

LA CHIMIE AU SERVICE DE LA CONSERVATION DU BOIS : L'EXEMPLE DU CHALAND D'ARLES-RHÔNE 3

Guillaume Millez

Parties des programmes associées

Programme de spécialité physique-chimie de terminale générale :

- ▶ constitution et transformations de la matière. Partie 4 – Élaborer des stratégies en synthèse organique (Polymères) ;
- ▶ ondes et signaux. Partie 2.B – Décrire la lumière par un flux de photons.

Programme de physique-chimie de seconde : Partie 1.A – Transformation physique.

Programme d'enseignement scientifique de première générale : Partie 1.2 – Des édifices ordonnés : les cristaux.

Mots-clés : polymères, liaison hydrogène, sublimation, pyrite, cristaux, réseaux cubique à faces centrées, rayonnement gamma, photon, énergie du photon, absorption

INTRODUCTION

Lorsqu'ils sont découverts, les objets archéologiques sont soumis à de nouvelles conditions physico-chimiques. Il est alors important de connaître la composition de ces objets et les dégradations survenues avant la découverte pour optimiser leur conservation. S'appuyant sur cette analyse, la phase de restauration proprement dite peut alors commencer.

Cet article présente les procédés physiques ou chimiques qui ont permis la restauration d'un chaland datant de l'époque gallo-romaine, pièce maîtresse du musée Arles antique.



Figure 1 – Les scientifiques d'ARC-Nucléart ont pour mission d'étudier et de consolider des objets en matériaux organiques (bois, cuir...). Source : Arc-Nucléart.

CONTEXTE DES OPÉRATIONS DE PRÉLÈVEMENT ET DE RESTAURATION

Le chaland, fil conducteur de cet article, est un bateau à fond plat datant de l'Antiquité romaine (fin du I^{er} siècle de notre ère) et destiné à des échanges commerciaux sur le Rhône. Il mesure 30 mètres de long et 2,5 à 3 mètres de large. Il a été découvert dans le Rhône, à Arles, en 2004. La décision de son prélèvement et de sa restauration, ainsi que la construction d'une nouvelle aile dans le musée départemental d'Arles antique, destinée à accueillir le bateau, date de 2010. Le défi à relever fut donc de prélever ce bateau et de l'installer au musée dans le délai de trois ans qui était fixé.

Après le prélèvement, les opérations de préservation et de restauration ont été confiées au groupement d'intérêt public ARC-Nucléart 1, une équipe au service du patrimoine, située au CEA de Grenoble. Elle dispose d'un atelier laboratoire de 3 000 m² où sont étudiés les procédés de conservation et de restauration d'objets en matériaux organiques (bois, cuir...).

Dans la suite de cet article, on détaillera trois étapes essentielles à la préservation du chaland : la préservation du bois lors du séchage, la réduction du risque de dégradation liée à la pyrite et la consolidation par le traitement Nucléart.

POURQUOI ET COMMENT PRÉSERVER LE BOIS LORS DU SÉCHAGE ?

La préservation du bois après sa sortie de l'eau

Après la sortie de l'eau de chaque section en bois du bateau, l'objectif essentiel est d'éviter que ce bois ne sèche, entraînant ainsi sa déformation. Il est d'abord nettoyé, puis, autant que possible, les différents éléments de chaque section sont démontés pour pouvoir être conditionnés. Ces éléments sont ensuite arrosés et enveloppés dans des films plastiques pour éviter qu'ils ne sèchent. Ils sont enfin transportés sans attendre vers l'atelier ARC-Nucléart, situé à Grenoble. Là, ils sont, dans un tout premier temps, replongés dans l'eau.

L'altération du bois au cours d'un séchage naturel

Dans un bois « moderne », par opposition au bois archéologique, on distingue l'eau libre qui peut circuler dans les fibres du bois et l'eau dite « liée », car plus intimement liée à la structure moléculaire du bois. On peut facilement retirer ou apporter de l'eau libre dans un bois classique, sans en modifier la structure. En revanche, faire partir l'eau liée provoque un phénomène de retrait de fibres et entraîne donc une déformation réversible de la structure du bois (Figure 2). Lorsqu'ils sont découverts lors d'une fouille, les bois sont dégradés du fait de l'action des micro-organismes présents dans le sol ou dans l'eau pendant des centaines, voire des milliers d'années, et ont perdu au moins partiellement deux de leurs polymères constitutifs : la cellulose et l'hémicellulose (voir encadré ci-dessous). Reste essentiellement la lignine, le polymère qui constitue les parois primaires des cellules du bois et qui, parce que gorgé d'eau (eau libre), conserve en partie au moins sa forme externe.

