

Teoria uscării prin congelare și aplicații practice la conservarea obiectelor din lemn saturate cu apă

Andrea Madarász

Introducere

Uscarea este riscul major pentru obiectele de patrimoniu de natură organică care provin dintr-un mediu umed, pentru că pot suferi deformări ireversibile. Vestigiile arheologice sunt cele mai expuse acestui pericol. Uscarea este întotdeauna elementul cel mai critic al conservării acestora, uscarea la aer liber poate induce deformări sau colaps chiar dacă este condusă cu maximă atenție.

Prezentul studiu oferă o imagine de ansamblu asupra liofilizării, a uscării prin congelare, pe de o parte prin prisma literaturii de specialitate internaționale, pe de altă parte prezentând experiența personală a autoarei, dobândită în cadrul lucrării de diplomă¹ care abordează conservarea prin liofilizare a trei obiecte arheologice din lemn, saturate cu apă, impregnate cu trehaloză.

Liofilizarea (criodesicarea) este utilizarea concomitentă a congelării și a uscării. Procesul constă în eliminarea prin sublimare a conținutului de apă din materialul supus uscării. Acesta este cel mai delicat procedeu de uscare dintre cele utilizate în prezent, deoarece reduce efectul forțelor capilare în timpul evaporării apei. Principiul liofilizării a fost cunoscut încă din secolul al XIX-lea, iar primul aparat de liofilizare a apărut în 1906. În 1911 a început utilizarea procedurii pentru conservarea materialelor biologice, ceea ce a evoluat la scară industrială în timpul celui de-al Doilea Război Mondial prin uscarea plasmei sanguine. De atunci, utilizarea sa s-a răspândit rapid în fabricile de producere a serurilor și a vaccinurilor și, de la mijlocul anilor 1950, în străinătate a fost folosit în sectorul conservării alimentelor. În Ungaria, Elemér Almási și János Beke, împreună cu colegii lor, în anul 1966 au introdus liofilizarea pentru uscarea la scară industrială a soluției de cafea.

Cu toate că în multe țări liofilizarea a fost utilizată în practica de restaurare de o jumătate de secol, în Ungaria au existat puține încercări în acest domeniu. Literatura de

specialitate disponibilă pe această temă prezintă încercările de optimizare a procedurilor, de reducere a timpului de uscare și a costurilor, de evitare a oricărui colaps structural și de introducere de noi materiale de consolidare.

Degradarea materialelor lemnoase datorită apei

Materialul lemnos, în totalitatea lui, este un țesut structural și de transport format din diferite tipuri de celule², constituit din elementele structurale ale peretelui celulelor vegetale moarte.

Principalele componente ale acestuia sunt celuloza, hemiceluloza și lignina. Celuloza reprezintă 40-55% din materialul lemnos, fibrele constituite din lanțuri de celuloză formând structura solidă a pereților celulari, a masei lemnoase. Lignina este inserată între macromoleculele lungi, neramificate de celuloză și umple spațiile interfibrilare ale scheletului de celuloză, crescând astfel rezistența la compresiune și densitatea lemnului. Celuloza este o poliglucidă constituită din unități de β -D-glucoză, care reprezintă o sursă preferată de nutriție pentru microorganisme și insecte.

Rezistența lemnului la solicitările factorilor de mediu este determinată de densitatea (de masă sau masa specifică)³ și de conținutul de umiditate al acestuia. Acești parametri determină adâncimea până la care pot penetra în lemn compușii care degradează, respectiv microorganismele, și măsura în care aceștia se pot apropia de constituenții chimici ai lemnului. Lemnul este higroscopic, interacționează cu umiditatea mediului înconjurător, absorbind și eliberând umiditate până când ajunge la un echilibru cu acesta. Pereții celulari pot absorbi apă până la punctul de saturație – apă legată structural – și astfel se umflă. Un lemn nedeteriorat poate avea un conținut de apă legată de aproximativ 30%, în timp ce în cazul lemnului deteriorat acest conținut poate depăși 60%.⁴ Saturația fibrelor reprezintă cantitatea maximă de apă care poate fi absorbită de pereții celulelor la o umiditate relativă de 100%; apa absorbită peste acest nivel – numită

1 Madarász 2015. Conservarea și restaurarea obiectelor abordate în lucrarea de diplomă a fost realizată în perioada 2013-2015, în cadrul programului de formare Restaurarea Obiectelor Decorative al Universității Maghiare de Artă, specializarea lemn-mobilier. Îndrumător dr. Morgós András, consultanți Márta Kissné Bendefy și Katalin Orosz DLA, cu participarea restauratorului lemn Balázs József; autoarea își exprimă recunoștința pentru contribuția acestora.

2 Molnár – Peszlen – Paukó 2007.

3 Conținutul de material uscat din volumul în cauză.

4 În funcție de specia lemnului. Conținutul procentual este raportat la masa lemnului complet uscat.

și apă liberă - este stocată în cavitățile celulelor. Conținutul maxim de apă al materialului lemnos este suma dintre cantitatea de saturație a apei legate din fibre și conținutul de apă liberă, când pereții celulari și cavitățile celulare ale lemnului sunt saturate cu apă, și acesta nu mai poate acumula cantități suplimentare de apă.⁵ Pentru lemnul sănătos, această valoare este cuprinsă între 180 și 200%, în funcție de specie.⁶ Dacă conținutul de apă al materialului lemnos depășește 200%, înseamnă că acesta a început să se descompună, deci poate fi considerat deteriorat. Probele de lemn arheologic saturate cu apă pot avea un conținut de apă de până la 1000%, ceea ce indică o stare de degradare severă.

Lemnul deteriorat de apă are un aspect similar cu lemnul sănătos, dar proprietățile sale fizice diferă semnificativ de cele ale lemnului nedegradat. Datorită degradării parțiale sau totale a celulozei, materialul își pierde rezistența (la rupere), devine friabil și spongios, elimină apă la apăsare și reacționează sensibil la orice acțiune mecanică mai semnificativă.

În mod obișnuit, atunci când materialul lemnos deteriorat este scos din mediul umed și începe uscarea, apa lichidă se evaporă prin capilare. În aceste condiții, datorită tensiunii superficiale foarte mari a apei, moleculele de apă care se evaporă apropie semnificativ părțile degradate, „mobile” ale celulelor, și între ele se formează legături secundare. Drept urmare, structura celulară se prăbușește.

Uscarea duce deci la colaps structural, ceea ce cauzează fisuri, deformări și distorsiuni ireversibile. Lemnul uscat este mai slab decât lemnul sănătos, este neelastic și fragil. Degradarea obiectelor din lemn trecute prin colaps este definitivă, ireversibilă, pentru că între legăturile formate nu mai poate pătrunde nici molecula mică a apei.

Teoria și etapele liofilizării

Liofilizarea este un procedeu de uscare bazat pe sublimarea apei înghețate (solide). Sublimarea este un proces endoterm (care absoarbe căldură), în care apa trece direct din stare solidă în stare de vapori. Etapele liofilizării sunt congelarea și uscarea, în unele cazuri, uscarea suplimentară. Întregul proces are loc în incinta vidată a instalației de uscare (cameră de lucru), dar congelarea poate avea loc și în afara incintei, în congelatoare (*fig. 1*).

Prima etapă a procedurii este congelarea, în urma căreia conținutul de umiditate al obiectului este înghețat (etapa A-B). Apoi, în incinta vidată presiunea este redusă sub limita punctului triplu al apei (H), adică P_H scade sub 6,11 mbar (611Pa), iar prin aceasta este inițiată faza B-C. Uscarea prin sublimare (etapa C-D) începe atunci când, datorită creșterii temperaturii și a vidului, cristalele de gheață se volatilizează, iar vaporii se deplasează prin material, ajungând la condensator unde condensează și îngheață (*fig. 2*).

Viteza de volatilizare (sublimare) a apei este determinată de presiunea de vid. Această etapă a procesului previne creșterea concentrației de vapori (de apă) în jurul obiectului, ceea ce ar încetini procesul de uscare și ar crește riscul de colaps în interiorul obiectului. Eliminarea apei începe de la suprafața obiectului și continuă treptat spre interior. De la inițierea procesului până la uscarea completă există o stare intermediară în care suprafața obiectului este uscată (zona uscată), dar interiorul conține încă un miez înghețat. Joncțiunea dintre aceste două zone este frontul de sublimare (interfața gaz-solid), care se modifică continuu în funcție de viteza de uscare (*fig. 3*).

