

# Procédés radiochimiques pour la conservation des biens culturels

Philippe Cœuré\* conseiller scientifique, Quoc Khoi Tran\*\* ingénieur de recherche

**Summary :** *Radiochemical processes for the safeguard of cultural heritage*

*A great number of chemical processes are used for the safeguard and the conservation of cultural heritage : paintings, sculptures, papers and archaeological artefacts made in different materials : wood, leather, etc. Among them, radiochemical processes allowed to make use of new methods for sterilization or consolidation of porous materials, which exhibit properties of quickness, efficiency on the overall treated volume, and flexibility for the choice of radiation curing monomers or resins.*

**Mots clés :** *Procédés radiochimiques, sauvegarde, conservation, biens culturels, matériaux poreux, résines, monomères.*

**Key-words :** *Radiochemical process, safeguarding, conservation, cultural heritage, porous materials, resins, monomers.*

L'idée d'utiliser des techniques radiochimiques pour la sauvegarde des biens culturels date de 1969, année au cours de laquelle un ingénieur du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), Louis de Nadaillac, eut l'idée de stériliser et consolider des statues en bois par irradiation aux rayons gamma [1].

On développe dans cet article les idées qui ont conduit à mettre au point les méthodes de désinfection ou de consolidation des objets en matériaux secs, ou en matériaux humides dont l'état impose des traitements nécessaires à leur sauvegarde. C'est le rayonnement gamma, largement utilisé dans le domaine industriel, et dont les propriétés sont parfaitement connues, qui a été choisi pour résoudre les problèmes posés dans le domaine culturel. Issu de la désintégration du cobalt 60, ce rayonnement ionisant est très pénétrant, traverse des objets poreux de plusieurs décimètres d'épaisseur mais, en revanche, n'est pas assez énergétique pour activer la matière. Les objets traités ne sont donc pas radioactifs.

Ces techniques de conservation sont parfaitement maîtrisées et répondent aux exigences exprimées par les archéologues, les ethnologues et les conservateurs du patrimoine.

## L'irradiation gamma

Le rayonnement gamma, de nature électromagnétique, est analogue aux rayons X, mais est émis avec une énergie plus élevée. Le rayonnement le plus généralement utilisé dans le domaine culturel est issu du cobalt 60. L'énergie délivrée est représentée par 2 photons d'énergie 1,17 MeV et 1,33 MeV, avec des probabilités sensiblement égales. L'épaisseur de

matière atténuant d'un facteur 2 l'intensité du faisceau est de l'ordre de 11 cm d'eau, 20 cm de bois et 5 cm de béton. L'action destructrice du rayonnement sur la matière vivante est utilisée pour la désinfection et la désinsectisation. Il en résulte qu'une protection biologique entre le personnel et le rayonnement doit être efficace et sûre. Cela signifie pratiquement que les objets à traiter sont transportés dans une installation spécialisée, telle que celle du CEA-Grenoble dont les murs font 1,5 m d'épaisseur (figure 1).

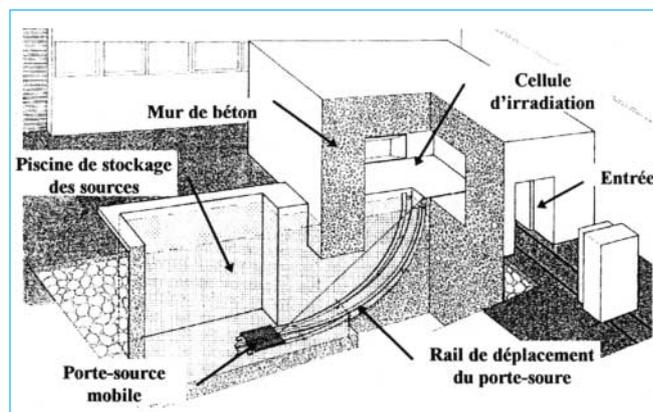
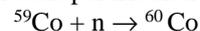


Figure 1 - L'installation d'irradiation.

