa temperatura, cosa che consente di preservare maggiormente le caratteristiche qualitative del prodotto considerato. Per tale ragione, la liofilizzazione è stata proposta per essiccare materiale cartaceo in genere a seguito di allagamento, con l'obiettivo di evitare di danneggiare ulteriormente il prodotto¹⁻⁸. Inoltre, è stato messo in luce come la liofilizzazione non abbia effetti significativi sulla resistenza meccanica del materiale processato⁹.

Per comprendere il processo di liofilizzazione è necessario considerare il diagramma di stato dell'acqua, illustrato in Figura 1.

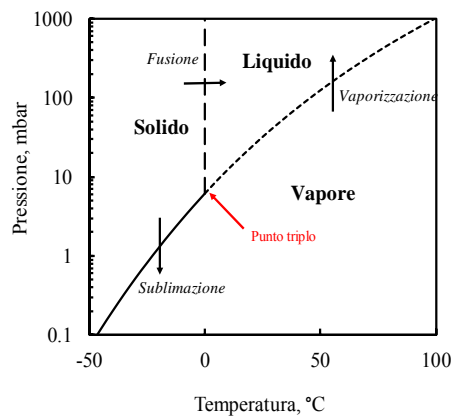


Figura 1. Diagramma di stato dell'acqua

Tale diagramma presenta, in funzione della temperatura e della pressione, lo stato fisico in cui si trova l'acqua. Si osserva quindi come alla pressione di 1 bar (pressione atmosferica) a 0°C si abbia il passaggio dalla fase solida (ghiaccio) a quella liquida (fusione), e a 100°C si abbia il passaggio dalla fase liquida a quella vapore (vaporizzazione). Si nota inoltre come al di sotto di un punto, detto punto triplo, a 0°C e 6.117 mbar di pressione, non sia possibile avere una fase liquida, ma, per una certa pressione (inferiore a 6.117 mbar) si abbia il passaggio diretto dalla fase solida a quella vapore (sublimazione) quando si aumenti la temperatura.

Il processo di liofilizzazione prevede, nella fase iniziale, di congelare l'acqua (a pressione atmosferica) e, successivamente, di abbassare la pressione così da determinare la sublimazione del ghiaccio. Come illustrato schematicamente in Figura 2, durante il processo di liofilizzazione si crea una superficie di separazione, detta interfaccia di sublimazione, tra il prodotto congelato e il prodotto essiccato: in corrispondenza di tale interfaccia il ghiaccio sublima e il vapore si allontana lasciando dietro di sé il prodotto essiccato. Col procedere del processo lo spessore del prodotto congelato diminuisce e, ovviamente, aumenta lo spessore del prodotto essiccato, sino al completamento dell'essiccamento. L'acqua è quindi rimossa a bassa temperatura e senza la formazione di una fase liquida, cosa che consente di non modificare la struttura e anche la composizione locale del materiale, garantendo caratteristiche qualitative sicuramente superiori a quelle di un prodotto essiccato a pressione atmosferica ad alta temperatura.

La sublimazione del ghiaccio è un processo endotermico ed è quindi necessario fornire energia al prodotto: in caso contrario il processo non può avere luogo. Generalmente il materiale è riscaldato facendo fluire un fluido tecnologico a temperatura idonea all'interno dei ripiani su cui il materiale è disposto, anche se l'irraggiamento dall'ambiente esterno può comunque dare un contributo, in termini di flusso di calore, al processo.

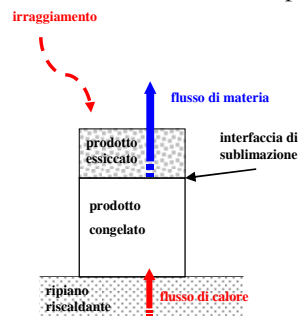


Figura 2. Schema di un prodotto durante il processo di liofilizzazione

La fase di congelamento può svolgere un ruolo importante per quanto concerne la qualità del prodotto finito. Si è osservato come il congelamento ad alta velocità, ad esempio con azoto liquido, consente di ottenere un prodotto con migliore qualità e più elevata resistenza meccanica, in conseguenza del fatto che la velocità più elevata di congelamento permette di ottenere cristalli di ghiaccio di dimensioni minori¹⁰.

