

Igor Kozjak

Hrvatski državni arhiv
Marulićev trg 21
Zagreb

SPAŠAVANJE ARHIVSKOGA GRADIVA NAKON KATASTROFA: NOVE MOGUĆNOSTI SREDIŠNJEG LABORATORIJA ZA KONZERVACIJU I RESTAURACIJU HRVATSKOG DRŽAVNOG ARHIVA

UDK 930.25:7.025.3/.4

Pregledni rad

Kroz povijest, dokumenti i knjige oštećivani su u brojnim katastrofama, među kojima su one što su rezultirale velikim količinama namočenog gradiva predmet posebnih istraživanja. Neovisno o tome je li do močenja došlo zbog poplave, pucanja vodovodnih cijevi, gašenja požara vodom ili prokišnjanja, voda je jedan od najvećih neprijatelja dokumenata i knjiga što se čuvaju u arhivima i knjižnicama diljem svijeta. Kao glavni problem u spašavanju ističe se brzina sušenja vodom namočene građe. U ovom radu iscrpnije su opisane posljedice djelovanja vode na knjige i dokumentaciju. Ujedno su opisane tehnike sušenja s naglaskom na liofilizaciju. Ova se metoda pretežito upotrebljava u prehrambenoj, medicinskoj i farmaceutskoj industriji, a u novije vrijeme svoje je posebno mjesto pronašla i u spašavanju vrijedne pisane baštine i postala je iznimno važna za konzerviranje pisanog gradiva. Ekonomičnost i učinkovitost procesa liofilizacije moguće je predvidjeti modelom sorpcije-sublimacije.

Ključne riječi: *Centar za spašavanje arhivskog gradiva HDA, Središnji laboratorij za konzervaciju i restauraciju (SLKR), sušenje, liofilizacija, model sorpcije-sublimacije*

Uvod

Suvremeni papir ima normalna higroskopska svojstva apsorpiranja vode. Papir upotrebljavan do sredine devetnaestog stoljeća ima puno veću sposobnost ap-

sorbiranja vode zahvaljujući procesu proizvodnje u kojem su se rabile velike količine vode pri njegovom dimenzioniranju. Na primjer, knjige iz tog vremena apsorbirat će čak i do 80% više vode od svoje težine. Zbog toga je važno poznavanje svih metoda sušenja mokrih ili vlažnih knjiga i dokumenata, te kriterija za odabir odgovarajuće metode u danim uvjetima.

Knjige natopljene vodom bubre, a listovi se boraju i međusobno slijepljuju. Osim fizičkog deformiranja knjige, moguća šteta nastala utjecajem vode je otapanje pigmenta i tinte kojom je knjiga pisana (ako je tinta topljiva u vodi) te razlivanje i otapanje vrijednih pečata u knjizi.

Nakon močenja, papir je vrlo osjetljiv na mikrobiološke infekcije. Iako se bakterije i spore gljivica nalaze i u samom materijalu korištenom pri izradi papira i knjiga, nalazimo ih i u zraku među česticama prašine.

Spore mikroorganizama, od kojih je najčešća plijesan, za svoju reprodukciju treba sljedeće uvjete: vlagu, određenu temperaturu te hranjivu podlogu. Dok su prva dva uvjeta (vlaga i temperatura) pogodna za njihovo razmnožavanje ostvarena u većini slučajeva, treći uvjet (hranjiva podloga) je presudan, jer gljivice koje nemaju klorofil za pretvorbu ugljikovog dioksida u ugljikohidrate, za svoj rast moraju potrebne ugljikohidrate uzimati izravno iz organskih tvari. Nažalost, puno se hranjive tvari nalazi u celulozi papira, proteinima kože i pergamene, te raznim ljepilima rabljenima u uvezu knjiga.¹

Pri temperaturi između 18° i 36°C, i relativnoj vlazi iznad 65%, velika je vjerojatnost da će se plijesan pojaviti na mokroj knjizi u roku 48-72 sata nakon izlaganja vodi. Plijesan izlučuje enzime s pomoću kojih razgrađuje, mijenja i slabi organske materijale, a obojene tvari koje nastaju kao produkt metabolizma plijesni stvaraju ireverzibilne mrlje na papiru, platnu i koži knjige.²

Da bi se spriječila mehaničke deformacije knjiga i samog papira, gubitak pisanog teksta te razvoj mikroorganizama, knjige se nakon močenja trebaju brzo i odgovarajuće obraditi.