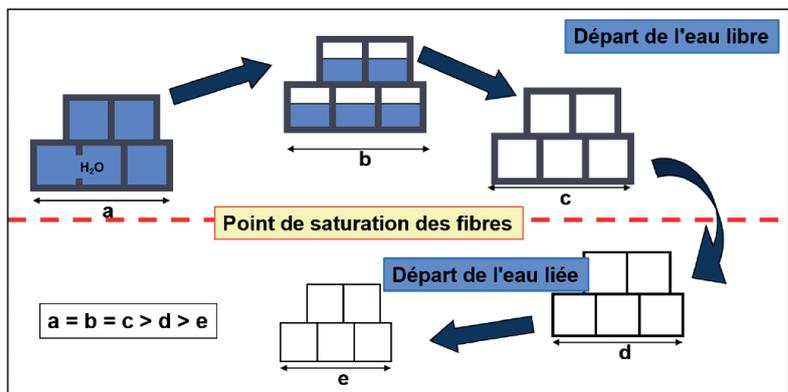


Figure 2 – Ce diagramme présentant le séchage du bois illustre l'impact du départ des eaux libres et liées sur la structure du bois : le départ des eaux liées d'un bois ne modifie pas sa structure alors que celle des eaux liées l'altère.

Les polymères

Un polymère est un matériau constitué de macromolécules de masses importantes et dans lesquelles un motif se répète un très grand nombre de fois.

Exemples

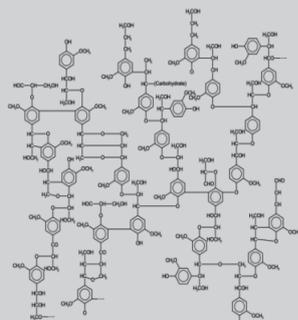


Figure 4 – Structure possible de lignine.

La cellulose est le principal constituant des parois du bois. C'est un polymère du glucose. La formule de ce polymère est donnée (Figure 3).

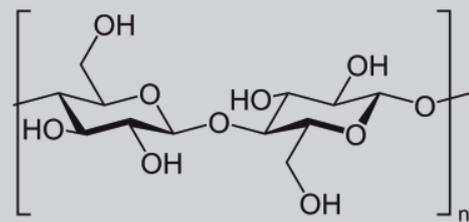


Figure 3 – Formule du polymère du glucose.

La lignine est un polymère polyphénolique qui est un des principaux composants du bois. La lignine est présente principalement dans les plantes vasculaires. Elle leur confère leur rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. Une structure possible de lignine est représentée (Figure 4).

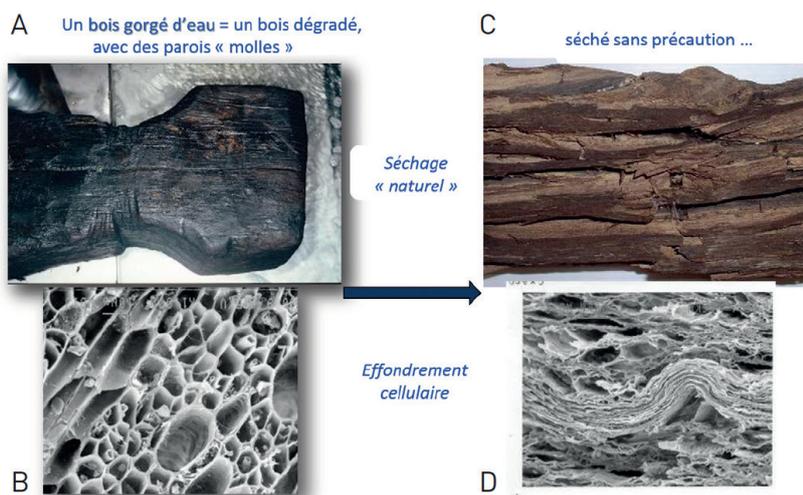


Figure 5 – Effet du séchage naturel du bois.
Source : ARC-Nucléart.