Căldura ajunge la miezul înghețat prin zona de suprafață deja uscată, prin urmare, conductivitatea termică este afectată în mod semnificativ de conductivitatea termică a materialului uscat, care este redusă în cazul lemnului. Sub acțiunea căldurii pornește difuzia vaporilor de la nivelul frontul de sublimare, prin zona uscată până la suprafață, și de acolo până la condensator. Dacă datorită structurii zonei uscate sau a umidității ridicate din jurul obiectului difuzia vaporilor este limitată sau nu este posibilă, atunci presiunea din obiect, în zona deasupra interfeței gaz-solid va crește, provocând o creștere a temperaturii. Acest proces duce la topirea nedorită a miezului înghețat, apoi la colaps.

În cazul obiectelor cu o stare de conservare precară, liofilizarea este precedată de impregnarea materialului lemnos cu un consolidant. Pe parcursul congelării o parte din materialul de conservare fixat în structura lemnului îngheață la punctul eutectic al soluției utilizate. Punctul eutectic este temperatura caracteristică la care un amestec din două sau mai multe substanțe îngheață la o compoziție dată.⁷

Încălzirea poate fi realizată prin contact, când obiectul este în contact direct cu sursa de căldură (cum ar fi tava pe care este așezat), prin radiație sau prin microunde. Cea mai intensă pierdere de greutate, adică eliminare de apă, are loc la începutul liofilizării. În acest caz, sublimarea este atât de intensă încât în cazul liofilizării unor artefacte consolidate cu PEG 2000, personalul Muzeului Național Danez a observat o diferență de -10 °C între temperatura din interiorul artefactului și temperatura din incinta vidată. În momentul în care încetează pierderea semnificativă de greutate, pentru a crește eficiența uscării, temperatura din interiorul obiectului trebuie să ajungă la o temperatură apropiată de punctul de topire, adică de punctul eutectic al amestecului consolidant-apă, dar să nu depășească această temperatură pentru că atunci amestecul consolidant-gheață s-ar topi, ceea ce ar induce colapsul și ar distruge obiectul.

5 Morgós 2007. pp. 317-417.

6 Conținutul procentual este raportat la masa lemnului anhidru.

7 https://ro.termwiki.com/RO/eutectic_point (11.02.2022).

Relația dintre degradarea materialului lemnos, consolidant și liofilizare

Avantajul liofilizării constă în faptul că pe parcursul procesului de uscare apa trece din stare solidă (gheață) în stare gazoasă, astfel încât nu are loc evaporare (trecere din stare lichidă în stare gazoasă), ceea ce ar duce la colaps. În cazul lemnului grav deteriorat, există un risc ridicat de prăbușire a structurii în timpul uscării, din acest motiv material lemnos deteriorat trebuie tratat înainte de liofilizare. Dacă lemnul este foarte deteriorat se recomandă impregnarea cavităților și a pereților celulari cu un consolidant, adică „înlocuirea” apei din obiect cu ajutorul presiunii osmotice și a efectului de difuzie. După eliminarea apei, consolidantul introdus se solidifică sau polimerizează în cavitățile și pereții celulelor întărind structura celulară deteriorată, și păstrând prin aceasta forma obiectului.

În scopul alegerii materialului de consolidare cu proprietăți fizice și chimice corespunzătoare trebuie cunoscut gradul de degradare al materialului lemnos. Acesta se determină prin compararea parametrilor fizici, chimici și biologici ai materialului, folosind analiza vizuală macroscopică, microscopică și, uneori, electromicroscopică.

Densitatea și conținutul de apă sunt parametrii cei mai frecvent testați datorită ușurinței cu care se realizează determinările. Pentru determinarea densității lemnului de stejar, Christensen a stabilit categoriile de bază pentru lemnul degradat și saturat cu apă. El a distins trei clase de deteriorare (A; B; C) în funcție de gravitatea deteriorării diferitelor straturi ale obiectului. Pentru a face această determinare, el a străpuns obiectul cu un ac și a stabilit existența, respectiv dimensiunea miezului mai mult sau mai puțin deteriorat.

O metodă simplă utilizată frecvent pentru a testa conținutul de apă al materialului lemnos este compararea greutateii obiectului saturat cu apă cu greutatea obiectului uscat, fără conținut de apă. Procedeu constă în uscarea lemnului saturat cu apă la 103 °C, până la o greutate constantă. Diferența dintre greutatea înainte de uscare și greutatea după uscare este utilizată pentru a calcula cantitatea de apă eliminată, exprimată ca procent din greutatea absolută uscată: $[(\text{greutatea umedă} - \text{greutatea uscată}) / \text{greutatea uscată}] \times 100$.⁸

Dacă se impun analize suplimentare, mai aprofundate sau nedistructive, studiul lui P. Jensen și Gregory prezintă modele matematice bazate pe mase și volume pentru determinarea porozității, a conținutului de apă, a densității probei (greutate specifică) și a densității materialului peretelui celular.⁹

Pe lângă stabilitatea fizică și chimică generală, consolidantul trebuie să fie, de asemenea, adecvat pentru procesele de liofilizare. Desigur, trebuie să fie solubil în apă pentru a permite sublimarea. Ca un fel de crioprotector, trebuie să prevină dilatarea apei în timpul congelării și

daunele aferente, deoarece apa în sine formează cristale mari de gheață atunci când îngheață lent și cristale mici atunci când îngheață rapid, care induc crăparea pereților celulari în stare de conservare precară.

În timpul liofilizării, apa îngheață împreună cu materialul de impregnare, ceea ce înseamnă că cantitatea consolidantului influențează evoluția punctului eutectic al amestecului. Influență poate avea și biocidul adăugat uneori în soluție pentru a împiedica înmulțirea microorganismelor.¹⁰ Prin urmare, înainte de congelare este necesar să se determine punctul eutectic al soluției de impregnare utilizat pentru consolidare, în scopul obținerii unei congelări complete și pentru creșterea eficienței uscării. Determinarea temperaturii eutectice este posibilă atât pe cale teoretică, cât și experimentală. Un studiu detaliat al procedurii a fost publicat de Schnell și P. Jensen.¹¹

Materialul de impregnare cel mai utilizat pentru conservarea materialului lemnos saturat cu apă

Consolidantul utilizat în mod uzual în liofilizare este o substanță sintetică solubilă în apă, polietilenglicolul (PEG) ($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$). PEG-ul este disponibil la mase moleculare diferite; PEG-urile cu o greutate moleculară medie cuprinsă între 200-600 sunt lichide, cele între 1000-1500 sunt lichide vâscoase, iar cele între 3000-6000 au o consistență solidă. PEG-urile cu greutate moleculară mică sunt potrivite pentru umplerea pereților celulari și pentru consolidarea lemnului mai puțin degradat, în timp ce PEG-urile cu greutate moleculară mare umplu cavitățile celulare ale lemnului moderat sau foarte degradat și nu pot penetra peretele celular. În cazul materialului lemnos care conține atât zone moderat deteriorate cât și zone foarte degradate, PEG-ul cu greutate moleculară mică nu este suficient pentru tratament pentru că nu poate umple cavitățile mai mari, în timp ce PEG-ul cu greutate moleculară mare nu poate pătrunde în peretele celular, astfel încât în ambele cazuri se produc daune în timpul uscării. În practică, obiectele arheologice sunt adesea impregnate cu două soluții, conținând PEG cu greutate moleculară diferită, folosind așa-zisa metodă în două trepte.¹² Cunoscând gradul de degradare al materialului lemnos, masa moleculară a impregnantului este astfel aleasă încât după ce PEG înlocuiește apa, pereții celulari și cavitățile celulare ale lemnului să rămână în stare umflată, iar pe parcursul eliminării apei să susțină structura celulară precară.¹³

Practica liofilizării

Procesul de liofilizare este monitorizat digital pe toată durata sa. Echipamentul măsoară greutatea artefactului

8 Morgós 2007. pp. 337-338.

9 P. Jensen – Gregory 2006. pp. 552-558.

10 Adăugarea biocidului este necesară pentru că în lipsa acestuia pot porni procese nedorite de fermentare în soluție, ceea ce afectează efectul de consolidare al materialului utilizat pentru impregnare.

11 Schnell – P. Jensen 2007. pp. 50-58.

12 Hoffmann 2013.

13 Morgós 2001. pp. 43-48.

tratată, iar senzorii amplasabili în interiorul obiectului furnizează date despre temperatura internă și conținutul de apă/densitate.