Centar za spašavanje arhivskoga gradiva Hrvatskog državnog arhiva

U svrhu spašavanja oštećenih knjiga i dokumenata stradalih u poplavi u lipnju 2008. otvoren je Centar za spašavanje arhivskoga gradiva HDA u okviru Središnjeg laboratorija za konzervaciju i restauraciju (SLKR) koji se nalazi u Keresincu. Centar za spašavanje arhivskoga gradiva opremljen je s dvije velike komore za zamrzavanje, uređajem za sušenje kod povišene temperature i određene rela-

¹ Lindblom Patkus, B. *Emergency salvage of mold books and paper*. Technical Leaflet. Section 3. Leaflet 9 (1999), str. 165.

² Kent Kirk T., Jeffries T. W. *Roles for Microbial Enzymes in Pulp and Paper Processing*. ACS Symposium Series, Vol. 655. American Chemical Society, 1996. Chapter 1, str. 2-14.

tivne vlažnosti zraka, komorom za liofilizaciju, četiri restauratorska stola te radnom površinom za velike formate. Ova oprema omogućava brzo djelovanje u slučaju močenja knjiga ili dokumenata. Kako je vrijeme izloženosti vodi proporcionalno stupnju oštećenja, potrebno je u što kraćem vremenu obraditi građu na pravilan način, odnosno oštećene knjige i dokumente potrebno je brzo zamrznuti i na pravilan način osušiti. Da bi se saniranje oštećenih knjiga ili dokumenata ostvarilo u minimalnom vremenu potrebno je imati svu opremu na jednom mjestu.

Ubrzo nakon močenja, dokumenti i knjige zamrzavaju se i drže u zamrzivaču na otprilike -30°C ,³ čime se onemogućavaju bilo kakve fizičke, kemijske ili biološke promjene na njima.⁴ Gradivo se u komore za zamrzavanje stavlja u odgovarajućoj ambalaži kao što su drveni ili plastični plitki sandučići, a prethodno se mora omotati zaštitnom folijom. Tako zamrznuto gradivo može godinama čekati odgovarajuće uvjete i mogućnosti za restauriranje. Transport zamrznutih knjiga do mjesta sušenja nije potreban, što proces čini puno ekonomičnijim i efikasnijim, jer se time izbjegava mogućnost odmrzavanja knjiga tijekom transporta.

Jedna od metoda koja se rabi za sušenje zamrznutih knjiga u Centru za spašavanje arhivskog gradiva, je sušenje zamrzavanjem u vakuumu ili liofilizacija.



Slika 1. Prostorija za sušenje kod povišene temperature Centra za spašavanje arhivskoga gradiva HDA

³ Temperatura zamrzavanja prilagođava se tipu komore za zamrzavanje, a u našem slučaju gradivo se zamrzava na temperaturu od -7 do -10°C .

⁴ Ribkin-Puškadija T. *Konzervacija velike količine namočenih dokumenata i knjiga dubokim smrzavanjem*. Arhivski vjesnik, 21-22(1978-1979), str. 339-344.

Ukoliko dokumenti i knjige nisu potpuno mokri ili je riječ o manjoj količini mokroga gradiva, koristi se metoda umjetnog sušenja kod povišene temperature i određene relativne vlage zraka u posebnoj prostoriji opremljenoj uređajem Drysolair proizvođača Menerga (*slika 1*). Ventilacijski sustav spojen je s uređajem koji se nalazi u zatvorenoj prostoriji s policama. Uređaj funkcionira tako da usisni ventilacijski sustav uvlači mokri zrak i provodi ga preko isparivača do kompresora. Prolaskom kroz uređaj, vlaga iz zraka se kondenzira, a suhi zrak se na izlasku uvodi u prostoriju. Ovako osušeni zrak cirkulira preko vlažne građe i iz nje apsorbira vodu, pri čemu se relativna vlaga zraka održava na stalnoj razini što omogućava sušenje mokroga gradiva. U ovako opremljenoj prostoriji kapacitet polica je 57,6 d/m.

Tehnike sušenja gradiva

Postoji nekoliko tehnika sušenja mokrih knjiga i zapisa koje su tijekom prošlog desetljeća pomno istražene i usavršene. Odabir tehnike ovisi o izloženosti vodi, ozbiljnosti oštećenja na knjigama i pisanom materijalu, sastavu tog materijala, troškovima sušenja, kao i troškovima nastalim uslijed odabira neodgovarajuće tehnike.⁵

Sušenje na zraku

Sušenje na zraku je najstarija i najčešća metoda sušenja vlažnih knjiga ili dokumenata. S obzirom da nije potrebna nikakva posebna oprema, to je ujedno i najjeftinija metoda sušenja. Nedostaci ove tehnike su intenzivan rad velikog broja ljudi i velika radna površina, a obično rezultira većim brojem iskrivljenih knjiga ili dokumenata. Troškovi rehabilitacije sušenja na zraku su izuzetno visoki, jer se većina uvezane građe treba prevezati, dok naborani listovi zahtijevaju ravnjanje. Također nije neobično da se pri dugom sušenju na zraku razvije plijesan.