Le cobalt 60 est produit par irradiation du cobalt 59 :



Le processus de désintégration de l'isotope radioactif a une demi-vie de 5,27 ans, ce qui entraîne la nécessité de renouveler les sources assez souvent. La dose à appliquer, ainsi que le débit de dose doivent être parfaitement contrôlés pour éviter que la matière irradiée ne se dégrade.

## La désinfection

La stérilisation à froid de matériel médical et chirurgical est largement développée dans le monde entier. Le grand

Arc-Nucléart, CEA Grenoble, 17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble.  
http://www.arc-nucleart.fr

\* Tél. : 04.76.88.59.06. E-mail : coeure@chartreuse.cea.fr

\*\* Tél. : 04.76.88.39.36. Fax : 04.76.88.50.89.

E-mail : quoc-khoi.tran@cea.fr

pouvoir de pénétration du rayonnement gamma permet de stériliser dans leur emballage étanche définitif les produits, et donc de les conserver ensuite jusqu'à l'emploi, en toute sécurité [2].

La désinfection des œuvres d'art par ce procédé présente l'avantage d'être pratiqué à la pression atmosphérique et n'engendre pas d'effets secondaires dus par exemple aux mises successives sous vide des désinfections par gazage. Il ne laisse pas de résidus qui continueraient à se dégager, comme cela est observé dans le cas du traitement à l'oxyde d'éthylène (cancérogène). Ce gaz est d'ailleurs maintenant interdit dans de nombreux pays, et de plus en plus réglementé en France.

Sachant que la désinfection par rayonnement gamma peut dégrader la matière, notamment la cellulose des objets organiques par modification de liaisons chimiques, et que les effets sont cumulatifs, il faut que toute désinfection soit précédée d'une étude approfondie des mécanismes de dégradation.

En ce qui concerne le bois, nous pouvons renvoyer aux travaux de Bletchly [3], qui ont permis, dès 1962, de déterminer les doses utiles pour éliminer les insectes xylophages. La valeur de 500 Gy est généralement retenue car elle a été confirmée ultérieurement par les travaux menés au CEA. Cette dose est suffisante si on ne cherche pas à atteindre la mort immédiate des insectes, mais seulement leur stérilité pour, à terme, arrêter leur prolifération, sinon la dose de 1,5 kGy serait préférable. Comme ce traitement est uniquement curatif, des mesures doivent être prises pour éviter une nouvelle contamination.

Les doses létales, permettant d'éliminer les champignons, sont en général sensiblement plus élevées que celles utilisées pour tuer les insectes. Une dose de 2 kGy est suffisante pour arrêter la croissance du mycélium de *Merulius Lacrymans* à 20 °C. Pour des concentrations de spores élevées de ces mêmes champignons, il faut monter jusqu'à 7 kGy.

La désinfection, en 1977, de la momie du Pharaon Ramses II par de Tassigny, dans le cadre d'une étude menée en collaboration avec le Musée de l'Homme et le CRCDG (Centre de Recherche pour la Conservation des Documents Graphiques, Paris), a été riche d'enseignement. De nombreux examens ont été réalisés sur des cheveux, des dents, fragments de bandelettes, irradiés à 18 kGy. L'innocuité de cette irradiation ayant été démontrée, c'est cette dose qui a été utilisée pour désinfecter la momie. Par la suite, de nombreuses momies provenant des musées français ont été décontaminées.

## La radiopolymérisation

ARC-Nucléart a mis au point et utilisé couramment depuis une vingtaine d'années, des techniques efficaces de consolidation par imprégnation avec des résines radiodurcissables, complémentaires des techniques traditionnelles : une résine liquide est injectée en profondeur dans le matériau poreux altéré. Sa polymérisation *in situ* confère à l'ensemble de l'objet une résistance mécanique améliorée. Ces techniques sont appliquées au bois sec ou humide, à la pierre et au plâtre.