Se recomandă ca obiectul să fie readus la forma inițială înainte de amplasarea sa în incinta vidată, astfel în cursul uscării va ajunge la forma sa finală. Modificările ulterioare de formă în cazul obiectelor conservate cu PEG se pot realiza doar prin încălzire, respectiv umidificare.¹⁴

Muzeul Național Danez utilizează liofilizarea de mai bine de o jumătate de secol, aplicându-l de la obiecte mărunte de uz până la epave de câțiva metri lungime. Liofilizarea se aplică pe lângă lemn și pentru alte artefacte de natură organică. Ca material de impregnare se utilizează în principal soluția apoasă PEG 2000, care are un punct de topire de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ și îngheață complet la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Această temperatură garantează că întregul obiect este complet înghețat. În practică, echipamentul de liofilizare a fost până acum răcit la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru întreaga perioadă de uscare, care a durat între 12 și 60 de săptămâni, în funcție de dimensiunea obiectului. Procedeu a fost modificat într-o oarecare măsură după ce s-a observat că – în urma absorbției de căldură caracteristică sublimării – în interiorul obiectelor impregnate cu PEG 2000 și supuse liofilizării s-au măsurat temperaturi chiar cu $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ diferite față de temperatura incintei vidate. Artefactele din piele, textile și frânghii sunt liofilizate împreună cu soluția de impregnare, iar la sfârșitul procesului de uscare stratul gros de PEG uscat este îndepărtat de pe obiect. Acest procedeu simplu a scurtat procesul de uscare cu 80%, reducându-l chiar la două săptămâni.¹⁵ Pentru artefactele din lemn de dimensiuni mai mici, temperatura camerei vidate a fost ridicată peste punctul eutectic al soluției de impregnare, adică peste temperatura care provoacă colapsul. Scăderea de temperatură indusă de sublimare răcește obiectul suficient de mult, astfel temperatura obiectului nu depășește nici în acest caz temperatura critică. Gradul de creștere a temperaturii rezultă din diferența dintre temperatura obiectului și temperatura de colaps. Prin creșterea temperaturii în incinta vidată, sublimarea poate fi accelerată, accelerând astfel uscarea cu 40-80%.¹⁶

Obiectul poate fi considerat uscat atunci când începe să scadă greutatea sa în greutate, respectiv când temperatura din interiorul obiectului atinge temperatura incintei vidate, iar rezistența electrică care indică conținutul de umiditate atinge valoarea minimă. Atunci obiectul poate fi scos din camera de lucru și pot începe intervențiile ulterioare de restaurare.

Conservarea cu glucide a obiectelor din lemn saturate cu apă

Conservarea cu glucide, așa zisa metodă Powell, denumită după cel care a brevetat metoda, a început să se aplice la scară industrială pentru tratamentul obiectelor din lemn începând cu 1904. Utilizarea glucidelor în domeniul conservării patrimoniului a început în anii 1970, fiind introdusă de specialiști italieni.¹⁷ În Ungaria, András Morgós a fost primul care a testat metoda pe lemn saturat cu apă, folosind zahăr alimentară, apoi, împreună cu doamna McQuirk Lucia Glattfelder, a aplicat acest procedeu la consolidarea unor obiecte din lemn găsite într-o fântână medievală.¹⁸ În ultimii 30 de ani, pe lângă utilizarea glucidelor naturale, este din ce în ce mai răspândită utilizarea altor glucide și a alcoolilor glucidici, precum lactitolul sau trehaloza. Aceste materiale, care înainte erau foarte scumpe, sunt acum produse industriale și, prin urmare, mai ieftine. Avantajul acestora este că sunt ușor de procurat, au un preț comparabil cu cel al PEG-urilor, sunt ecologice și ușor de utilizat.

Dezvoltarea conservării cu trehaloză, care stă la baza prezentului studiu, i se atribuie lui András Morgós și colegilor săi cercetători Setsuo Imazu și Koji Ito.¹⁹

Trehaloza

Trehaloza este o glucidă constituită din două unități de α -D-glucoză unite prin legătură glicozidică de tip α , α -1,1. În natură a fost identificat în organisme inferioare, artropode, ciuperci și la unele plante din deșert. Proprietatea sa caracteristică este capacitatea de a reține apa, astfel poate completa conținutul de umiditate al membranelor celulare. La scară industrială se obține din amidon. Sub acțiunea enzimei trehalaza se descompune în glucoză. La temperatura camerei este un solid alb, fin cristalin, inodor și insipid. Se cunosc două forme de cristalizare, o formă anhidră ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) și una cu două molecule de apă de cristalizare ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).²⁰

O proprietate avantajoasă în conservarea lemnului arheologic saturat cu apă este aceea că, datorită dimensiunii sale moleculare mici (similară cu cea a PEG 400), pătrunde rapid și profund în peretele celular și cristalizează rapid în și la suprafața acestuia sub formă de dihidrat, asigurând astfel un proces rapid de conservare și uscare.

Trehaloza este foarte solubilă în apă²¹, respectiv se dizolvă ușor, utilizarea ei este reversibilă. Are un punct de topire ridicat, concentrația sa maximă la $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiind de 41%. Nici trehaloza, nici soluția sa apoasă nu sunt toxice

14 Hoffman 2013. p. 111.

15 J. B. Jensen 2018. pp. 315-324.

16 J. B. Jensen 2018. pp. 315-324.

17 Franguelli – Loda 1970. pp. 35-45.

18 Morgós – McQuirk-Glattfelder – Gondár 1987. pp. 313-319; McQuirk-Glattfelder 1991. pp. 15-17.

19 Morgós – Imazu – Ito 2008. pp. 1074-1081.

20 Masa moleculară a anhidritului este $342,3\text{ g/mol}$, punctul de topire $203\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dihidratul are o masă moleculară de $378,3\text{ g/mol}$ și un punct de topire de $97\text{ }^{\circ}\text{C}$.

21 Se mai dizolvă în etanol, este insolubil în benzină și dietileter.

sau dăunătoare pentru mediu, dihidratul este foarte rezistent în stare cristalină, atât la temperaturi ridicate cât și la medii acide. Cantitatea de umiditate atmosferică absorbită de trehaloză la 20 °C este redusă până la umiditatea relativă (UR) de 95%, apoi, la UR peste 95%, higroscopicitatea sa crește brusc.

Impregnarea cu trehaloză a obiectelor din lemn saturate cu apă

Impregnarea cu trehaloză se realizează - ca și în cazul celorlalte procedee cu glucide - în mai multe etape, prin creșterea treptată a concentrației soluției pentru a se evita deshidratarea osmotică.²² În cazul lemnului foarte deteriorat, concentrația inițială recomandată este de 20% (concentrație procentuală de masă), la 20 °C (temperatura camerei), care se mărește la 30% și apoi la 41% la fiecare cinci zile. Aceasta este concentrația maximă de trehaloză la 20 °C. Ulterior, creșterea concentrației soluției se face concomitent cu creșterea temperaturii, tot din cinci în cinci zile. Procedul continuă la 50 °C într-o soluție de 58% și se termină la 70 °C într-o soluție de 72%. Pentru lemnul ușor deteriorat, soluțiile de 41% și 58% pot fi suficiente, în timp ce pentru lemnul foarte deteriorat este necesară utilizarea soluției de trehaloză de 72%.

La prepararea soluției, atunci când se calculează concentrația soluției, trebuie să se țină seama de cele două molecule de apă legate, adică calculul trebuie făcut raportat la dihidrat (*tabel 1*).

Concentrația în apă a trehalozei anhidre (%)	Cantitatea cântărită de trehaloză dihidrat (g)	Cantitatea de apă din trehaloza dihidrat (g)	Cantitatea de apă care trebuie adăugată la trehaloza dihidrat (g)
4	4,420	0,420	95,580
5	5,525	0,525	94,475
15	16,575	1,575	83,425
10	11,050	1,050	88,950
20	22,100	2,100	77,900
30	33,150	3,150	66,850
40	44,000	4,200	55,800
41	45,305	4,305	54,695
58	64,000	5,800	36,200
72	79,560	7,560	20,440

Tabelul 1. Calcule pentru soluțiile de trehaloză dihidrat

Procesul de uscare

Ulterior impregnării în mai multe etape, uscarea are loc în două faze:

1. răcirea: în timpul căreia se cristalizează trehaloza dihidrat
2. uscarea propriu-zisă: uscare în aer liber prin evaporarea apei sau uscare prin congelare, cu eliminarea apei prin sublimare.