Dall'esame del diagramma di stato dell'acqua appare che, a una pressione inferiore a quella del punto triplo, si può avere unicamente la sublimazione come passaggio di stato. Si può essere quindi portati a condurre il processo di liofilizzazione a una pressione qualsivoglia inferiore, ovviamente, ai 6.117 mbar e a una temperatura qualsiasi. Operare in tale maniera risulta però estremamente rischioso: occorre, infatti, distinguere tra la pressione (parziale dell'acqua) nell'ambiente all'interno del quale il materiale si trova e la pressione (parziale dell'acqua) all'interfaccia di sublimazione (in genere la pressione parziale dell'acqua coincide con la pressione totale, essendo l'ambiente saturo di vapore d'acqua). Necessariamente la pressione all'interfaccia di sublimazione è superiore alla pressione nell'ambiente (altrimenti non si avrebbe la "forza spingente" che consente il flusso di materia dal prodotto congelato, attraverso quello essiccato, all'ambiente esterno). Se quindi nell'ambiente si ha una pressione di 6.117 mbar, all'interfaccia la pressione sarà superiore e l'allontanamento dell'acqua avverrà passando attraverso la fusione del ghiaccio. Occorre, quindi, lavorare a pressione inferiore a tale valore, considerando anche che il diagramma di Figura 1 si riferisce al ghiaccio, ma nelle applicazioni di interesse è possibile avere la presenza di soluti (nel caso di materiali archivistici/cartacei, l'acqua potrebbe avere disciolto inchiostri, sali quali carbonati e solfati, etc.) che causano uno spostamento del punto triplo verso il basso (e verso sinistra), quindi verso valori di pressione inferiori. Come si illustrerà più in dettaglio nella sezione seguente, le condizioni operative del processo di liofilizzazione devono essere scelte con grande cura, così da evitare di danneggiare il prodotto (a seguito della fusione del ghiaccio) e di avere tempi di essiccamento troppo lunghi, che potrebbero rendere inattuabile il processo stesso.

Con la sublimazione del ghiaccio il processo di liofilizzazione non è in genere completato. Infatti, nella fase di congelamento non tutta l'acqua congela: una piccola quantità, denominata *acqua legata*, non forma cristalli di ghiaccio, ma rimane adsorbita sul materiale trattato. Il quantitativo di acqua legata in un materiale dipende dalle caratteristiche del materiale stesso. Nel processo di liofilizzazione quindi, dopo avere rimosso, mediante sublimazione, il ghiaccio (*essiccamento primario*), è necessario rimuovere l'acqua legata (*essiccamento secondario*), così da ottenere il contenuto desiderato di umidità nel prodotto finale. Questa operazione in genere è condotta aumentando la

temperatura del materiale e diminuendo ulteriormente la pressione all'interno dell'ambiente in cui il materiale è processato.

Il processo di liofilizzazione comporta, quindi, la rimozione quasi totale dell'acqua presente nel campione. Non è consigliabile interrompere il processo prima che esso sia giunto a termine, poiché nel materiale vi sarebbero una porzione essiccata e una porzione con l'acqua congelata contenente esattamente il medesimo quantitativo di liquido che si aveva all'inizio del processo. I beni culturali archivistici e librari non necessitano però di una completa disidratazione, ma di una asciugatura, quindi è necessario togliere solo l'acqua in eccesso, mantenendo quella quantità d'acqua che ogni costituente contiene naturalmente, mettendosi poi in equilibrio con l'ambiente di conservazione. Questo è un problema da affrontare al termine della liofilizzazione, considerando che i beni librari e archivistici sono oggetti polimerici dove carta, pergamena, cuoi e altro convivono e ai quali non sempre si possono applicare i parametri e i processi utilizzati per la sola carta. I costituenti, non essendo identici, possiedono caratteristiche diverse e un essiccamento completo potrebbe in alcuni casi produrre un ulteriore danno. Dipendentemente dalle caratteristiche del materiale, al termine del processo di liofilizzazione può essere necessario stoccarlo in condizioni di temperatura e di umidità controllata, così da riportarlo al valore di umidità desiderato^{7, 11}.

Dopo avere illustrato quali sono le condizioni operative di un processo di liofilizzazione e come queste possono influenzare la qualità del prodotto finale e la durata del processo, in questo articolo saranno presentati e discussi i risultati ottenuti presso il laboratorio di liofilizzazione del Dipartimento di scienza applicata e tecnologia del Politecnico di Torino relativamente alla liofilizzazione di materiali cartacei e archivistici, con l'obiettivo di rimarcare le potenzialità del processo in esame, quando correttamente condotto. Lo studio delle conseguenze del processo sui campioni impiegati ha permesso di fissare tempi e modalità d'intervento, stabilendo così anche le caratteristiche di confezionamento dei soggetti prima del congelamento.

Apparecchiatura e condizioni operative

La Figura 3 presenta uno schema tipico di un impianto di liofilizzazione. Il materiale da trattare è disposto al di sopra di ripiani contenuti all'interno della camera di liofilizzazione. All'interno di tali ripiani è introdotto un fluido tecnologico per raffreddare il prodotto, causando il congelamento dell'acqua, all'inizio del processo; in seguito si fornisce calore durante le fasi di essiccamento primario e secondario. Il vapore è estratto dalla camera di liofilizzazione e fatto brinare in un condensatore, apparecchiatura a tal scopo mantenuta a temperatura molto bassa mediante un sistema di refrigerazione. Utilizzando due condensatori, alternativamente in uso e in fase

di sbrinamento, è possibile ridurre le dimensioni di tale apparecchiatura e diminuire il tempo morto legato allo sbrinamento del condensatore alla fine del processo. Una pompa da vuoto consente di mantenere il livello desiderato di pressione all'interno della camera di liofilizzazione.