Selon le taux de dégradation du bois, qui lui-même dépend des conditions d'enfouissement, on a affaire à un objet qui comporte jusqu'à 60-80 % de son poids en eau, et des parois cellulaires qui ont perdu leur rigidité. Si on laisse sécher ces objets naturellement, le risque est donc très grand d'observer un effondrement des parois cellulaires : ces parois n'ont plus la résistance mécanique nécessaire pour supporter les forces capillaires provoquées par le départ de l'eau. Macroscopiquement, l'objet se déforme alors de manière irréversible. Si le bois est

peu dégradé, ce qui arrive plus rarement, les parois sont encore relativement rigides et le contenu en eau peut être diminué, donc l'objet séché, sans trop en modifier la forme externe. La figure 5 illustre ce phénomène : la figure 5A est une photo d'un morceau de bois gorgé d'eau. La figure 5B est l'image au microscope électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale des fibres du bois. Cette structure est remplie d'eau. Quand le bois est séché sans précaution, il se produit le phénomène d'effondrement cellulaire visible sur la figure 5D, une déformation macroscopique du bois observable sur la figure 5C. Un séchage sans précaution peut conduire à l'éclatement du bois et des pertes de volume supérieures à 50 % ! Il est donc indispensable d'agir pour sécher les objets en bois gorgés d'eau sans les déformer.

Le procédé de préservation du bois au cours du séchage

Pour éviter l'effondrement cellulaire des bois du chaland, on a procédé à une consolidation des parois cellulaires. Pour cela, on a tout d'abord réalisé une imprégnation du bois par une résine soluble dans l'eau, le polyéthylène glycol, un polymère dont le monomère est l'éthylène glycol ou éthan-1,2-diol. Il est utilisé comme gélifiant dans l'industrie cosmétique. Sa structure, de par la présence d'atomes d'oxygène peu encombrés, est favorable à la création de liaisons hydrogène avec l'eau et donc à leur miscibilité (Figure 6).

Concrètement, après démontage, les bois du chaland ont été installés sur des plateaux que l'on a immergés dans des cuves de tailles variables. La concentration de résine dans ces cuves a été progressivement augmentée afin que, petit à petit, par diffusion, ces résines pénètrent dans la structure du bois. Ce processus a duré huit mois environ, afin que la résine ait pu pénétrer avec certitude jusqu'au cœur de l'objet. Au bout de ces huit mois, environ 35 % de l'eau avait été remplacée par de la résine. Pour éliminer l'eau restante dans les objets sans qu'ils ne se déforment, on a alors utilisé la technique de la lyophilisation. L'objet fut d'abord congelé à -30 °C, puis placé sous vide pour provoquer la sublimation de la glace : il s'agit d'une évaporation à partir de la glace sans repasser par la phase eau-liquide afin d'éviter les déformations des cellules liées au départ de l'eau liquide. Ce séchage a encore duré environ un mois à un mois et demi, en fonction du volume des objets à sécher.

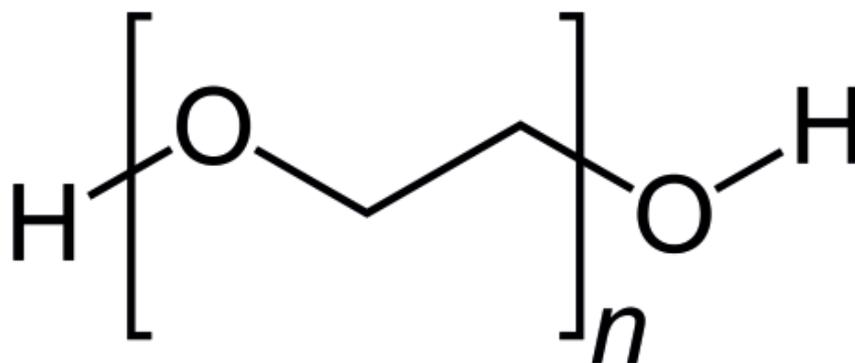


Figure 6 – Formule topologique du polyéthylène glycol.

COMMENT ÉVITER LES RISQUES LIÉS À LA PRÉSENCE DE PYRITE ?