Răcirea

La 70 °C, concentrația finală a soluției de impregnare este de 72%. Atunci când obiectul este scos din soluția caldă de impregnare, în urmă scăderii temperaturii, soluția din obiect devine suprasaturată, iar procesul de cristalizare începe instantaneu. La temperatura camerei, solubilitatea trehalozei este de numai 41%, cantitatea de substanță rezultată din diferența de concentrație de 31% cristalizează deoarece nu poate rămâne în soluție din cauza suprasaturării. În momentul cristalizării, fiecare moleculă de trehaloză leagă două molecule de apă, adică se transformă în trehaloză dihidrat cristalină, ceea ce induce eliminarea apei din sistem și poate fi interpretată ca o uscare. Cristalele formate consolidează parțial pereții celulari și protejează lemnul tratat împotriva prăbușirii înainte de uscarea propriu-zisă. Este important ca cristalele formate să fie de dimensiuni foarte mici, astfel încât să nu deterioreze structura fragilizată a lemnului.

În practică, odată ce impregnarea este completă, obiectul este scos din soluția de 70 °C, apoi este depozitat la o temperatură de aproximativ 5 °C – de exemplu, într-un frigider –, unde are loc cristalizarea. Chiar și în acest stadiu, obiectul devine solid și uscat la atingere, conținutul de apă fiind detectabil doar la apăsare. Nu este necesar să se îndepărteze excesul de sirop de trehaloză rămas pe suprafața obiectului după scoatere din soluție; după uscare completă, acesta poate fi șters prin umezire ușoară.

Uscarea propriu-zisă

Obiectul solidificat la 5 °C trebuie uscat în continuare în aer liber, sub un curent de aer continuu, până când ajunge la o greutate constantă. În timpul procesului, apa reziduală se evaporă din obiect paralel cu formarea de cristale suplimentare. Acest proces continuă atâta timp cât există apă liberă în obiect. În cazul liofilizării, apa este eliminată din lemn prin sublimare.

²² Procedura este prezentată pe baza rezultatelor obținute de Morgós și colaboratorii.

Impregnarea cu trehaloză a trei obiecte din lemn saturate cu apă și liofilizarea acestora

Obiectele – un vas, un pieptene și o lingură – au fost găsite în timpul săpăturilor de la Muzeul de Istorie din Budapesta, în momente și locuri diferite (foto 1-3).²³

Vasul (ulciorul) a fost, probabil, realizat printr-o tehnică mixtă. Forma s-a dat prin strunjire grosieră, pe baza și toarta obiectului se observă semne care sugerează acest lucru, iar materialul în exces din jurul toartei a fost îndepărtat prin cioplire. Toarta a fost găurită în formă de con în două direcții. Un vas medieval foarte asemănător, provenit dintr-o săpătură din Freiburg, aparținând grupului de așa-numite cupe ornamentale „Scheuer” din sudul Germaniei, a fost cunoscut în contextul unei intervenții de restaurare.²⁴ Vasul de băut care a servit drept analogie a fost confecționat din lemn de tisa, cu o grosime medie a peretelui de 4 mm.

Forma pieptenului a fost realizată dintr-o bucată de lemn de aproximativ 5 mm grosime, iar dinții au fost formați prin cioplire/tăiere din două direcții. Dovada acestui lucru poate fi observată la baza dinților pieptenului. Lingura a fost cioplită la forma corespunzătoare folosind o singură bucată de material.

Artefactele au fost conservate după 7-14 ani de la excavare, între timp au fost păstrate în apă în depozitul instituției. Inițial, în apă s-a adăugat dezinfectant (fără documentație), dar acest lucru nu s-a mai făcut pe măsură ce au trecut anii.

23 Vas strunjit din lemn (ulcior), număr de inventar: K/18. Înălțime: 86 mm, grosimea peretelui: 3-5 mm, diametru maxim: 120 mm, înălțimea gâtului: 26 mm, înălțimea toartei: 34 mm, grosimea toartei: 18 mm, diametrul buzei: 71 mm. Vasul a fost descoperit în 31 iulie 2000, pe un lot din strada Kapucinus nr. 16, Budapesta, sectorul 1 (parcarea cadastrală 14296, secțiunea B/1), în timpul săpăturilor arheologice preventive ale Departamentului Medieval al Muzeului de Istorie din Budapesta, desfășurate între 12 iulie și 18 august 2000. Săpăturile au scos la iveală rămășițele unor clădiri medievale (datând din secolele XIV-XV), gropi de gunoi și haznale. Vestigiile cele mai semnificative, printre acestea și vasul strunjit, provin dintr-o hazna.

Pieptene, fără număr de inventar. Lățime: 65 mm, lungime: 79 mm, grosime maximă: 5 mm, grosime minimă: 1 mm, lățimea dinților: 1 mm, lungimea dinților: 29 mm și 26 mm. A fost descoperit în 30 august 2004 (camera 18, obiect 51), cu ocazia cercetării arheologice din cupola Băii Rudas și din încăperile învecinate, începută în mai 2004, "din zona de captare a apei unui izvor, amenajată în perioada medievală și abandonată în perioada stăpânirii otomane". Obiectul trebuie să fi ajuns în pământ în 1571 sau 1572, în timpul construcției băilor, când captarea izvorului a fost complet umplută cu moloz și crengi. Locul era o zonă permanent umedă, deoarece izvorul producea apă în mod constant.

Lingura, număr de inventar K/465. Lungime: 206 mm, lățime maximă: 64 mm, grosimea vârfului lingurii: 4 mm, lungimea mânerului: 94 mm, lățimea mânerului: 8 mm, grosimea mânerului: 6-8 mm, a fost găsită în octombrie 2007, în timpul săpăturilor de pe strada Kacsá nr. 15-23, sectorul II, în timpul demolării unei fântâni turcești (obiectivul 84/1). La excavarea puțului a apărut și apa freatică. Prezența permanentă a apelor subterane a asigurat conservarea lingurii. Pe baza informațiilor furnizate de Dr. Katalin Éder, arheolog, Muzeul de Istorie, Budapesta.

24 Vasul de băut avea o valoare atât de mare încât era menționat în mod expres în contracte sau testamente. Hoffmann, 1993.

Starea obiectelor înainte de conservare

În momentul în care a fost ales ca subiect al lucrării de diplomă, vasul prezenta o stare perfect integră. În orificiul toartei erau depuneri de nămol, pe suprafața lui se observau depuneri de tip carbonat, iar în interior depuneri negre. După o lună, la momentul preluării, pe vas apăruse deja o fisură longitudinală. Datorită deteriorării rapide a stării de conservare și a manevrelor din timpul investigațiilor, s-au desprins mai multe fragmente din buza vasului.

Unii dinți ai pieptenului lipseau parțial sau complet, la baza dinților erau mici cantități de depuneri cu conținut de nămol.

Pe peretele recipientului în care s-a păstrat lingura erau vizibile cantități semnificative de cristale de săruri precipitate, iar în apa recipientului și pe suprafața obiectului erau vizibile mucozități albicioase. Întreaga suprafață a lingurii era acoperită de pete negre. Aceste fenomene au fost observate doar în cazul acestui obiect.

Pe durata de 6 minute a fotografierii, realizată la aer, la 26,5 °C, pe lingură și vas s-au observat fisuri vizibile datorate contracției fibrelor, care s-au reînchis după ce obiectele au fost reintroduse în apă.

Scopul intervenției de conservare a fost consolidarea artefactelor, păstrându-le în același timp dimensiunile. Se dorea ca obiectele să devină depozitabile la aer, stabile din punct de vedere chimic și fizic, să poată fi cercetate și expuse în siguranță, respectiv să redobândească aspectul și proprietățile optice ale lemnului nedegradat: să aibă caracteristici similare în ceea ce privește culoarea, luciul și tactilitatea.

Uscarea lor s-a realizat prin liofilizare, în cazul vasului vidul nu a fost aplicat pe toată durata procesului de uscare. Starea de conservare a obiectelor a impus impregnarea prealabilă cu un consolidant, utilizându-se trehaloza prezentată anterior.²⁵

Analize și tratamente preliminare

Intervenția a fost precedată de investigații ale materialelor. Datorită dimensiunilor mici și a stării precare de conservare a obiectelor, s-a renunțat la prelevarea de probe în scopul determinării speciei lemnoase; s-a încercat stabilirea speciei prin evaluare vizuală: s-a constatat că toate cele trei obiecte sunt realizate din lemn de rășinoase (Angiosperme), cu o textură omogenă.