## Choix des résines

Les polyesters insaturés utilisés sont des prépolymères de polyester comportant des doubles liaisons issues de l'anhydride maléique ayant réagi avec les diols (éthylène glycols). Ces doubles liaisons participent aux réactions de polymérisation.

Ces macromolécules se présentent à la température ambiante sous un état très visqueux ou solide qui les rend impropres à toute utilisation : on les dissout dans un diluant réactif, le styrène, qui permet d'ajuster la viscosité de la résine pour assurer une bonne imprégnation du matériau.

## Mécanisme de radiopolymérisation

La polymérisation est activée par le rayonnement gamma. Celui-ci crée des radicaux libres sur les doubles liaisons du polyester insaturé et sur celles du styrène. Le pontage réalisé entre les chaînes de polyester insaturé par les molécules du styrène monomère conduit à un réseau tridimensionnel. La formation de ce réseau par réticulation, provoque un durcissement progressif qui aboutit, de façon irréversible, à l'état solide.

La réaction est exothermique : elle provoque un dégagement de chaleur proportionnel à la quantité de résine et au débit de dose de rayonnement. On contrôle la cinétique (la vitesse) de la réaction en modifiant le débit de dose (l'intensité du rayonnement) auquel est soumis l'objet.

## Exemples de réalisations

### Consolidation de la pierre

Ramière et de Tassigny ont rendu compte [4] du traitement d'une vingtaine de sculptures avec des résines de styrène-polyester et des résines de polyuréthane-acrylate polymérisées avec les rayons gamma. Cependant, l'apparition de fissures est un problème qui n'a pas été résolu de façon satisfaisante. De nombreux paramètres interviennent :

- la nature du produit d'imprégnation,
- les caractéristiques physiques (porosité),
- la mécanique des pierres,
- le milieu dans lequel se déroule la polymérisation.

Une polymérisation après immersion de la pierre dans l'eau s'est avérée favorable.

### Consolidation des bois secs

Pour ses premiers essais en 1969, le CEA a utilisé le méthacrylate de méthyle (MAM) pour imprégner diverses pièces de bois sec sans revêtement, réalisant notamment la consolidation d'un parquet de J.F Hache, installé dans l'hôtel de ville de Grenoble (aujourd'hui Musée Stendhal). Il s'agissait de 750 panneaux représentant 2 tonnes de bois avant traitement. Celui-ci fut réussi et 30 ans après, le parquet reste très résistant. Cependant, la tension de vapeur trop élevée, et la viscosité trop faible du MAM conduisaient à une consolidation insuffisante des parties très altérées. C'est pourquoi une résine styrène-polyester de viscosité supé-

rieure, et dont le taux de retrait est plus faible, a été substituée au MAM et est désormais utilisée.

Nous pouvons à ARC-Nucléart, imprégner les objets dans 4 cuves de 70, 200, 1 700 et 4 000 litres.

Après imprégnation, les objets sont nettoyés et emballés dans un tissu qui absorbera la résine en excès à la surface de l'objet.

Une application inattendue nous a permis de valoriser le procédé Nucléart de conservation du bois. Ayant remarqué que ce procédé produisait une amélioration significative des propriétés mécaniques du bois, un industriel nous a demandé de l'adapter à la production de parquets « grands passages » en surface et résistant à l'abrasion. Les caractéristiques obtenues (dureté Brinell de l'ordre de 10 pour le hêtre, le frêne et le charme) ont conduit à la fabrication industrielle du parquet.

### Consolidation des bois gorgés d'eau

Le procédé consiste, dans une première phase, à remplacer l'eau par un solvant, par immersion des bois gorgés d'eau dans le solvant : quatre à cinq bains sont nécessaires pour obtenir un échange supérieur à 99 %. Le solvant utilisé à ARC-Nucléart est l'acétone. Dans la phase suivante, le solvant est remplacé de la même façon par un mélange styrène-polyester, non soluble dans l'eau.