Sušenje kod povišene temperature

Sušenje kod povišene temperature prikladno je za sušenje većih količina knjiga i dokumenata. Sušenje obavlja uređaj za sušenje zraka koji se nalazi u sobi s policama na koje se stavljaju knjige ili dokumenti. Način rada uređaja za sušenje kod povišene temperature pobliže je opisan u poglavlju o Centru za spašavanje arhivskoga gradiva Hrvatskog državnog arhiva.

Sušenje odvlaživanjem

Metoda odvlaživanja primjenjuje se u slučaju kad su knjige i dokumenti manje oštećeni vodom, ali nije sigurna za tinte i pigmente topljive u vodi. Kod ove tehnike kontroliraju se temperatura i vlažnost, s obzirom na svojstva materi-

⁵ Buchanan S. *Emergency salvage of wet books and records*. Technical Leaflet. Section 3. Leaflet 7(2007), str. 157.

jala. Prednost ove metode sušenja je u tome, što se knjige i dokumenti mogu sušiti na mjestu skladištenja, dakle ne zahtjeva prijevoz do zamrzivača ili komore za liofilizaciju, što ujedno smanjuje i cijenu troškova. Odvlaživanje je posebno efikasno u kombinaciji s drugim metodama sušenja ili za stabiliziranje prostora oštećenih poplavom.

Sušenje u zamrzivaču

Veliki broj knjiga i dokumenata, koji su vlažni ili umjereno mokri, moguće je uspješno osušiti u samoodledivom *blast freezeru*⁶. Mokre knjige i dokumenti trebaju se što prije smjestiti u zamrzivač, a temperatura u zamrzivaču ne smije biti niža od -23°C. Knjige će se osušiti s minimalnom deformacijom ako su prethodno učvršćene akrilnim pločama. Mali broj kožnih i pergamentskih uveza može biti uspješno osušen na ovaj način, a posebno treba obratiti pažnja na papire s premazom, jer kod njih može doći do sljepljivanja. Ova metoda sušenja je vrlo dugotrajna, jer zahtijeva dugi vremenski period (nekoliko mjeseci) sušenja.

Kriogeno⁷ sušenje ili sušenje pri vrlo niskim temperaturama

Metoda *kriogenog* sušenja podrazumijeva zamrzavanje na iznimno niskim temperaturama kao naprednu alternativu sušenju u zamrzivaču, s puno aktivnijim pristupom. Rabi se primarno za vrlo rijetke knjige uvezane u kožu ili pergamenu i zbirke rijetkih rukopisa. Ukoliko se pravilno koristi, *kriogeno* sušenje nikada ne deformira knjige i sigurno je za sušenje tinta i pigmenta topljivih u vodi. Ova je metoda najskuplja zbog individualnog rukovanja svakim pojedinim predmetom.

Sušenje u vakuumu

Ovom tehnikom mogu se sušiti knjige i dokumenti koji su znatnije mokri. Oni se, zamrznuti ili mokri, stave u vakuum komoru u koju se uvodi toplina i materijal se suši na oko 0°C. Kako knjige i dokumenti ostaju mokri prilikom sušenja, to najčešće dovodi do mehaničkih deformacija i rezultira sljepljivanjem listova. Ova metoda se rabi kao zamjena za sušenje na zraku ukoliko je u pitanju veći broj mokrih knjiga i dokumenata koji nemaju neku povijesnu vrijednost. Zbog oštećenja koja nastaju na knjigama rastu i troškovi naknadne restauracije.

Sušenje zamrzavanjem u vakuumu ili liofilizacija

Liofilizacija je metoda koja, ako se pravilno koristi, rezultira minimalnim oštećenjima na gradivu. Ta se metoda upotrebljava za sušenje manjih količina knjiga i dokumenata pisanih ili tiskanih na papiru s premazom te tintama topljivim u vodi, jer kod liofilizacije nema mokre faze, već se kristali leda izravno sublimiraju. Metoda liofilizacije je detaljnije objašnjena u nastavku rada.