De asemenea, determinarea directă a conținutului maxim de apă nu a fost posibilă din cauza dimensiunii și sensibilității artefactelor. Din rezultatele privind conținutul maxim de apă al unor probe de lemn arheologic de pin și stejar, saturate cu apă, de consistență similară, spongi-oasă, solicitate de la muzeu în scop experimental, în cazul cărora prin metoda uscării (compararea greutateii materialului saturat cu apă și a greutateii după uscare la greutate

25 Utilizarea trehalozei a fost recomandată de András Morgós, coordonatorul lucrării de diplomă.

constantă) s-au măsurat 1300% pentru pin și 1283,33% pentru stejar, s-a concluzionat că obiectele au un conținut de apă similar.

Pregătirea artefactelor pentru impregnare a presupus îndepărtarea uşoarelor depuneri de nămol, în principal din gaura toartei vasului și dintre dinții pieptenului. Depunerile de carbonat de pe toarta vasului și depunerile de culoare închisă din interiorul acestuia au fost îndepărtate mecanic.²⁶

Având în vedere condițiile de depozitare ale artefactelor, s-a suspectat prezența unor microorganisme dăunătoare în apa de depozitare a acestora, respectiv pe suprafața și în interiorul lor, și s-a efectuat un test microbiologic. S-au prelevat două probe de pe fiecare obiect, una de la suprafață, folosind tampoane sterile din bumbac introduse într-un recipient sigilat, celălalt din apa de depozitare, colectată într-o eprubetă sterilă, sigilată; probele au fost păstrate astfel până la transferul pe mediul de cultură.²⁷ Analiza a evidențiat prezența unor ciuperci și bacterii (tabel 2) și, prin urmare, s-a efectuat dezinfectia. Obiectele au fost introduse într-o soluție apoasă de dezinfectant Kemobiohid DP3 0,025%, care a fost schimbată când soluția a devenit opalescentă.²⁸

apoi, timp de 10 zile, până la impregnare, au fost imersate în apă distilată.

Impregnarea

Premergător impregnării, s-au determinat cantitățile necesare pentru dozarea trehalozei dihidrat în scopul atingerii concentrațiilor necesare, raportat la un volum total de 5000 ml de soluție utilizată pentru imersarea obiectele (nu a fost luat în considerare concentratul de Kemobiohid DP3 adăugat pentru a ajunge la 0,02% biocid în soluție).

Etapa 1: pentru impregnarea cu o soluție de 20% g/g, timp de 5 zile, la 20 °C, la 4000 ml de apă s-au adăugat 1105 g de trehaloză dihidrat + 1,25 g de Kemobiohid DP3.

Etapa 2: pentru impregnarea cu o soluție de 30% g/g, timp de 5 zile, la 20 °C, la 3342,5 ml de apă trebuie adăugate 1657,5 g de trehaloză dihidrat. Preparare: s-au adăugat 552,5 g de trehaloză dihidrat la soluția de 20% g/g.

Etapa 3: pentru impregnarea cu o soluție de 41% g/g, timp de 5 zile, la 20 °C (41% g/g reprezintă concentrația maximă la 20 °C), la 2734,75 ml apă trebuie adăugate 2265,25 g de trehaloză dihidrat. Preparare: s-au adăugat

Locul prelevării	Vas	Pieptene	Lingură	Material experimental
Suprafață	bacterii <i>Trichoderma</i> sp.	fungi germinate bacterii	<i>Cladosporium</i> sp. <i>Cladophialophora</i> sp. <i>Acremonium</i> sp.	bacterii <i>Trichoderma</i> sp.
Soluție	bacterii și fungi lipsă	bacterii <i>Trichoderma</i> sp.	bacterii și fungi lipsă	mucegaiuri diverse

Tabelul 2. Rezultatul analizei microbiologice

Sărurile solubile ale unor metale (Fe, Cu, Ca) pot afecta eficiența impregnării, astfel, pentru legarea acestora, obiectele au fost introduse într-o soluție apoasă de EDTA-2Na (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic)²⁹, cu o concentrație de 1%, ajustată la pH 9 cu ajutorul hidroxidului de sodiu (NaOH). În jurul vasului și a fragmentelor dislocate din acesta, soluția a devenit aproape instantaneu maronie³⁰, motiv pentru care acestea au fost îndepărtate și tratate într-o baie separată. În jurul pieptenului și al lingurii nu s-a observat o astfel de reacție. Obiectele au fost ținute în soluție timp de 5 zile,

607,75 g de trehaloză dihidrat la soluția de 30% g/g.

Etapa 4: pentru impregnarea cu o soluție de 58% g/g, timp de 5 zile, la 50 °C, la 1800 ml de apă trebuie adăugate 3200 g de trehaloză dihidrat. Preparare: s-au adăugat 934,75 g de trehaloză dihidrat la soluția de 41% g/g.

Etapa 5: pentru impregnarea cu o soluție de 72% g/g, timp de 5 zile, la 70 °C, la 1022 ml de apă trebuie adăugate 3978 g de trehaloză dihidrat. Preparare: s-au adăugat 778 g de trehaloză dihidrat la soluția de 58% g/g.

Toate calculele fiind făcute raportat la 5000 ml de soluție, nivelul inițial al soluției de 20% a fost marcat pe peretele recipientului și a fost folosit ca reper pentru volum. Dacă a fost necesar, s-a evaporat sau s-a adăugat o cantitate de apă până ce nivelul lichidului a ajuns la semn, pentru a asigura concentrația corespunzătoare.

Înainte de impregnare, între dinții pieptenului, pentru separarea acestora, au fost așezate paralel plăcuțe subțiri din polietilenă, cu scopul de a reduce astfel riscul de deformare sau deteriorare. Pentru ca pieptenele să poată fi

26 Materialul necunoscut, de culoare închisă, a fost depozitat într-un recipient în scopul unor eventuale analize suplimentare pentru determinarea conținutului vasului.

27 Probele au fost cultivate și evaluate de Dr. Judit Zala, șef de departament la Centrul Național de Epidemiologie Budapesta, în 2014.

28 Morgós – Strigazzi – Preuss 1993. pp. 463-485.

29 Denumiri comerciale: Selecton B2, Complexon, Titriplex.

30 Soluția s-a brunificat și în jurul probelor de lemn experimentale, dar nu în aceeași măsură ca și în cazul vasului.

deplasat împreună cu separatoarele, acesta a fost așezat într-un suport metalic (foto 4).

Impregnarea a fost efectuată într-un termostat cu volum mare, urmând cantitățile și în etapele specificate mai sus. La început (concentrație de 20%), s-a observat o creștere microbiologică la suprafața soluției, care a dispărut odată cu adăugarea biocidului Kemobio DP3. Monitorizarea continuă a masei obiectelor pe toată durata procesului a indicat eficiența impregnării. După 43 de zile de la imersare masa obiectelor s-a stabilizat, crescând cu 20-25% față de masa inițială.

Teste de liofilizare realizate pe probe de lemn arheologic

Echipamentul pentru liofilizarea artefactelor - liofilizatorul Epsilon 2-6D LSCplus³¹ – ne-a fost pus la dispoziție de către Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH și S-Biotech Ltd. pentru un timp de 124 de zile (foto 5).

Având în vedere caracterul inovativ al procedurii, liofilizarea obiectelor a fost precedată de o serie de teste. Scopul primelor experimente a fost determinarea punctului eutectic al soluției de trehaloză cu concentrația maximă de 72%.

Acest lucru a fost realizat cu ajutorul aparatului de măsură al instalației, așa-numitul senzor LyoRx (foto 6). Instrumentul amplasat în probă este capabil să măsoare simultan rezistența electrică și temperatura materialului în zona dintre cele două tije metalice ale sale (LyoRx-Pins). Prin măsurarea rezistenței se poate deduce starea de cristalizare din probă. Atunci când materialul este umed, rezistența electrică este scăzută datorită conductivității electrice a apei. În stare înghețată rezistența crește. Valorile de rezistență sunt determinate de instrument în procente, pe o scară de la 0 la 100, în timp ce valorile de temperatură sunt măsurate în °C, de la -150 °C la +150 °C. Liofilizatorul Christ nu doar măsoară datele, ci poate efectua și calcule cu ajutorul programului său de operare, calculând punctul eutectic al soluțiilor. Conform rezultatelor, punctul eutectic al unei soluții de trehaloză 72% este de -18 °C.