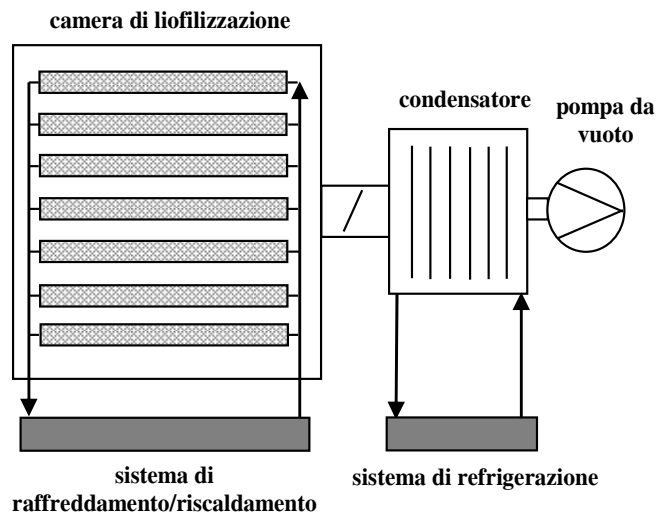


Figura 3. Schema di un impianto di liofilizzazione

Lo schema presentato in Figura 3 permette sia il congelamento sia la liofilizzazione del materiale, ma se l'apparecchiatura è destinata esclusivamente al recupero di materiale alluvionato, che per necessità è stato precedentemente congelato in altro sito, può essere semplificata eliminando il sistema di refrigerazione. Risulta anche possibile sostituire il sistema di riscaldamento a fluido utilizzando piastre radianti che consentono una efficace regolazione del flusso termico, il quale non è influenzato dalla bassa pressione nella camera e dal contatto del materiale coi ripiani.

Come illustrato nella sezione introduttiva, la scelta delle condizioni operative del processo, ovvero la temperatura dei ripiani riscaldanti e la pressione nella camera di liofilizzazione, costituiscono un aspetto critico per condurre il processo. Da un lato, infatti, occorre operare, quando si processa del materiale archivistico/cartaceo, in modo tale da evitare la fusione del ghiaccio, e dall'altro minimizzare la durata del processo di essiccamento, in particolar modo nella fase di essiccamento primario, che risulta essere la più rischiosa del processo da questo punto di vista.

Per comprendere l'effetto delle condizioni operative sulla temperatura del prodotto e sulla durata del processo è possibile utilizzare l'approccio illustrato nel seguito.

Il flusso di sublimazione è descrivibile mediante la seguente espressione:

$$J_w = \frac{1}{R_p} (p_{w,i} - p_{w,c})$$

dove J_w è il flusso di sublimazione dell'acqua ($\text{kg s}^{-1}\text{m}^{-2}$), $p_{w,i}$ (Pa) è la tensione di vapore del ghiaccio, $p_{w,c}$ (Pa) è la pressione parziale del vapore nella camera di liofilizzazione, e R_p (m s^{-1}) è la resistenza dello strato secco al flusso di vapore. In genere $p_{w,c}$ viene assunto pari al valore della pressione in camera di liofilizzazione, dal momento che l'atmosfera in camera è composta prevalentemente da vapore acqueo. Il termine $p_{w,i}$ è invece funzione (nota) della temperatura dell'interfaccia di sublimazione e, in particolare, aumenta all'aumentare di tale temperatura. Il termine R_p è una caratteristica del prodotto processato: essa è sempre funzione dello spessore dello strato secco che il vapore deve attraversare, ma nel caso di materiale archivistico cartaceo o di altro tipo, può variare molto per effetto della eterogeneità dei materiali e della presenza, per esempio, di faldoni, copertine e rilegature. Molto differente può poi essere la resistenza in direzione perpendicolare o tangenziale alle pagine.

Esaminando l'equazione precedente risulta che all'aumentare della temperatura del prodotto aumenta il flusso di sublimazione e, quindi, si riduce la durata del processo. La medesima cosa accade al diminuire della pressione in camera, a parità delle altre condizioni.

Il flusso di calore che arriva al prodotto nel caso di apparati quale quello illustrato in Figura 3, dotato di ripiani riscaldanti, può essere descritto mediante la seguente espressione:

$$J_q = K_v (T_{\text{ripiano}} - T_{\text{prodotto}})$$

dove J_q è il flusso di calore (W m^{-2}), T_{ripiano} ($^{\circ}\text{C}$) è la temperatura del ripiano riscaldante, T_{prodotto} ($^{\circ}\text{C}$) è la temperatura del prodotto (all'interfaccia di sublimazione), e K_v ($\text{W m}^{-2}\text{C}^{-1}$) è il coefficiente di scambio termico.

Considerando la lunga durata del processo (anche di giorni) è possibile assumere che il prodotto sia in condizioni pseudo-stazionarie, ovvero che tutto il calore che arriva al prodotto sia utilizzato per la sublimazione del ghiaccio, scrivendo quindi la seguente relazione espressione (per semplicità, nel seguito, si considera il caso di ripiano riscaldante):

$$K_v (T_{\text{ripiano}} - T_{\text{prodotto}}) = \Delta H_s \frac{1}{R_p} (p_{w,i} - P_{\text{camera}})$$

dove ΔH_s è il calore di sublimazione (pari a 2836 kJ kg⁻¹ a 0°C) e P_{camera} (Pa) è la pressione nella camera di liofilizzazione.