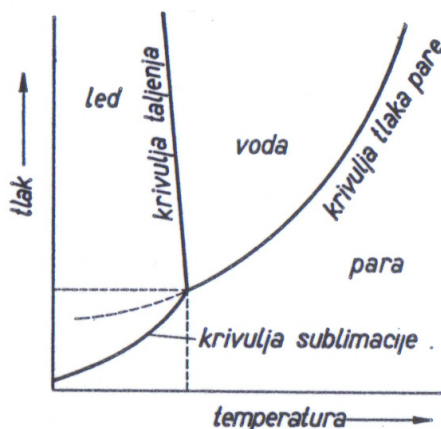
⁶ *Blast freezer* – zamrzivač u kojem cirkulira vrlo hladan zrak i sposoban je vrlo brzo sniziti temperaturu na niske vrijednosti. Također se još naziva i "shock freezer". Najčešće se koristi u prehrambenoj industriji, a rjeđe u sušenju knjiga ili dokumenata.

⁷ Kriogeno – od engl. *cryogenic*, što znači onaj koji se odnosi na iznimno niske temperature.

Liofilizacija

Liofilizacija je proces dehidracije koji se rabi za očuvanje materijala sklonih truljenju. Zasniva se na izravnoj sublimaciji i desorpciji, tako da se materijal najprije zamrzne (ili se već nalazi u zamrznutom stanju), a okolni tlak snizi, pa se postupno povisuje temperatura tako da se zamrznuta voda u materijalu izravno sublimira iz krute faze u plinovitu.

Proces sublimacije ovisi najviše o odnosu temperature i tlaka prema kinetičkoj energiji vode. Na primjer, ako zagrijavamo posudu s vodom pri atmosferskom tlaku, povećanjem temperature povećava se i kinetička energija molekula vode te one postupno prelaze u plinovito agregatno stanje. Potpuno isparavanje događa se pri 100°C te tlaku od 101 325 Pa. Međutim, ako se tlak smanji na otprilike 70 000 Pa, temperatura na kojoj dolazi do potpunog isparavanja smanjuje se na otprilike 90°C. Voda u krutom stanju ponaša se slično kao voda u tekućem stanju, osim što se temperatura na kojoj je kinetička energija molekula u krutom stanju dovoljna za prelazak u plinovito nalazi na suprotnoj strani skale termometra (točka zamrzavanja i niže).



Slika 2. Fazni dijagram vode. Trojna točka vode: ovisno o tlaku i temperaturi prikazuje direktni prijelaz iz krutog stanja u plinovito, krutog u tekuće te tekućeg u plinovito i obrnuto.

Stupnjevi liofilizacije

Liofilizacija se provodi u liofilizatorima (*slika 3*), a sam proces se sastoji od tri stadija:⁸

- zamrzavanje (ako materijal već prethodno nije zamrznut)
- primarno sušenje
- sekundarno sušenje.



Slika 3. Komora za liofilizaciju LIO 8000 kojom je opremljen Centar za spašavanje arhivskoga gradiva HDA. Dimenzije komore su: 730 x 220 x 775 mm.

Zamrzavanje

Najučinkovitiji način zamrzavanja, ujedno i najprihvatljiviji od strane konzervatora za stabilizaciju vodom močenih knjiga i dokumenata, je brzo zamrzavanje na temperaturu od oko -30°C. Brzo zamrzavanje je u ovom slučaju jako važno, jer se na taj način stvaraju mali kristali leda koji ne oštećuju papir, dok se sporim zamrzavanjem stvaraju oštri, veliki kristali koji dodatno oštećuju celulozna vlakna u papiru. Zamrzavanje je najkritičniji stadij u cijelom procesu liofilizacije, jer se lošom izvedbom može još više uništiti materijal koji se zamrzava.

⁸ McCleary J. M. *Vacuum freeze-drying, a method used to salvage water-damaged archival and library materials: A Ramp Study With Guilerines*. General Information Programme and UNISIST. Paris: Unesco, 1987.

Primarno sušenje

Tijekom primarnog sušenja, tlak se spušta do samo nekoliko milibara (u našem slučaju 2 milibara), a temperatura se lagano podiže tako da voda sublimira, prelazi izravno iz krute faze u plinovitu. U prvom stadiju sušenja čak oko 95% nevezane vode sublimira se iz materijala. Proces je prilično spor,⁹ jer bi prenatim povišenjem temperature moglo doći do promjene strukture materijala koji se suši.

Sekundarno sušenje

U sekundarnom stupnju sušenja dolazi do otklanjanja vezane vode iz materijala, budući da je sav led ispario u primarnom stadiju sušenja. U ovoj fazi temperatura se podiže iznad 0°C da bi se prekinule bilo kakve fizikalno-kemijske interakcije koje su se stvorile između molekula vode i materijala. Vrlo je važno podesiti vrijeme sekundarnog sušenja tako da u knjigama ili dokumentima koje sušimo ostane minimalno 30% vode. Ako postotak vode padne ispod 30% papir se nepovratno presušuje i postaje krut i krhak.