După determinarea punctului eutetic al soluției de trehaloză, s-au efectuat teste de liofilizare pe eșantioane de lemn impregnate în același mod ca și artefactele. Înainte de liofilizare, eșantioanele extrase din soluția de trehaloză de 70 °C au fost depozitate la +5 °C, conform protocolului. Congelarea la -18 °C s-a realizat cu un gradient de -0,5 °C/min, cu ajutorul echipamentului de liofilizare. Apoi a urmat uscarea propriu-zisă, adică creșterea precaută a temperaturii, la un vid de -0,4669 mbar, conform recomandărilor pentru uscătorul prin congelare Epsilon 2-6D LSCplus.

În timpul pregătirii eșantioanelor s-au înregistrat greutățile inițiale ale acestora pentru a putea compara starea

lor înainte și după uscare. După uscare, prin măsurarea continuă a masei probelor, se poate monitoriza modificarea conținutului de apă din lemn în funcție de umiditatea relativă a mediului. Pentru a urmări modificările dimensionale ale eșantioanelor în cele trei direcții (secțiune radială, tangențială și transversală), s-au introdus în eșantioane ace entomologice și s-a măsurat distanța dintre ele pentru determinarea dimensiunilor inițiale. Măsurarea distanței dintre ace la sfârșitul procesului de uscare și compararea valorilor măsurate cu dimensiunile inițiale a relevat gradul de modificare dimensională a eșantioanelor. Cu ocazia unei uscări reușite, diferența dintre cele două valori era minimă, indicând deformări, contracții sau colaps minime. Datele au fost procesate în tabele Excel. Înainte de liofilizare, aparatul de măsură LyoRx a fost, de asemenea, introdus în probele de lemn, ceea ce ne-a permis să monitorizăm în permanență temperatura și starea de congelare a acestora (foto 7).

Testele au relevat că soluția apoasă de trehaloză 72%, de 70 °C se răcește rapid, devine suprasaturată cu trehaloză și începe să se solidifice (îngheață, cristalizează). Solidificarea (înghețarea, cristalizarea) este un proces exoterm (care generează căldură) prin care soluția apoasă de consolidant eliberează căldură către lemn (adică sistemul se încălzește). Prin urmare, există riscul ca eutecticul apa-trehaloză și gheața din porii lemnului impregnat să treacă printr-o topire parțială rapidă și să se lichefieze pe alocuri din cauza căldurii absorbite de lemn. În aceste locuri lemnul se poate prăbuși, ceea ce reduce succesul conservării.

Micro- și macrostructura soluției liofilizate, solide (congelate) de trehaloză îngreunează eliminarea vaporilor de apă din zona interioară, încă umedă a lemnului, din acest motiv în timpul liofilizării crește tensiunea de vapori deasupra frontului de sublimare, ceea ce duce la topire în interiorul obiectului, adică la colaps. Acestea pot fi evitate prin uscare lentă și treptată.

Pe baza testelor efectuate pe probe de lemn impregnat s-a apreciat că liofilizarea obiectelor este sigură.

Uscarea prin liofilizare a obiectelor

Dintre cele trei obiecte, datorită înălțimii și formei sale, uscarea vasului părea a fi cea mai critică sarcină, motiv pentru care a fost tratat separat, în timp ce pieptenele și lingura au fost liofilizate împreună. În ambele cazuri, alături de obiecte a fost așezat pentru control și un eșantion din lemn, impregnat, în care s-a introdus senzorul LyoRx pentru a obține informații despre temperatura lemnului tratat și gradul de înghețare fără deteriorarea obiectelor tratate.

Masa pieptenului și a lingurii au fost măsurate după scoaterea lor din soluție, apoi s-au introdus plăcuțele de plastic între dinții pieptenului pentru a evita alipirea lor, iar pentru manevrarea întregului ansamblu, acesta a fost

31 <https://www.martinchrist.de/de/produkte/pilot-gefriertrockner/epsilon-2-6d-lscplus> (12.03.2021).

așezat pe o placă Nikecell³² (foto 8). În cazul lingurii nu s-a utilizat suport. Pentru congelare obiectele au fost acoperite cu folie de polietilenă pentru a reduce evaporarea și au fost plasate în incinta de liofilizare.

Pentru etapa de cristalizare obiectele au fost introduse într-o incintă răcită în prealabil la 5 °C timp de 9 ore. După etapa de cristalizare, temperatura a fost redusă cu un gradient de 0,5 °C/min până la -45 °C, congelarea având loc apoi la această temperatură timp de 8 ore. La sfârșitul congelării ambalajul de plastic s-a îndepărtat de pe obiecte. Spre deosebire de cele observate cu ocazia testelor pe eșantioane de lemn, suprafața lingurii a fost acoperită cu un strat glucidic uniform. În timpul uscării, pieptenele a fost fixat cu o plasă de aluminiu pentru a se evita dislocarea plăcuțelor separatoare.

După congelare a început uscarea propriu-zisă a obiectelor. Vidul a fost de 0,467 mbar pe toată durata procesului. Temperatura a fost crescută lent și treptat, ajungând în cinci zile la temperatura de 17 °C.

Pieptenele și-a păstrat forma pe tot parcursul procesului de liofilizare, însă pe partea de suprafață liberă a apărut o pătare cu cristale. Plăcuțele din plastic plasate între dinții au ajutat solidificarea acestora în poziție corectă și au împiedicat să se lipească între ei, dar dinții au aderat la plastic, ceea ce a îngreunat îndepărtarea plăcuțelor. Dinții se rupeau ușor la atingere, câteva bucăți s-au și desprins. La sfârșitul procesului de liofilizare lingura avea un aspect jalnic. O bucată din vârf era desprinsă și deformată, la suprafață au apărut ridicături în formă de cochilie, multe dintre acestea s-au și desprins. La aer liber deformarea a evoluat (foto 9). În același timp, starea, aspectul și forma eșantionului din lemn introdus ca referință, care a fost liofilizat împreună cu obiectele, a fost excelentă.

Conform protocolului de consolidare prezentat nu a fost necesară spălarea suprafeței obiectelor după scoaterea lor din soluția de trehaloză. În cazul pieptenelui și al lingurii s-a procedat în acest mod. Având însă în vedere rezultatul neașteptat constat în cazul lingurii, vasul și fragmentele desprinse din acesta au fost clătite după impregnare cu apă distilată având temperatura camerei. După cântărire – similar modului în care s-a procedat cu celelalte două obiecte – a fost ambalat în folie (foto 10), apoi au urmat cristalizarea la 5 °C și congelarea la -45 °C, realizată cu un gradient de 0,5 °C/min.

După congelare s-a trecut la uscarea propriu-zisă, prelungind durata procesului. Când a început vidarea incinței, fragmentele curbate mici desprinse din vas s-au mișcat intens din cauza rezonanței echipamentului, ceea ce ar fi putut duce la deteriorări mecanice. Pentru a le proteja, vasul și bucățile desprinse au fost așezate pe o placă Nikecell. Fragmentele au fost fixate cu o plasă din aluminiu (foto 11). Echipamentul de liofilizare a fost disponibil pentru o perioadă limitată – de 124 de zile –, și, din păcate, după 15 zile de uscare a vasului perioada de împrumut

a expirat, echipamentul a fost ridicat. În acest moment, la -20 °C, fragmentele desprinse și eșantionul de referință au fost considerate uscate, dar nu și vasul, pentru care a fost necesară o uscare suplimentară, realizată tot prin congelare, dar fără vidare.

Finalizarea uscării prin congelare a vasului într-un congelator nevidat, la presiune atmosferică

Uscarea prin congelare se poate efectua fără vid, deoarece sublimarea are loc și la presiune atmosferică, într-un congelator. Condiția uscării este ca echipamentul de congelare să fie capabil să răcească soluția apoasă a agentului de impregnare sub punctul său eutectic, și ca umiditatea relativă să fie menținută la un nivel cât mai scăzut posibil.³³ Sublimarea și, prin urmare, procesul de uscare sunt mult mai lente decât în instalația de liofilizare, dar un obiect de aproximativ 2 cm grosime poate fi uscat în 2-8 luni.³⁴ Obiectele mai groase au nevoie de mult mai mult timp pentru a se usca.

Punctul eutectic al soluției apoase de trehaloză 72% este de -18 ± 2 °C, astfel încât s-a considerat oportună continuarea tratamentului vasului într-un congelator de uz casnic la -20 °C.