Esaminando l'equazione precedente si nota che per un dato valore di P_{camera} la temperatura del prodotto aumenta all'aumentare di $T_{ripiano}$; analogamente, per un dato valore di $T_{ripiano}$ la temperatura del prodotto aumenta all'aumentare di P_{camera} . Per ottenere il valore della temperatura del prodotto è necessario conoscere i valori dei parametri K_v ed R_p ; esistono tecniche messe a punto per determinare tali parametri e che potrebbero essere impiegate per caratterizzare il materiale archivistico/cartaceo da liofilizzare. Tali tecniche richiedono però la conduzione di prove sperimentali *ad hoc*, in cui siano disponibili strumenti di misura idonei a valutare il flusso sublimativo e la temperatura del prodotto nel corso del processo di liofilizzazione. Con un approccio semplificato si può condurre una sperimentazione secondo un *Design of Experiment* fattoriale di tipo 2^k , dove k sono i parametri la cui influenza si vuole studiare (nel nostro caso $T_{ripiano}$ e P_{camera}) e il 2 fa riferimento al fatto che si considerano due soli livelli, "alto" e "basso". Sono quindi necessarie quattro prove sperimentali, condotte con la medesima tipologia di materiali, per individuare la coppia di valori di $T_{ripiano}$ e P_{camera} che consente di minimizzare la durata del processo.

Un'ulteriore variabile da considerare nella conduzione del processo di liofilizzazione è lo spessore del materiale che è sistemato sui ripiani. Maggiore è lo spessore maggiore è la resistenza offerta dal prodotto essiccato al flusso di vapore (R_p), come si è detto in precedenza, con un conseguente aumento del tempo di essiccamento a causa della diminuzione del flusso sublimativo. Il legame tra il tempo di essiccamento e lo spessore del materiale è una funzione complessa di molte variabili, come illustrato in letteratura¹², e, in particolare, il tempo di essiccamento risulta (con buona approssimazione) proporzionale al quadrato dello spessore. Ciò vuol dire che liofilizzare un materiale di spessore doppio, che quindi contiene il doppio dell'acqua da rimuovere, comporta la quadruplicazione del tempo necessario all'operazione.

Un aspetto chiave nella conduzione del processo di liofilizzazione è, infine, la determinazione della fine della fase di essiccamento primario, così da non prolungare inutilmente tale fase, o da non considerare conclusa la fase di essiccamento quando in realtà vi è ancora del ghiaccio all'interno del prodotto. A questo scopo si impiega in genere il rapporto tra le pressioni misurate in camera da un sensore di pressione di tipo termocoduttivo (tipo Pirani) e di tipo capacitivo (tipo Baratron). I sensori di pressione sono normalmente disponibili in un'apparecchiatura per la liofilizzazione di buona qualità. Tale curva ha in un processo di liofilizzazione un andamento caratteristico, rimanendo pressoché costante nel tempo per la maggior parte

della fase di essiccamento primario, per poi scendere, tendendo a un asintoto orizzontale corrispondente a un valore unitario quando l'essiccamento è quasi concluso. Entrambi i sensori misurano, infatti, la pressione nella camera di liofilizzazione, ma il sensore di tipo termococonduttivo è tarato in aria e la sua misura è influenzata dalla composizione del gas nel quale viene immerso. Alla fine della fase di essiccamento primario nella camera di liofilizzazione non vi è pressoché più vapore, per cui entrambi i sensori forniscono la medesima misura. Per la determinazione della conclusione della fase di essiccamento primario è anche possibile condurre un semplice test, qualora l'apparecchiatura lo consenta, andando a isolare la camera di liofilizzazione dal condensatore mediante una valvola, in genere disposta nel condotto che unisce camera e condensatore. Se la sublimazione del ghiaccio sta ancora avendo luogo si misura un aumento di pressione. L'esecuzione di questo test richiede, ovviamente, la possibilità di isolare la camera di liofilizzazione dal condensatore e la disponibilità di un sistema di misura della pressione con una frequenza di campionamento sufficiente.

Caso di studio

Lo studio presentato in questo articolo è stato incentrato su differenti tipologie di materiali, scelte in modo che potessero essere rappresentative dei supporti presenti in un archivio o in biblioteca, con particolare riferimento a quelli più "difficili" da recuperare, in modo da verificare l'efficacia del processo e garantire di contenere ulteriori danni. A questo scopo sono stati selezionati beni di carta risalente al periodo autarchico, in quanto essa presenta una scarsa qualità, carte patinate, materiale membranaceo risalente a varie epoche, fogli in cartelline colorate.

Va evidenziato che i problemi maggiori si hanno principalmente con le carte patinate, le quali se non processate immediatamente, o mantenute costantemente umide, tendono a compattarsi rendendo impossibile il recupero. La presenza di un cartone di pasta di lino del secolo XVI e di frammenti di pergamena dei secoli XIV-XVI ha completato il panorama sperimentale che in questa fase ha utilizzato campioni di piccola e media dimensione. La liofilizzazione è spesso non applicabile alle pergamene (e il materiale membranaceo in genere), soprattutto se corredate da sigilli aderenti o pendenti, essendo preferibile in questi casi utilizzare metodi diversi e non ulteriormente stressanti. Tuttavia, si è voluto sperimentare l'azione della liofilizzazione su campioni di pergamena nuova e antica così da esaminare l'eventuale reazione di volumi coperti con questi materiali.