Effet de la pyrite sur le patrimoine

Une grande quantité de clous servaient à assembler le chaland Arles-Rhône 3. Quelques-uns étaient en cuivre, mais la majorité était en fer. Ces derniers, découverts après le relevage du bateau, étaient problématiques car à l'origine de phénomènes d'acidification bien connus sur d'autres épaves archéologiques. Pendant l'enfouissement, des bactéries sulfato-réductrices permettent la formation de sulfures de fer, dont la pyrite (voir encadré), qui peut devenir instable et s'oxyder lors de la remise de l'objet à l'air ambiant, après consolidation du bois. Cette oxydation produit à la fois des concrétions de sulfate de fer, dont le volume est supérieur à celui du sulfure de fer – et va donc le déformer – et de l'acide sulfurique. L'acidification provoque une attaque du bois qui peut se traduire par la présence d'efflorescences blanches après séchage et qui détruit peu à peu l'objet. Le traitement préventif et curatif de ces phénomènes est un sujet sur lequel travaillent de très nombreux ateliers de restauration dans le monde.

La pyrite, un exemple d'édifice ordonné

La pyrite est espèce chimique minérale composée de disulfure de fer FeS_2 , donc d'ions fer II, Fe^{2+} , et d'ions disulfure S_2^{2-} . Elle cristallise dans un système cubique, dont l'arête a , appelée paramètre de maille, vaut $5,416 \cdot 10^{-10}$ m. Les ions Fe^{2+} forment un réseau cubique à faces centrées, comme les ions Na^+ de la structure NaCl. Les ions disulfure constituent « des bâtonnets » $^- \text{S}-\text{S}^-$ dont le centre est en position intermédiaire de la maille cubique face-centrée, c'est-à-dire dans la position des ions Cl^- de la structure NaCl.

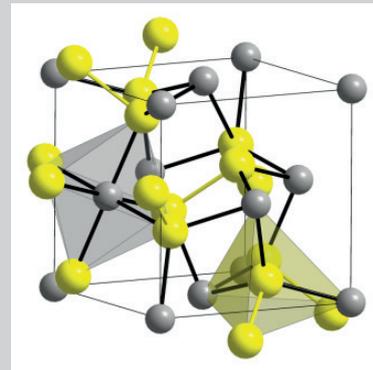


Figure 7 – Structure cristalline de la pyrite : ions Fe^{2+} en gris ; ions S_2^{2-} en jaune.

Comment réduire le risque de dégradation lié à la présence de pyrite

Afin de limiter la formation d'acide sulfurique, on peut réduire le taux d'humidité de l'air du lieu d'exposition, ce qui peut être rendu possible par l'utilisation d'un système de climatisation performant et par le contrôle du nombre de visiteurs. Toutefois, dans le cas du chaland Arles-Rhône 3, les analyses ayant montré la présence de pyrite au voisinage des trous des clous sur une profondeur de 5 mm, il a été décidé de cureter le bois pour enlever de la matière sur cette épaisseur autour des clous. En raison de la présence de plus de 2 000 clous, cette partie du travail de restauration a été considérable.

COMMENT CONSOLIDER LE BATEAU PAR LE « TRAITEMENT NUCLÉART » ?

Le traitement de consolidation du bois par imprégnation de résine polyéthylène glycol, suivi du séchage par lyophilisation, peut ne pas être suffisant. Le bois de la proue du navire, qui avait dû subir de nombreux chocs lors de la navigation, était resté d'une grande fragilité, même après la première consolidation. Une consolidation complémentaire par le traitement historique de l'atelier appelé « traitement Nucléart » a donc été réalisée. Ce traitement consiste à imprégner la partie concernée, après séchage, d'une résine composée d'un polyester dissout dans un solvant (du styrène), par un procédé vide-pression : l'objet est placé dans une enceinte dans laquelle on réalise un vide primaire, puis on introduit la résine qui recouvre l'objet à imprégner, avec



Figure 8 – Positionnement de la proue du bateau imprégnée de résine styrène-polyester dans la cellule d'irradiation.

Source : R. Benali/Studio Atlantis/CG13/Mdaa.

une légère surpression pour que la résine pénètre à cœur dans le bois. Après ouverture de cette enceinte et un essuyage soigné de la surface, l'irradiation gamma (Voir encadré ci-dessous) permet de faire polymériser et durcir cette résine. La **figure 8** montre le positionnement de la proue du bateau imprégnée de résine styrène-polyester dans la cellule d'irradiation.

Le polyester est une longue molécule et le styrène un monomère de nettement plus petite taille. Le rayonnement permet de former des radicaux libres (des espèces chimiques qui possèdent un ou plusieurs électrons non appariés sur la couche externe d'un ou plusieurs atomes), en particulier au niveau des doubles liaisons présentes dans ces molécules, qui réagissent ensuite entre elles. En formant de nouvelles liaisons entre elles, ces molécules vont former un réseau tridimensionnel, qui se traduit par un durcissement de la résine présente dans tout le volume de l'objet, et donc une consolidation à cœur du bois (**Figure 9**).