Pe parcursul celor 9 zile petrecute în instalația de liofilizare vasul a pierdut 47,25 g din masa sa, adică aceasta a fost cantitatea de apă eliminată. După îndepărtarea vasului din incinta de liofilizare unde au fost -20 °C, artefactul a fost introdus într-un recipient de plastic sigilabil, adecvat pentru depozitarea lichidelor, și amplasat într-un congelator de uz casnic, la aproximativ -20 °C, pentru depozitare și uscare în condiții de siguranță. Vaporii de apă acumulați în recipientul de depozitare au fost absorbiți cu silicagel, a cărui schimbare de culoare a ajutat controlul umidității relative și a indicat necesitatea schimbării silicagelului, lucru care s-a făcut inițial zilnic și apoi săptămânal. Modificarea greutății artefactului a fost înregistrată în momentul schimbării silicagelului.

După 163 de zile petrecute în congelator masa obiectului s-a stabilizat, iar silicagelul abia mai semnala reținerea apei. Atunci, recipientul a fost scos din congelator și transferat într-un frigider la 5-7 °C pentru o decongelare lentă. După o săptămână nu s-au mai observat modificări nici în masa nici în aspectul artefactului, și nu existau semne de colaps; la acest moment obiectul a fost transferat la temperatura camerei (21 °C) împreună cu recipientul de depozitare. După alte trei zile fără modificări, capacul recipientului a fost îndepărtat, dar s-a observat o pierdere bruscă de greutate (din cauza eliminării rapide a apei reziduale), astfel încât obiectul a fost reintrodus în frigider, la +5 °C, în recipientul închis în care s-a introdus silicagel.

Când pierderea de greutate a încetinit, obiectul a fost reaşezat la temperatura camerei (21 °C), dar peste o so-

32 Nikecell este o placă din polistiren, care nu influențează procesul de congelare.

33 Hoffman 2013. p. 111.

34 Hoffmann 2013. p. 112.

luție saturată de clorură de sodiu (NaCl), la 75% UR.³⁵ După patru zile, în care nu s-a observat nicio modificare cauzată de schimbarea temperaturii, soluția de clorură de sodiu a fost îndepărtată, și obiectul a fost păstrat la temperatura camerei, într-un exicator închis, peste o soluție saturată de nitrat de magneziu ($Mg(NO_3)_2$) (21 °C; UR 50-55%), umiditatea relativă și greutatea obiectului fiind monitorizate în mod continuu. După șase zile, capacul recipientului a fost îndepărtat și obiectul a fost plasat în aer liber (18-23 °C; UR 30-35%). În aceste condiții, vasul a continuat să prezinte mici pierderi de greutate, dar nu a prezentat semne de colaps, iar apoi s-a stabilizat la o greutate constantă. Procesul de uscare a fost mult mai lent decât în instalația de liofilizare, dar a decurs în mod continuu.

Restaurarea obiectelor uscate prin liofilizare

Restaurarea vasului a continuat cu refixarea prin lipire a elementelor desprinse. Adezivul utilizat – selectat în urma unor teste³⁶ – a fost Klucel M, sub formă de soluție 7% în metiletilcetonă, transparentă, care asigură o lipire corespunzătoare și nu era pe bază de apă, astfel încât trehaloza utilizată ca consolidat nu a fost dizolvată în timpul lipirii. Înainte de lipire, trehaloza cristalină a fost îndepărtată de pe suprafața vasului și de pe toate fragmentele cu un tampon de vată ușor umezit, apoi fragmentele rupte din buza vasului au fost fixate la locul lor (foto 12-13).

Pe fiecare din dinții pieptenului se observau fisuri transversale. Îndepărtarea plăcuțelor de polietilenă plasate între dinți pe durata impregnării și liofilizării s-a putut realiza doar prin umezire cu apă și acțiune mecanică. Foliile au aderat la dinți pe o suprafață mare, secțiunile minuscule cu care aceștia se legau de corpul pieptenului nu au rezistat și astfel dinții s-au desprins unul câte unul. Pentru ca refixarea dinților să fie posibilă, pe suprafața laterală a acestora (nu pe marginea vizibilă) s-a lipit foiță japoneză (foto 14). În același scop s-a aplicat foiță japoneză și pe partea mai pătată a pieptenului (foto 15).

Lipirea lingurii a început cu fixarea ridicăturilor și a desprinderilor flotante, apoi s-a îndepărtat de pe suprafață stratul de glucidă în exces, așa cum s-a descris anterior. Fragmentele desprinse din vârful lingurii nu s-au potrivit exact din cauza deformărilor, iar lingura nu a revenit la forma sa de dinainte de intervenție.

Deformarea a putut fi corectată prin umidificare. Susținut de o plasă de sârmă și cu o mică greutate aplicată pe vârf, obiectul a fost așezat pe o tavă perforată, într-un recipient sigilabil, deasupra apei, împreună cu un higrometru. Sub acțiunea UR de ~95% din recipient, lingura s-a înmuiat și a revenit la forma sa inițială în decurs de o zi.

După dobândirea formei potrivite, lingura a fost scoasă din recipient împreună cu tavă, și părțile fisurate au

fost lipite. Lipiturile au fost consolidate cu foiță japoneză colorată la culoarea lingurii cu ajutorul unui colorant direct; apoi lingura a fost reintrodusă în vasul de umidificare peste o soluție saturată de azotat de magneziu (foto 16). În aceste condiții consistența ligurii a redevenit solidă; obiectul a fost așezat la aer liber, bucățile desprinse de pe suprafață în timpul procesului de liofilizare au fost refixate prin lipire (foto 17).

Sinteza experienței dobândite în cursul intervențiilor

Rezultatele liofilizării celor trei obiecte – vasul, pieptenele și lingura – impregnate cu o soluție de trehaloză de 72%, sunt diferite. Forma și stabilitatea dimensională a vasului și a pieptenului sunt excelente. Ele sunt fragile, dar bine conservate. În cazul pieptenului nu se observă nicio deformare. Deformarea minimă a vasului este acceptabilă, mai ales în lumina dificultăților de uscare descrise mai sus (foto 18).

În cazul lingurii, motivul desprinderilor de la suprafață nu este clar. O diferență semnificativă și vizibilă a fost apariția după congelare a stratului superficial de glucide, asemănător cu o scoarță cristalină, fenomen care nu a fost observat la testele efectuate pe probele de lemn și nici în cazul celorlalte două obiecte. Stratul gros de glucidă format pe materialul slăbit, vibrațiile liofilizatorului și efectul vidului ar fi putut contribui deopotrivă la desprinderi.

Considerăm că uscarea a fost prea rapidă și că procesul ar fi trebuit condus mai lent. De asemenea, este posibil ca concentrația maximă a soluției de trehaloză (72% de masă) să nu fi fost suficientă pentru impregnarea lemnului degradat al lingurii. Testele microbiologice efectuate pe suprafața obiectului înainte de intervenție au evidențiat prezența genurilor de ciupercă *Cladosporium* sp., *Cladophialophora* sp. și *Acremonium* sp. (tabel 2), care toate degradează celuloza, fiind astfel posibil ca lingura să se fi aflat într-o stare de degradare mai avansată. Imaginile observate la microscopul electronic cu baleiaj nu au confirmat această ipoteză, deoarece nu au fost găsite urme clare ale prezenței fungilor, spori sau resturi de hife.

În concluzie, se consideră că deteriorarea semnificativă a ligurii în timpul tratamentului s-ar fi putut evita dacă trehaloza s-ar fi îndepărtat de la suprafața obiectului, iar intervenția ar fi fost realizată cu susținerea obiectului, în mod similar ca în cazul pieptenului, sau cu ajutorul unei plase metalice, sau dacă după impregnarea cu soluția de trehaloză uscarea s-ar fi realizat cu un curent continuu de aer, mai degrabă decât prin liofilizare.

Fotografiile 1-3, 13, 15, 17-18 au fost realizate de Gábor Nyíri, celelalte imagini aparțin autoarei.