Gli esperimenti sono stati condotti su beni sani, appositamente bagnati in modo tale da poter registrare e misurare eventuali cambiamenti di forma, peso e struttura al termine del processo di liofilizzazione. La simulazione

dell'allagamento è stata condotta immergendo i beni in questione in acqua per un tempo pari a 6 ore. Successivamente, essi sono stati messi su di una griglia per due ore e poi introdotti all'interno della camera di liofilizzazione.

Gli esperimenti sono stati condotti in un liofilizzatore LyoBeta 25 Telstar (Terrassa, Spagna), caratterizzato da una camera avente volume di 0.2 m³, una superficie disponibile per i campioni di circa 1 m², un condensatore esterno in grado di rimuovere sino a 40 kg di ghiaccio. La pressione in camera è monitorata con un sensore capacitivo e con uno a termococonducibilità. La temperatura del prodotto è monitorata inserendo delle termocoppie di tipo T (Tersid, Milano), a contatto col fondo dei campioni. L'avvenuta conclusione dell'essiccamento primario è stata individuata considerando il rapporto tra le pressioni misurate dal sensore a termococonducibilità e dal sensore capacitivo. La sperimentazione è stata condotta in condizioni di pressione in camera costante, pari a 0.1 mbar, e temperatura del ripiano riscaldante costante, pari a -10°C, così da evitare la fusione del ghiaccio nel corso dell'essiccamento. Non è stato eseguito alcun essiccamento secondario, ritenendo sufficiente allo scopo la rimozione del ghiaccio.

Risultati e discussione

La Tabella 1 presenta, per le differenti tipologie di campioni considerate in questo studio, le caratteristiche (dimensioni e peso) del materiale iniziale, il peso dopo la simulazione dell'allagamento, e le dimensioni e il peso dopo la liofilizzazione. Considerando ad esempio il campione 1, a valle dell'allagamento la variazione di peso del volume è risultata pari al 115% circa, e dopo la liofilizzazione il peso è risultato prossimo a quello iniziale, così come le dimensioni. Bisogna sottolineare che lo stress subito dai beni sottoposti a immersione totale o parziale in acqua è inevitabile a valle dell'evento, pertanto lo studio ha tenuto conto delle variazioni intercorse fra lo stato pre-danno e lo stato post-danno, cercando di evidenziare eventuali deterioramenti dovuti al processo di liofilizzazione. Bisogna precisare inoltre che l'umidità relativa di partenza dei campioni è condizionata dai costituenti, come ad esempio i collanti, la perdita di parte dei quali modifica alla fine il grado di umidità relativa del campione qui misurata in variazione di peso.

Per studiare l'evoluzione del prodotto durante il processo sono state inserite nei volumi varie termocoppie. La Figura 4, a sinistra, mostra la misura della temperatura in corrispondenza della superficie inferiore, poche pagine al di sopra della copertina, nel campione 1. L'andamento delle temperature è abbastanza significativo, con un tratto iniziale crescente, e una sorta di andamento asintotico da un certo momento in avanti, con un valore che dovrebbe essere pari a quello del fluido riscaldante, o di qualche gra-

do superiore, qualora l'irraggiamento dalle pareti della camera di liofilizzazione influenzi la dinamica del sistema e contribuisca al riscaldamento del campione (come in questo caso). Quando viene raggiunto questo asintoto orizzontale significa che l'essiccamento primario in quella porzione del volume è completato, e la temperatura non varia più.

Tabella 1. Riassunto dei risultati delle prove sperimentali di liofilizzazione: tipologie di materiali considerate, dimensioni e peso iniziali, dopo allagamento (simulato) e dopo liofilizzazione

CAMPIONE	TIPOLOGIA	DATA	DIMENSIONI INIZIALI [cm]	PESO INIZIALE [g]	PESO DOPO ALLAGAMENTO [g]	DIMENSIONI DOPO LIOFILIZZAZIONE [cm]	PESO DOPO LIOFILIZZAZIONE [g]
1	Libro (Agenzia Abram Lewis)	1934	13x19.2x2.7	350.64	755	13x19.2x3	352.00
2	Libro (Lucia di Lammermoor)	1931	11.8x17.9x0.3	19.8	36.6	11.8x17.9x0.5	18.80
3	Libro (I Proscritti)	1943	13.4x19.5x2.2	393	788.8	13.4x19.5x3.8	410.7
4	Brochure patinate, gruppo di 8	anni 90	21.1x29.5x1	578.3	949.6	21.1x29.5x2	556.00
5	Cartellina rossa con carta stampata	anni 90	24.5x33x1	396	876	24.5x33x3	382.40
6	Pergamena nuova	anni 2000	9.2x8	0.89	4.8	9.2x8	1.8
7	Pergamena con lacci	1580/1581	4.4x7	1.65	3.6	4.4x7	1.6
8	Pergamena imbrunita	XIII/XVI	3.5x4.2	0.26	0.8	3.5x4.2	0.30
9	Coperta di cartoncino (10K T10)	XVII sec	17.5x10.5	12.7	24.3	17.5x10.5	11.50
10	Carta con foxing	XVI sec	9.9x11.5	0.57	2.2	9.9x11.5	0.60
11	Spartito	XIII sec?	6.5x15.8	1.86	4.1	6.5x15.8	1.70
12	Prova di stampa	XVIII sec	12x8	0.58	1.9	12x8	0.65
13	Cartone lino con cuoio	XVI sec.	16.5x10.5	20.9	51.2	16.5x10.5	19.70