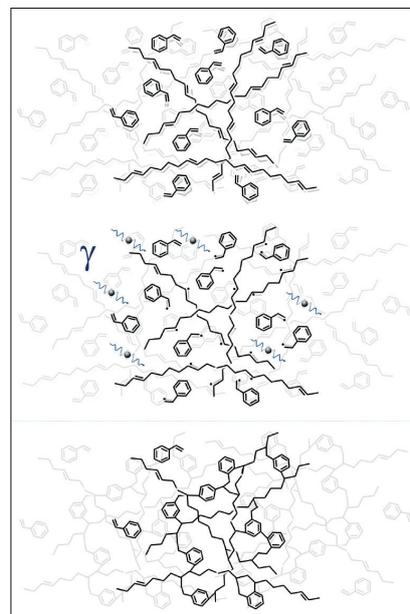


Figure 9 – Réaction des molécules de styrène avec des molécules de polyéthylènes par action du rayonnement gamma.
Source : ARC-Nucléart.

Le rayonnement Gamma

Le rayonnement gamma est un rayonnement électromagnétique de très haute énergie car de très haute fréquence (> 3,1016 kHz). En effet, chacun des photons de ce rayonnement a une énergie donnée par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu \text{ avec } \begin{cases} E : \text{énergie du photon en Joules (J)} \\ h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} : \text{constante de Planck} \\ \nu : \text{fréquence de l'onde en hertz (Hz)} \end{cases}$$

Le rayonnement gamma est ionisant et a donc la capacité d'arracher des électrons à la matière, ce qui peut faciliter certaines réactions chimiques, notamment créer des radicaux libres. C'est ce qui se passe lors de l'irradiation du mélange de styrène et de polyester utilisé dans le traitement Nucléart, qui constitue une résine radio-polymérisable.

L'irradiation gamma permet aussi, grâce à ses effets biologiques, d'avoir un pouvoir biocide sur des organismes vivants, et donc de réaliser des désinfestations : on peut ainsi stopper les dégradations engendrées par les ennemis du bois en tuant les insectes xylophages (qui mangent le bois) et leurs œufs ou larves, ou en détruisant les spores des champignons (moisissures, pourritures) via des doses adaptées. C'est un rayonnement très pénétrant donc très intéressant à utiliser pour des objets de volume important.



Figure 10 - Le chaland Arles-Rhône 3, après reconstitution et consolidation, au musée départemental Arles antique.
Source : ©R. Benali/Studio Atlantis, Mdaa/CG13.

CONCLUSION

L'inauguration de la reconstitution du chaland Arles-Rhône 3 a eu lieu le 4 octobre 2013. On peut maintenant admirer ce navire au musée départemental Arles antique (Figure 10).

Ce projet n'aurait pas pu aboutir sans l'utilisation des différents procédés (physique et chimique) qui ont donc permis la consolidation du vestige gallo-romain. Ces mêmes procédés sont d'ores et déjà utilisés pour préserver d'autres objets archéologiques, mais ils sont aussi, plus généralement, utilisés dans des domaines variés. Les polyéthylènes glycol sont les produits les plus utilisés pour la conservation des matériaux organiques gorgés d'eau tels que le bois, le cuir et les fibres. La lyophilisation, dont on connaît davantage l'utilisation pour déshydrater des produits alimentaires (café, herbes...), permet une préservation de la structure des objets (volume, aspect...). La polymérisation par rayonnement est notamment utilisée par les dentistes pour réaliser des collages de prothèses dentaires ou l'obturation des sillons par une résine polymère. Dans ce cas, le rayonnement appartient au domaine des ultra-violets. Les procédés scientifiques les plus modernes peuvent donc avoir des applications dans des domaines très différents et même dans celui, assez inattendu, de la conservation des vestiges archéologiques !

SOURCE PRINCIPALE

Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité, EDP Sciences, 2020, ISBN : 978-2-7598-2409-0, De la découverte à la restauration – Les enjeux, « Conservation de vestiges en bois et métal de plus de 2000 ans » par Karine Froment.

Guillaume Millez est professeur agrégé de physique-chimie

Comité éditorial : Danièle Olivier, Jean-Claude Bernier, Grégory Syoen