35 Pentru utilizarea soluțiilor saturate de săruri la condiționarea umidității relative vezi Járó 1991. pp. 54-55.

36 Detalii în Madarász 2015.

BIBLIOGRAFIE

- ALEJANDRA, Alonso-Olvera – IMAZU, Setsuo – MENDOZA-ANAYA, Demetrio – MORGOS, Andras – TZOMPANTZI-REYES, Ma. Teresa (2002): The Lactitol® Conservation of Wet Polychrome Wooden Objects Found in a 15th Century Aztec Archaeological Site in Mexico. In: ICOM Committee for Conservation, 13th Triennial Rio de Janeiro. Vol. II. 2002. pp. 712-717.
- ANTAL Tamás (2010): Gyümölcs- és zöldségszáritmányok minőségét befolyásoló technológiai jellemzők vizsgálata. Doktori (Ph.D) értekezés, Debrecen.
- FRANGUELLI, Riccardo – LODA, Daniela (1970): Trattamento di reperti lignei palafitticoli con un nuovo metodo conservativo (Stazioni di Bande di Cavriana e dell'ex-lagoLucone) In: Annali Del Museo – Notiziario di preistoria e archeologiae di todalla Associazione Civico Museo Gruppo Grotte Gavardo, N.8. pp. 35-45. <http://museoarcheologicogavardo.it/content/annali-del-museo-n8-1970> (08.03.2022).
- HERKLI Ákos (2008): Tömeges könyvmentés – fagyasztva szárítás, otthon. 1. rész. In: Papíripar LII. évfolyam, 1. szám. A Papír- és Nyomdaipari Műszaki Egyesület folyóirata, felelős szerk. Polyánszky Éva, pp. 24-27.
- HERKLI Ákos (2008): Tömeges könyvmentés – fagyasztva szárítás, otthon. 2. rész. In: Papíripar LII. évfolyam, 2. szám. A Papír- és Nyomdaipari Műszaki Egyesület folyóirata, felelős szerk. Polyánszky Éva, pp. 60-62.
- HOFFMANN, Per (1993): Restoring Deformed Fine Medieval Turned Woodware. Wet Organic Archaeological Materials, ICOM Committee for Conservation, Washington, DC, Preprints, pp. 257-261.
- HOFFMANN, Per (2013): Conservation of Archaeological Ships and Boats – personal experiences. Archetype Publications Ltd.
- JÁRÓ Márta (1991): Klimatizáció, világítás és raktározás a múzeumokban. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest.
- JENSEN, Poul – GREGORY, David John (2006): Selected physical parameters to characterize the state of preservation of water logged archaeological wood: a practical guide for their determination. In: Journal of Archaeological Science 33. pp. 551-559. https://www.academia.edu/30834550/Selected_physical_parameters_to_characterize_the_state_of_preservation_of_waterlogged_archaeological_wood_a_practical_guide_for_their_determination (12.01.2022).
- JENSEN, Jan Bruun (2018): Vacuum freeze-drying managed by object-temperature. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. Florence 2016. pp. 315-324.
- MADARÁSZ Andrea (2015): Vízrel telített, régészeti fa leletek konzerválása. Diplomadolgozat. Magyar Képzőművészeti Egyetem, Restaurátor Szak, Iparművészeti Restaurátor Szakirány. (Témavezető: Dr. Morgós András).
- MCQUIRKÉ GLATTFELDER Lucia (1991): Vízrel telítődött fatárgyak konzerválása cukoroldattal. Egy középkori kútban talált faanyag konzerválása. In: Műtárgyvédelem 20. Szerk. Török Klára, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 15-17.
- MOLNÁR Sándor – PESZLEN Ilona – PAUKÓ Andrea (2007): Faanatómia. Budapest, Szaktudás Kiadó Ház.
- MORGÓS, András – MCQUIRK-GLATTFELDER, Lucia – GONDÁR, Erzsébet (1987): The cheapest method for conservation of waterlogged wood: the use of unheated sucrose solutions. ICOM Committee for Conservation 8th Triennial Meeting Sidney, Preprints, pp. 313-319.
- MORGÓS András (1992): Vízrel telítődött régészeti fatárgyak konzerválása cukorral. In: Műtárgyvédelem 21. Szerk. Török Klára, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 125-130.
- MORGÓS, András – STRIGAZZI, Giancarlo – PREUSS, Helmut (1993): Microbicides in sugar conservation of waterlogged archaeological wooden finds: The use of isothiazolones. 5th ICOM Wet Organic Archaeological Materials Triennial Conference, South Portland, USA, August 16-20, 1993. pp. 463-485.
- MORGÓS András (2001): Károsodott faanyagok szilárdítása. (*Solidificarea materialelor lemnoase deteriorate. Rezumat*) In: Isis Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 1. Szerk. Kovács Petronella, Haáz Rezső Alapítvány, Székelyudvarhely. pp. 43-48. /p. 89.
- MORGÓS András (2007): Régészeti faanyagok konzerválása. In: Az erdő és a fa régészete és néprajza. Szerk. Gömöri János, Magyar Tudományos Akadémia VEAB Soproni Tudós Társasága, Sopron, pp. 293-336.
- MORGÓS, András – IMAZU, Setsuo – ITO, Koji (2008): A summary and evaluation of 15 years research, practice and experience with lactitol methods developed for the conservation of waterlogged, degraded archaeological wood. ICOM Committee for Conservation 15th Triennial Conference New Delhi, Preprints, Vol. II. pp. 1074-1081.
- MORGÓS, András – IMAZU, Setsuo – ITO, Koji – HIROAKI, Fujita (2013): The rapid trehalose conservation method for archaeological waterlogged wood and lacquerware. Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference Istanbul, pp. 110-117.
- SCHNELL, Ulrich – JENSEN, Poul (2007): Determination of Maximum Freeze Drying Temperature for PEG-Impregnated Archaeological Wood. In: Studies in Conservation, 52:1, pp. 50-58. <https://doi.org/10.1179/sic.2007.52.1.50> (12.01.2021).
- STELZNER, Ingrid (2018): Transfer into praxis: evaluation of consolidants for freeze-drying archaeological wood. In: Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. Florence 2016. pp. 325-332.

TÍMÁRNÉ BALÁZSY Ágnes (1993): Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest.

VÁRHEGYI Zsuzsanna – KISSNÉ BENDEFY Márta (2018): Vízrel telített régészeti börtárgyak szárításának lehetőségei (*Posibilități de uscare a obiectelor arheologice din piele, saturate cu apă.*) In: Isis Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek 18. / *Revista Restauratorilor Maghiari din Transilvania 18.* Szerk. / Ed. Kovács Petronella, Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely / *Muzeul Haáz Rezső, Odorheiu Secuiesc*, pp. 15-24. / pp. 86-95.

Andrea Madarász

Artist restaurator lemn, mobilier

Tel.: +36-20-565-4410

E-mail: andreamadarasz.conservator@gmail.com

LISTA FOTOGRAFIILOR

Foto 1. Vasul, lingura și pieptenele înainte de restaurare

Foto 2. Starea vasului înainte de restaurare

Foto 3. Starea vasului înainte de restaurare

Foto 4. Pieptenele cu plăcuțele de polietilenă între dinți, așezat în sistemul de susținere

Foto 5. Uscătorul prin congelare Epsilon 2-6D LSCplus

Foto 6. Așezarea în liofilizator a instalației experimentale cu soluție de trehaloză. Soluția este în stare înghețată

Foto 7. Ansamblu experimental, în eșantioanele de lemn sunt introduse 4 ace entomologice care vor facilita urmărirea variațiilor dimensionale, respectiv senzorul LyoRx

Foto 8. Pregătirea pieptenelui pentru liofilizare

Foto 9. Lingura, pieptenele și eșantionul de referință după liofilizare

Foto 10. Așezarea în liofilizator a vasului și a fragmentelor desprinse, respectiv a eșantionului de control

Foto 11. Fixarea fragmentelor desprinse din vasul pe durata liofilizării

Foto 12. Re-lipirea fragmentelor desprinse din vas, pe un suport conic din material plastic, în nișa de exhaustare

Foto 13. Vasul impregnat cu trehaloză și uscat prin liofilizare, după restaurare

Foto 14. Dinți susținuți cu foiță japoneză

Foto 15. Pieptene după restaurare

Foto 16. Lingura așezată în vas închis, peste o soluție saturată de azotat de magneziu

Foto 17. Lingura după restaurare

Foto 18. Vasul, pieptenele și lingura, conservate și restaurate

LISTA FIGURILOR

Fig. 1. Schema instalației de liofilizare: a) cameră de lucru (incintă vidată), b) tavă, c) sistem de încălzire, d) condensator pentru gheață, e) sistem de răcire, f) vid, g) senzor de vid, h) golire, i) capac acrilic (după Antal 2010, p. 8.)

Fig. 2. Principiul liofilizării bazat pe diagrama de fază a apei. Etapa A-B) precongelare, H) valoare limită a punctului triplu, etapa B-C) reducerea presiunii, etapa C-D) uscare prin sublimare, a) stare lichidă, b) gheață, c) stare de vapori (după Antal 2010, p. 8.)

Fig. 3. Starea intermediară a uscării prin sublimare: a) zonă exterioară uscată, b) frontul de sublimare, c) miez înghețat (după Antal 2010, p. 10, schema 2.3.)

Traducere: Márta Guttmann