Con le condizioni operative adottate risulta che dopo circa 5 giorni l'essiccamento è completato nella parte inferiore del volume. Occorre considerare però che la liofilizzazione in un volume può procedere in modo più complesso rispetto a quello presentato nella sezione introduttiva (vedi Figura 2), in cui si è messa in luce l'esistenza di un'interfaccia piana che separa lo strato essiccato da quello congelato e che si muove nel tempo verso il basso, rimanendo parallela alla superficie superiore. Infatti, quando il prodotto è anche riscaldato per irraggiamento dalle pareti della camera, come nel caso in questione, si osserva che la liofilizzazione procede non solamente dalla superficie superiore, ma anche da quelle laterali, con la formazione di un nucleo di ghiaccio la cui dimensione nel tempo progressivamente diminuisce¹³. La misura di temperatura potrebbe quindi essere fuorviante nel valutare la fine della fase di essiccamento primario, poiché la zona nella quale la termocoppia è posizionata potrebbe essere stata essiccata, ma potrebbe esserci ancora del ghiaccio all'interno del campione.

Nell'esperimento in esame la cosa è confermata anche dall'andamento del rapporto delle pressioni misurate dai sensori a termoconduttività e capacitivo (Figura 4, destra), che dopo 110 ore mostra sì un andamento decre-

scente, ma non ha ancora raggiunto il valore unitario che, come descritto in precedenza, consente di affermare che l'essiccamento primario è concluso.

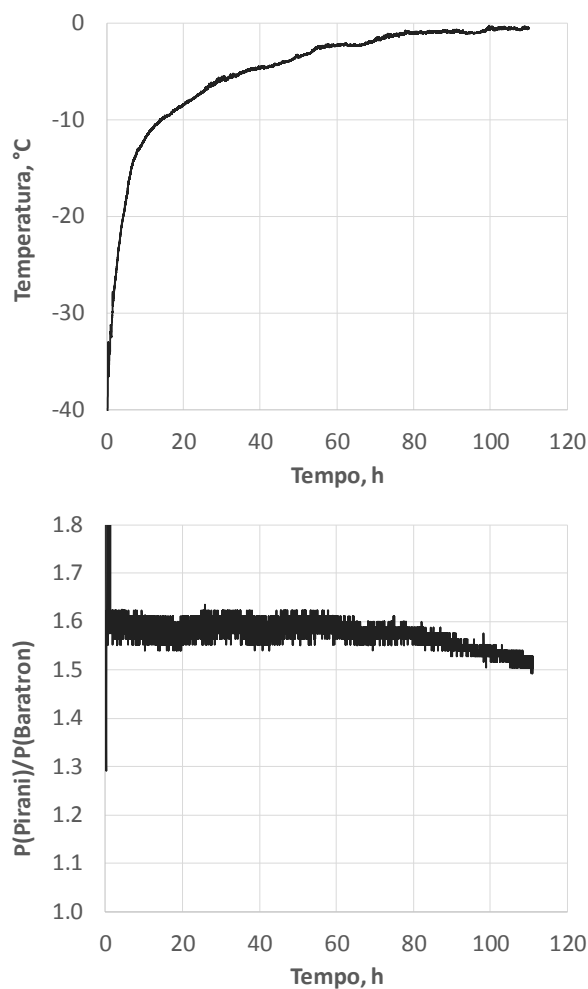


Figura 4. Valori di temperatura misurati tramite una termocoppia posta al fondo di un volume (campione 1) sottoposto a un processo di liofilizzazione (dopo allagamento simulato) (grafico sopra). Valori del rapporto tra la pressione misurata con un sensore capacitivo (tipo Baratron) e uno termoconduttivo (tipo Pirani) nel corso del processo in questione (grafico sotto)

Il campione estratto dalla camera di liofilizzazione dopo 110 ore dall'inizio dell'essiccamento mostrava infatti ancora una piccola quantità di ghiaccio nella parte centrale, ghiaccio che col tempo e la permanenza a temperatura ambiente si è sciolto e si è diffuso nel volume. La modesta quantità di ghiaccio residua nel prodotto non è stata infatti tale da compromettere le caratteristiche del prodotto al termine della liofilizzazione.

La Figura 5 mostra l'aspetto esteriore pre- e post-liofilizzazione nel campione in questione, evidenziando come la liofilizzazione abbia consentito di riportare il volume in condizioni prossime a quelle precedenti l'allagamento.