Nakon sekundarnog sušenja, tlak se polako izjednačuje s atmosferskim i materijal se može izvaditi iz komore. Osušeni materijal može se rehidrirati puno lakše i brže zbog nastalih mikrošupljina uslijed otapanja kristala leda.¹⁰

Liofilizacija igra vrlo važnu ulogu u proizvodnji različitih proizvoda koji bi inače bili podložni bakterijskoj razgradnji u prisutnosti relativno malih količina vlage. Ono daje najbolju kvalitetu suhog proizvoda, ali je i najskuplji oblik sušenja zbog duljine trajanja procesa, niske temperature kondenzatora i upotrebe vakuuma. Zbog skupoće procesa rabe se modeli za predviđanje trajanja sušenja, na temelju kojih se utvrđuje ekonomičnost procesa. Ova se metoda sušenja koristi za gradivo čija velika vrijednost opravdava cijenu koštanja.

Model optimizacije vremena sušenja

U nastavku rada slijedi primjer modela sorpcije-sublimacije¹¹ (*Liapis & Marchello, 1983*) koji se koristi kako bi se odredila operativna pravila koja bi uvelike skratila vrijeme sušenja. Vrijedi pravilo da je operativna strategija koja daje rezultat s najkraćim vremenom uklanjanja nevezane vode, također strategija koja daje i najkraće ukupno vrijeme sušenja uzorka. Ukupno vrijeme sušenja uzorka sastoji se od uklanjanja nevezane vode (zamrznute) i vezane vode u sa-

⁹ Ovisno o volumenu sušenog materijala može trajati od nekoliko dana do par tjedana.

¹⁰ Cise M. D. *Freeze-drying cycle design: Effects of Process Physics*. AIChE Journal. Summer National Meeting, Cleveland (1982), Paper 22d.

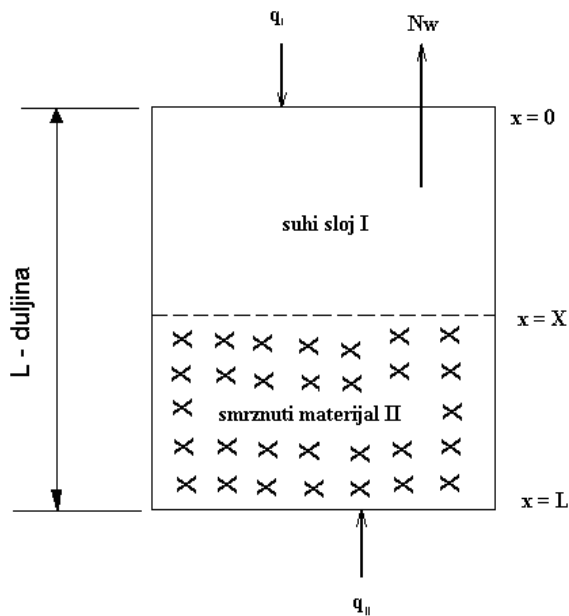
¹¹ Millman M. J., Liapis A. I., Marchello J. M. *An analysis of the lyophilization process using a sorption sublimation model and various operational policies*. AIChE Journal. Vol. 31, No. 10 (1985).

mom uzorku. Ovo pravilo određuje konstantni tlak komore na njegovim najmanjim vrijednostima. Toplina se prenosi do gornje površine uzorka radijacijom ili zračenjem, a do donje površine uzorka kondukcijom ili vođenjem, dok su grijače ploče namještene na različite temperature radi održavanja lakšeg prijenosa topline u fazi uklanjanja nevezane vode. Naime, rezultati pokazuju da je najmanje 80% topline upotrijebljene u fazi uklanjanja nevezane vode preneseno kroz zamrznuti dio uzorka.

Na samom početku procesa liofilizacije, kad je uzorak u potpunosti zamrznut, sušenje se odvija vrlo brzo, jer nema otpora prijenosu topline između suhog i zamrznutog sloja. Kad s površinskog dijela ispari voda (vodena para) dolazi do stvaranja suhog sloja u uzorku, a samim time pojavljuje se i granica između dviju faza (suhog i zamrznuto), što uzrokuje povećanje otpora prijenosu topline. Suhi sloj djeluje kao jaki izolator topline, ali uglavnom pruža manji otpor prijenosu mase pri nižim tlakovima. Oba otpora su dakle funkcije tlaka, što pokazuje da je tlak glavna kontrolna varijabla u komori.

Važno je naglasiti da je ostatak od 10-30% vode u uzorku fizički apsorbiran kao vezana voda. Iako vezana voda čini mali udio od ukupne vode u uzorku, i ona utječe na ukupno vrijeme sušenja.