Dès 1979, de Tassigny et Ginier-Gillet ont indiqué les avantages de ce procédé : renforcement important de la structure jusqu'au cœur, variations dimensionnelles réduites. L'inconvénient majeur est le poids élevé de matière absorbée. La durée d'imprégnation est comprise entre quelques semaines et un an selon les dimensions de l'objet. Le temps d'irradiation est de 48 h pour une dose de 20 kGy, et une source de 60 000 curies.

De très nombreuses pièces ont été consolidées avec succès au laboratoire. Une des plus remarquables est un arçon de selle provenant du site de Charavines-Colletière (chevaliers-paysans de l'an mille). L'arçon découvert en 1996, est décoré par une scène sculptée représentant deux animaux hybrides mi-chevaux, mi-lions, s'affrontant de part et d'autre d'une croix centrée (figure 2).

Ainsi densifié et consolidé, le bois présente de très bonnes propriétés mécaniques et est beaucoup moins sensible à l'hygrométrie ambiante qu'un bois lyophilisé [5]. Il peut donc être manipulé sans crainte et être présenté dans plusieurs expositions sans être dégradé.

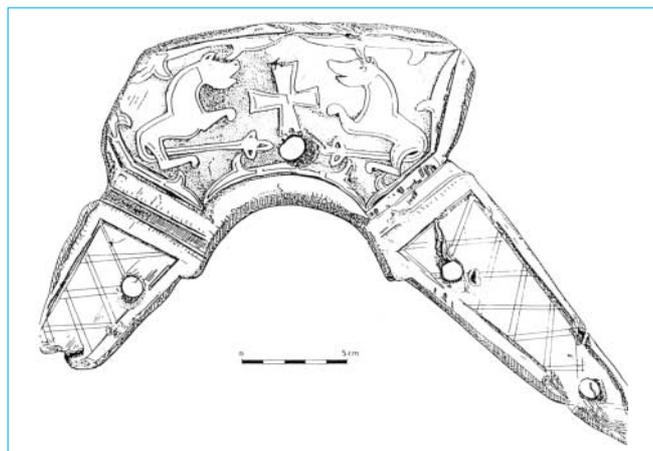


Figure 2 - Arçon de selle de Charavines-Colletière.

## Conclusion

L'irradiation par des rayons gamma appliquée à la conservation des biens culturels est parfaitement maîtrisée. La consolidation des bois par le procédé Nucléart est très efficace, particulièrement bien adaptée aux objets très dégradés, et appréciée par les conservateurs de musées et les archéologues. Les objets traités peuvent en effet être transportés sans dommages pour des expositions itinérantes ou, à l'inverse, être stockés dans des réserves sans la nécessité de conditions draconiennes de température et humidité.

La radiochimie permet ainsi de rendre de nombreux services à la communauté nationale dans le domaine culturel.

## Références

- [1] Eymery R., De Nadaillace L., *Utilisation du rayonnement gamma pour la conservation des objets en bois*, Rapport CEA SAR/G 72.22, 1972.
- [2] Ramière R., *Les principes généraux de la désinfection par irradiation gamma, Application à la désinsectisation des objets en bois*, Actes des journées d'études de la SFIC, Poitiers, 17 et 18 novembre 1988, p 71.
- [3] Bletchly J.A., *Appl. Bio.*, 1962, 50, p. 661.
- [4] Ramière R., de Tassigny C., *The Conservation of stone*, Centro Conservazione Sculture all'aperto, Bologne, 1976, p 511.
- [5] Tran Q.K. *et al.*, Preservation of waterlogged wood, impregnation with radiation-curing monomers and resins, *Archaeological wood, properties, chemistry and preservation*, Edited by R. Rowell and J. Barbour, *Advances in chemistry*, 1990, series n° 225, American Chemical Society, Washington DC.