Figura 5. Effetto della liofilizzazione sull'aspetto esteriore di un libro (campione 1) sottoposto al processo dopo allagamento (simulato)

La Figura 6 mostra invece l'aspetto pre- e post-liofilizzazione di un prodotto particolare, ovvero dei campioni di carta patinata che, una volta trattati, hanno mostrato di mantenere inalterate le loro proprietà. Il caso relativo alla carta patinata necessita di ulteriori approfondimenti in quanto le patinature nel corso del tempo sono mutate nei costituenti principali. In questo caso però conforta che l'idratazione della patinatura, il successivo congelamento e il processo di liofilizzazione non abbiano comportato l'adesione delle pagine.

La migrazione dei colori delle cartelline colorate o delle coperte in cartone e/o tela colorata è ineliminabile, poiché avviene all'atto dell'evento.



Figura 6. Effetto della liofilizzazione sull'aspetto esteriore di un insieme di brochure patinate (campione 4) sottoposto al processo dopo allagamento (simulato)

Il congelamento e la successiva liofilizzazione mantengono l'effetto indesiderato nella forma raggiunta nel momento del danno, come illustrato in Figura 7.



Figura 7. Effetto della liofilizzazione sull'aspetto esteriore di una cartellina con carta stampata (campione 5) sottoposto al processo dopo allagamento (simulato)

La prova effettuata sui campioni di pergamena di varie epoche ha permesso, anche se solo in modo sommario e preliminare, di apprezzare i risultati dell'asciugatura considerando che i soggetti passavano da una condizione con un contenuto d'acqua (specifico per ogni campione) e un volume naturale che veniva stravolto dall'assorbimento d'acqua e dal successivo congelamento, con l'ordinamento dei cristalli di ghiaccio che determinavano un ulteriore aumento di volume. Anche il successivo posizionamento su piastre riscaldate, pur a temperature "contenute", può provocare nel campione una serie di stress. Bisogna precisare però che il contatto della per-

gamena con l'acqua non è sempre foriero di problemi: è il contatto prolungato con essa che provoca rigonfiamenti, gelificazione del collagene e, nei campioni antichi, probabile distacco delle fibre. La valutazione delle risultanze dopo la liofilizzazione, illustrate nella Tabella 1 e nella Figura 8, mette in evidenza il raggiungimento di un contenuto d'acqua spesso simile a prima della simulazione dell'allagamento. Lo studio effettuato con questa tipologia di materiale non è sicuramente esaustivo, ma consente comunque di evidenziare il grado di eventuale danno accessorio subito dai prodotti che hanno presenza più o meno estesa di parti membranacee. Tuttavia non si può non considerare che le deformazioni avvenute in campioni così piccoli sono irrilevanti, cosa non probabile in pergamene di maggiori dimensioni, o in pergamene costituenti la coperta di un volume/registro, spesso irrigidita dal piatto di cartone. Risulta quindi necessaria un'ulteriore sperimentazione su volumi con coperte in pergamena-pelle per controllare quanto un costituente di tale materiale possa modificarsi anche se incollato ai piatti di cartone, verificando le deformazioni conseguenti in un intero volume.

Conclusioni

Quanto illustrato in precedenza consente di formulare suggerimenti per la gestione di alcuni aspetti della fase di archiviazione di materiale archivistico/cartaceo e di gestione dell'emergenza derivante da allagamenti¹⁴. In particolare:

1. è necessario congelare il materiale cartaceo/archivistico il prima possibile, una volta che l'allagamento ha avuto luogo, per ridurre il tempo in cui l'acqua liquida è a contatto col materiale;
2. il materiale da congelare, se possibile, deve essere raggruppato in modo tale da non avere blocchi di spessore eccessivo (l'obiettivo potrebbe essere uno spessore di alcuni cm). Agire in questo modo consente sia di congelare più rapidamente, riducendo i danni derivanti dal contatto dell'acqua liquida, sia di velocizzare la fase di essiccamento. In quest'ottica si suggerisce di modificare le modalità di archiviazione, soprattutto nel caso di faldoni, così da avere il materiale archiviato in faldoni di spessore ridotto o, in subordine, nella fase di impacchettamento dividere con cautela (se possibile) i faldoni in sottounità di spessore minore;
3. il processo di liofilizzazione deve essere condotto a condizioni di temperatura e pressione accuratamente scelte, così da ridurre la durata (e quindi il costo del processo, considerando anche quello di stoccaggio del materiale congelato), senza però compromettere la qualità del prodotto;

Cam- pione	Materiale originale	Materiale al termine del processo di liofilizzazione
6		
7		
11		
12		
13		

Figura 8. Effetto della liofilizzazione sull'aspetto esterno di vari materiali sottoposti al processo dopo allagamento simulato (vedi Tabella 1)

4. il processo di liofilizzazione va condotto sino al completo allontanamento del ghiaccio. In caso contrario il materiale è in parte completamente essiccato e in parte contiene la medesima quantità di acqua che presenta ad allagamento avvenuto;
5. a valle del processo di liofilizzazione, dipendentemente dalle caratteristiche del materiale trattato, può essere necessario immagazzinare il materiale in un ambiente a umidità controllata per ripristinare il corretto contenuto di umidità nel materiale. La liofilizzazione consente infatti di preservare le caratteristiche qualitative del materiale, ma porta al completo allontanamento dell'acqua presente;
6. la liofilizzazione non può risolvere le problematiche dovute al contatto del materiale con l'acqua liquida: i danni irreversibili conseguenza del contatto con l'acqua liquida non possono, purtroppo, essere corretti (per questa ragione occorre procedere al congelamento del materiale il più rapidamente possibile). Inoltre, la liofilizzazione non consente di impedire la solvatazione dei pigmenti di eventuali capolettera e miniature, il distacco dell'oro in foglia e l'adesione di questi alla pagina precedente.