Na *slici 4.* prikazan je jednodimenzionalni sustav razmotren u modelu sorpcije-sublimacije. Izvor topline, kao što su grijače ploče ili infracrvena lampa, postavljen je iznad uzorka debljine L i daje toplinski tok q_I . Baza uzorka ($x = L$) može primiti toplinu radijacijom ili preko tankog sloja između svoje površine i izvora topline (kondukcija), dajući pri tome toplinski tok q_{II} . Uzorak se sastoji od zamrznutog dijela i suhog poroznog dijela. Granica između suhog i zamrznutog dijela naziva se sublimacijska međupovršina. Na sublimacijskoj međupovršini se sublimacija odvija kao rezultat provođenja topline iz suhog (q_I) u zamrznuti sloj (q_{II}).



Slika 4. Shematski prikaz uzorka tijekom liofilizacije.

Pretpostavke za razvoj matematičkog modela su sljedeće:¹²

1. jednodimenzionalni toplinski i maseni tok okomiti na međupovršinu transformacije
2. sublimacija se pojavljuje na međupovršini na udaljenosti x , paralelnoj površini uzorka
3. debljina međupovršine je zanemarivo mala
4. vodena para prolazi kroz suhi sloj
5. na međupovršini, koncentracija vodene pare je u ravnoteži s ledom
6. suhi porozni skelet je u toplinskoj ravnoteži s difundirajućim medijem
7. zamrznuti sloj je homogen i izotropan uz zanemarive količine otopljenog zraka.

Energetske i masene ravnoteže u suhom (I) i zamrznutom (II) sloju su:

¹² Millman M. J., Liapis A. I., Marchello J. M. *An analysis of the lyophilization process using a sorption sublimation model and various operational policies*. AIChE Journal. Vol. 31, No. 10 (1985).

$$\frac{T_I}{t} = \alpha_{le} \frac{2T_I}{x^2} - \frac{N_t C_{pg}}{I_e C_{ple}} \frac{T_I}{x} - \frac{H}{I_e C_{ple}} \frac{C}{t} \quad 0 \leq x \leq X \quad (1)$$

$$\frac{T_{II}}{t} = \alpha_{II} \frac{2T_{II}}{x^2} \quad X \leq x \leq L \quad (2)$$

T_I - temperatura suhog sloja

T_{II} - temperatura zamrznutog sloja

t - vrijeme

α_{le} - efektivna vrijednost koeficijenta prijelaza topline u suhom sloju

α_{II} - koeficijent prijelaza topline u zamrznutom sloju

x - prostorna koordinata

N_t - ukupni protok

C_{pg} - toplinski kapacitet plina

C_{ple} - efektivna vrijednost toplinskog kapaciteta plina u suhom sloju

ρ_I - gustoća suhog sloja

ρ_{le} - efektivna vrijednost gustoće suhog sloja

ΔH_v - entalpija isparavanja vezane vode

C - masena frakcija vezane vode u suhom sloju

U suhom sloju pod efektivnim parametrima podrazumijevaju se fizička svojstva i plinovite i krute faze. Početni i rubni uvjeti su:

$$T_I = T_{II} = T_X = T^0(x) \quad \text{za } t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (3)$$

$$q_I = k_{le} \frac{T_I}{x} \quad \text{za } x = 0, t > 0 \quad (4)$$

$$q_I = F(T_{UP}^4 - T_{I,0}) \quad (5)$$

T^0 - temperatura u nultom vremenu procesa

q_I - prijelaz energije u suhom sloju

k_{le} - efektivna vrijednost koeficijenta prijenosa topline suhog sloja

- Stefan-Boltzmanova konstanta

F - Helmholtzova slobodna energija

T_{UP} - temperatura gornje ploče

Radijacijski prijenos topline na gornju suhu površinu:

$$k_{II} \frac{T_{II}}{x} - k_{le} \frac{T_I}{x} - V (C_{pII} T_{II} - C_{pI} T_I) - N_{\omega} C_{pg} T_X - H_S N \quad \text{za } x = X, 0 < t \leq t_{x=L} \quad (6)$$

$$T_I - T_X - T_{II} \quad \text{za } x = X, t > 0 \quad (7)$$

$$k_{II} \frac{T_{II}}{x} \quad \text{za } x = L, t > 0 \quad (8)$$

k_{II} - koeficijent prijenosa topline zamrznutog sloja

V - brzina prijenosa topline na međufaznoj površini

N_{ω} - maseni tok vodene pare

Samo za radijaciju:

$$F(T_{LP}^4 - T_{II,L}^4) \quad (9)$$

F - gustoća smrznutog sloja

T_{LP} - temperatura donje ploče

T_{II} - temperatura zamrznutog sloja

Za tanki film između zamrznutog materijala i donje ploče:

$$k_f (T_{LP} - T_{II,P}) \quad (10)$$

Vrijednosti za termičku konduktivnost, k_f mogu biti procijenjene, a prilagođene su na niske tlakove koji se koriste tijekom procesa liofilizacije.