Occorre puntualizzare che l'obiettivo del processo di liofilizzazione è il contenimento del danno, peraltro già subito, e quindi questa via è utile in una scala di interventi che dilazioni i tempi di recupero dei beni danneggiati. In questo studio, inoltre, non si sono volute prendere in esame le eventuali necessità di restauro dei beni danneggiati, ma solo la fase relativa alla riconquista dei valori igrometrici normali, in modo rapido e come già affermato senza danni conseguenti ulteriori. È quindi necessaria una ulteriore sperimentazione che completi lo studio osservando, oltre le eventuali deformazioni dei beni, il mantenimento della flessibilità originale (precedente all'evento dannoso) dei nervi di cucitura, l'eventuale degrado dei costituenti le legature e la valutazione dei costi-benefici in rapporto con i metodi tradizionali di recupero.

Riferimenti bibliografici

1. JAMES M. FLINK, HENRIK HOYER, *The conservation of water damaged written documents by freeze drying*, «Nature», 234 (1971), p. 420.
2. JAMES M. FLINK, *Utilisation of freeze-drying to save water-damaged manuscripts*, «Vacuum», 22 (1972), p. 273.
3. GEORGE M. CUNHA, *An evaluation of recent developments for the mass drying of books*, in *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value*, ed. by John Williams, Washington, American Chemical Society, 1977, p. 95-104.
4. DAVID J. FISCHER, *Simulation of flood for preparing reproducible water damaged books and evaluation of traditional and new drying processes*, in *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value*, ed. by John Williams, Washington, American Chemical Society, 1977, p. 105-123.
5. PETER WATERS, *Procedures for salvage of water damaged library materials*, Washington, Library of Congress, 1983.
6. JANE E. SUGARMAN, TIMOTHY J. VITALE, *Observations on the drying of paper: five drying methods and the drying process*, «Journal of the American Institute of Conservation», 31 (1992), p. 175-197.
7. JOHN P. MCCLEARY, *Vacuum freeze-drying, a method used to salvage water-damaged archival and library materials: a RAMP study with guidelines*, in *General Information Programme and UNISIST*, Paris, Unesco, 1987.
8. BETTY WALSH, *Salvage operations for water damaged archival collections: A second glance*, «WAAC Newsletter», 19 (1997), p. 12-23.
9. *Linee guida per la prevenzione dei rischi e la reazione alle emergenze negli archivi*, a cura di Monica Calzolari e Cecilia Prospero, Roma, MIBACT – Direzione generale per gli archivi, 2014.
10. SOREN CARLSEN, *Effects of freeze-drying on paper*, in *Proceedings of 9th International Congress of LADA, Copenhagen, August 15-21, 1999*, København, The Royal Academy of Fine Arts – School of Conservation, 1999, p. 115-120.
11. ALAIN CARAPELLE, MARC HENRIST, FREDERIC RABECKI, *A study of vacuum freeze-drying of frozen wet papers*, «Drying Technology», 19 (2001), p. 1113-1124.
12. GEORG-WILHELM OETJEN, PETER HASELEY, *Freeze-Drying*, 2nd ed., Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
13. ELENA CRESPI, ANTONIO CAPOLONGO, DAVIDE FISSORE, ANTONELLO A. BARRESI, *Experimental investigation of the recovery of soaked paper using evaporative freeze drying*, «Drying Technology», 26 (2008), p. 349-356.
14. *Piano di conoscenza per la sicurezza di archivi e biblioteche*, a cura di Paola Mussini, Luciano Sassi, Milano, Soprintendenza archivistica e bibliografica della Lombardia, 2016.

Ringraziamenti

Si ringrazia il “Progetto formativo 500 Giovani per la Cultura, MiBACT” che ha reso possibile la partecipazione di Paola Mussini all’attività di ricerca presentata.

Daide Fissore*

Paola Mussini**

Luciano Sassi***

Antonello A. Barresi****

* Professore associato confermato (ING-IND/26); Politecnico di Torino - Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino; e-mail: davide.fissore@polito.it.

** Architetto; Politecnico di Torino - Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino; Soprintendenza archivistica e bibliografica della Lombardia, via Senato 10, 20121 Milano; e-mail: mussinipaola@gmail.com.

*** Conservatore restauratore beni archivistici e librari - libero professionista; via Roma 24, 26031 Isola Dovarese (Cremona); e-mail: scodex@alice.it.

**** Professore ordinario (ING-IND/24); Politecnico di Torino - Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino; e-mail: antonello.barresi@polito.it.