Jednadžbe kontinuiteta za suhi sloj su:

$$\frac{1}{R} \frac{P}{t} - \frac{1}{M} \frac{N}{x} - \frac{I}{M} \frac{C}{t} \quad (11)$$

$$\frac{C}{t} - K_g (C^* - C) \quad (12)$$

R - opća plinska konstanta

P_{ω} - parcijalni tlak vodene pare

$M_{\omega e}$ - molekulska masa vodene pare

Pri čemu je C^* masena frakcija apsorbirane vode u krutom stanju, ujedno u lokalnoj ravnoteži s parcijalnim tlakom vodene pare.

Izraz za tok N_w dan je prema "dusty gas" modelu:¹³

$$N = \frac{M}{RT_I} k_1 \frac{P}{x} - k_2 P \frac{P}{x} \quad (13)$$

k_1, k_2 - koeficijenti difuzije porozne faze

Početni i rubni uvjeti:

$$P = P_0 \text{ za } x = 0 \quad (14)$$

$$P = P^0 \text{ za } t = 0, 0 \leq x \leq X \quad (15)$$

$$P = f(Tx) \text{ za } x = X, 0 < t \leq t_{x=L} \quad (16)$$

$$C = C^0 \text{ za } t \leq 0, 0 < x < X \quad (17)$$

P_0 - tlak vodene pare u komori za liofilizaciju

Bilanca mase na razdjelnoj (međufaznoj) površini koja definira brzinu razdjelne fronte (međufaze):

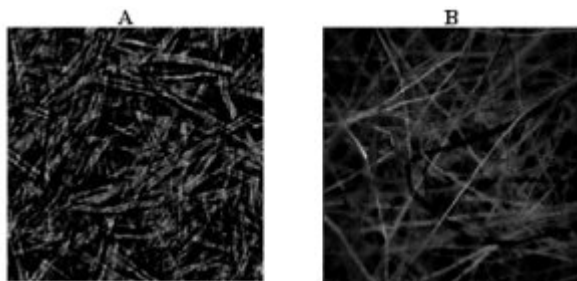
$$V \frac{dX}{dt} = \frac{N}{II} - \frac{N}{I} \quad (18)$$

Gornje jednadžbe predstavljaju jednodimenzionalni model sorpcija-sublimacija. Rješenje gornjeg sustava jednadžbi daje profil koncentracije apsorbirane vode po debljini uzorka, odnosno saznanje o temperaturama i profilu vezane vode u uzorku tijekom liofilizacije. Ovo je iznimno važno za predviđanje operacijskih pravila koja mogu skratiti ne samo vrijeme sušenja već i uništavanje uzorka. Jednadžbe se mogu riješiti numeričkim postupkom konačnih diferencija.¹⁴

U realnom slučaju imamo trodimenzionalnu vlaknastu strukturu papira (slika 5). Model koji se odnosi na sušenje materijala u realnim uvjetima, proširuje model s mnogo novih parametara te komplicira izračunavanje vremena sušenja do znatno složenih razmjera.

¹³ Model koji opisuje prijenos plina kroz porozni materijal.

¹⁴ Liapis A. I. A *Theoretical study of the feedback control of a freeze-dryer by computer simulation*, Proc. 13th Symp. Working party on routine calculations and use of computers in chem, Hbviz-Hungary (1980), paper 22.



Slika 5. Trodimenzionalni prikaz strukture papira.

Zaključak

U ovom radu naglasak je na liofilizaciji kao značajnom postupku spašavanja arhivskoga gradiva. Kod katastrofa uzrokovanih vodom, na mokrim knjigama i dokumentima dolazi do mehaničke deformacije papira i korica te pojave mikroorganizama koji dodatno uništavaju gradivo. Kako bi se to izbjeglo, arhivsko gradivo se mora brzo zamrznuti te na prethodno opisan način postupno sušiti pod određenim uvjetima.

Važno je naglasiti da je Centar za spašavanje arhivskog gradiva HDA jedini takav centar u Hrvatskoj. Centar je opremljen za brzo spašavanje mokre i vlažne građe. U prvom redu, zamrzavanjem mokrih knjiga i dokumenata trenutno se zaustavlja razvoj plijesni i razgradnja papira i gradivo je konzervirano do trenutka restauracije. Zamrznute knjige suše se u komori za liofilizaciju, a nakon restauriranja na gradivu nema vidljivih tragova katastrofe. Centar je također opremljen prostorijom za sušenje povišenom temperaturom u kojoj je moguće osušiti velike količine mokrog gradiva u kratkom roku. Centar za spašavanje arhivskoga gradiva HDA bitno je unaprijedio zaštitu pisane baštine u slučaju katastrofa i zato je od velikog značaja ne samo za Hrvatsku, već i za susjedne zemlje u regiji.

U ovom empirijskom matematičkom modelu prikazanom u radu, moguće je odrediti vrijeme potrebno za sušenje knjiga različitih debljina i na temelju toga odrediti je li sušenje isplativo ili nije. Sâm model kao konačno rješenje daje brzinu sušenja zamrznutog materijala. Brzina je obrnuto proporcionalna vremenu iz čega se može zaključiti, da što je veća brzina prijelaza iz zamrznutog u suho to je vrijeme sušenja kraće. U realnom smislu ovaj model primjenjiv je za jednostavnije sustave. Papir svojom građom čini rješavanje ovog modela iznimno složenim zbog upotrebe diferencijalnih jednadžbi za sustav s trodimenzionalnim uređenjem. Valja naglasiti da bez obzira na rješavanje modela možemo zaključiti da optimiranjem radnih uvjeta samog procesa možemo znatno utjecati na troškove sušenja.

Literatura

Lindblom Patkus B. *Emergency salvage of mold books and paper*. Technical Leaflet. Section 3. Leaflet 9 (1999), str. 164-172.

Kent Kirk T., Jeffries T. W. *Roles for Microbial Enzymes in Pulp and Paper Processing*. *ACS Symposium Series*, Vol. 655. American Chemical Society, 1996. Chapter 1, str. 2-14.

Ribkin-Puškadija T. Konzervacija velike količine namočenih dokumenata i knjiga dubokim smrzavanjem. *Arhivski vjesnik*, 21-22 (1978-1979), str. 339-344.

Buchanan S. *Emergency salvage of wet books and records*. Technical Leaflet. Section 3. Leaflet 7 (2007), str. 154-160.

McCleary J. M. *Vaccum freeze-drying, a method used to salvage water-damaged archival and library materials: A Ramp Study With Guilerines*. General Information Programme and UNISIST. Paris: Unesco, 1987.

Cise M. D. *Freeze-drying cycle design: Effects of Process Physics*. AIChE Journal. Summer National Meeting, Cleveland (1982), Paper 22d.

Millman M. J., Liapis A. I., Marchello J. M. *An analysis of the lyophilization process using a sorption-sublimation model and various operational policies*. AIChE Journal. Vol. 31, No. 10 (1985)

Liapis A. I. *A Theoretical study of the feedback control of a freeze-dryer by computer simulation*, Proc. 13th Symp. Working party on routine calculations and use of computers in chem, Hbviz-Hungary (1980), paper 22.

Summary

SALVAGE OF ARCHIVAL MATERIALS AFTER DISASTERS NEW POSSIBILITIES OF THE CENTRAL LABORATORY FOR CONSERVATION AND RESTORATION OF THE CROATIAN STATE ARCHIVES

Throughout history, various books and documents have been damaged in numerous disasters including those that resulted in large amounts of soaked materials which have been subjects of many studies. Regardless of the potential causes of soaking, such as flood, burst water pipes, fire extinction or rain leakage, water is one of the greatest hazards for books and documents which are kept in archives and libraries throughout the world. Soaking of documents and books causes their physical deformation, dissolving of pigments and ink, smearing of seals and growth of microorganisms that degrade the organic material and create irreversi-

ble stains on written heritage. Central Laboratory for Conservation and Restoration of the Croatian State Archives uses specific techniques for prevention of these damages. Some of the specific methods used for drying soaked documents and books are: air drying, high temperature drying, dehumidification, freezer drying, cryogenic drying, vacuum thermal drying and vacuum freeze drying (lyophilization). The main problem in the process of salvaging materials is the speed at which soaked materials dry. This paper comprehensively deals with the consequences of the influence of water on books and documents, and also describes aforesaid drying techniques with special emphasis on lyophilization. The latter method is predominantly used in food, medicine and pharmaceutical industries; however, in recent times, it has also become purposeful in saving valuable written heritage and exceptionally important in conservation of written materials. The method is based on the technique of the freeze drying process in which no liquid phase occurs. Economy and efficiency of the process of lyophilization depends mainly on the time of drying that may be anticipated through the use of a sorption-sublimation model. The model hypothetically presents the mathematical possibilities of calculating the drying time of one-dimensional structures.

Key words: *Center for Salvaging Archival Materials, Central Laboratory for Conservation and Restoration of Archives, drying, lyophilization, sorption-sublimation model*