

Utilisation du procédé PEG/Lyophilisation pour traiter les bois archéologiques



Exposé du 24 Janvier 2019 – G. Chaumat

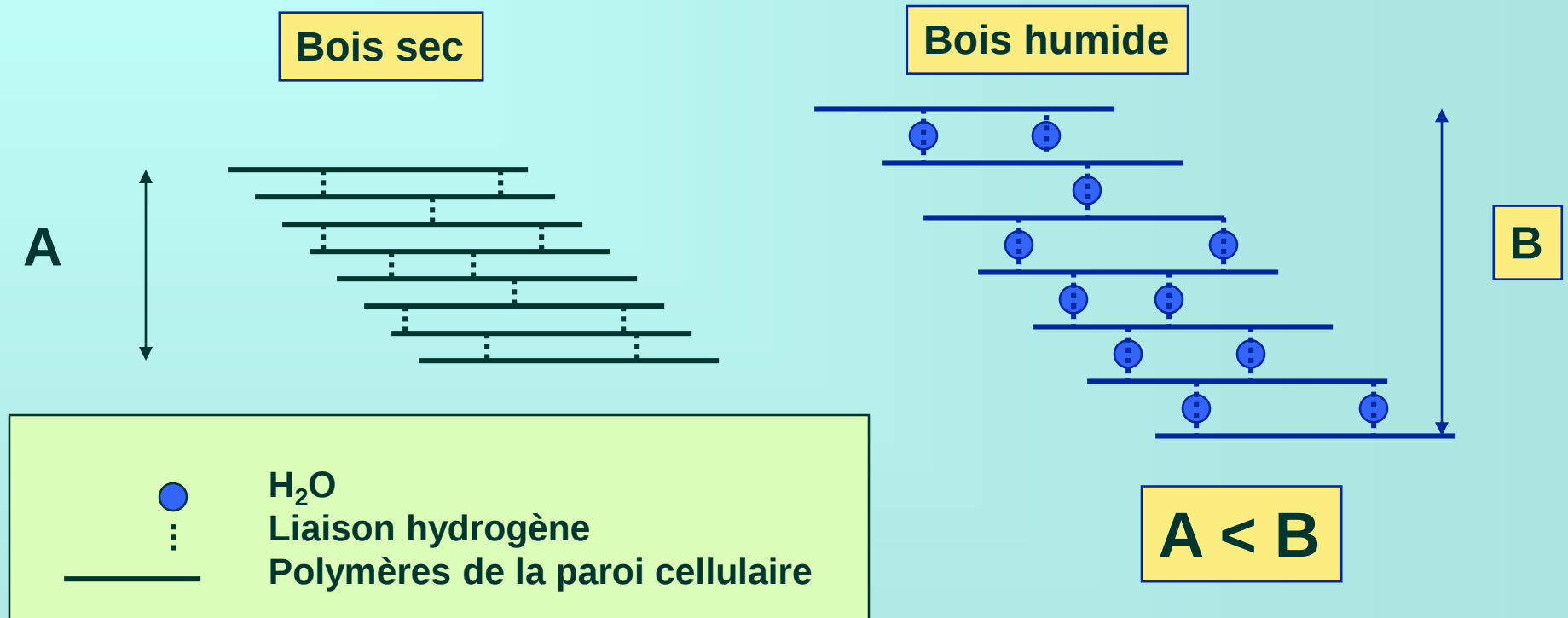
Plan de la présentation

- Intérêt de la sublimation pour traiter les bois archéologiques
- Principes de la lyophilisation (eau pure, mélange eau + PEG)
- Les différents types de lyophilisateur
- Limites du traitement par lyophilisation : retrait de fibres, effet de cloisonnement, effet anti-gel du PEG, ...
- Conclusion – Perspectives (R&D)



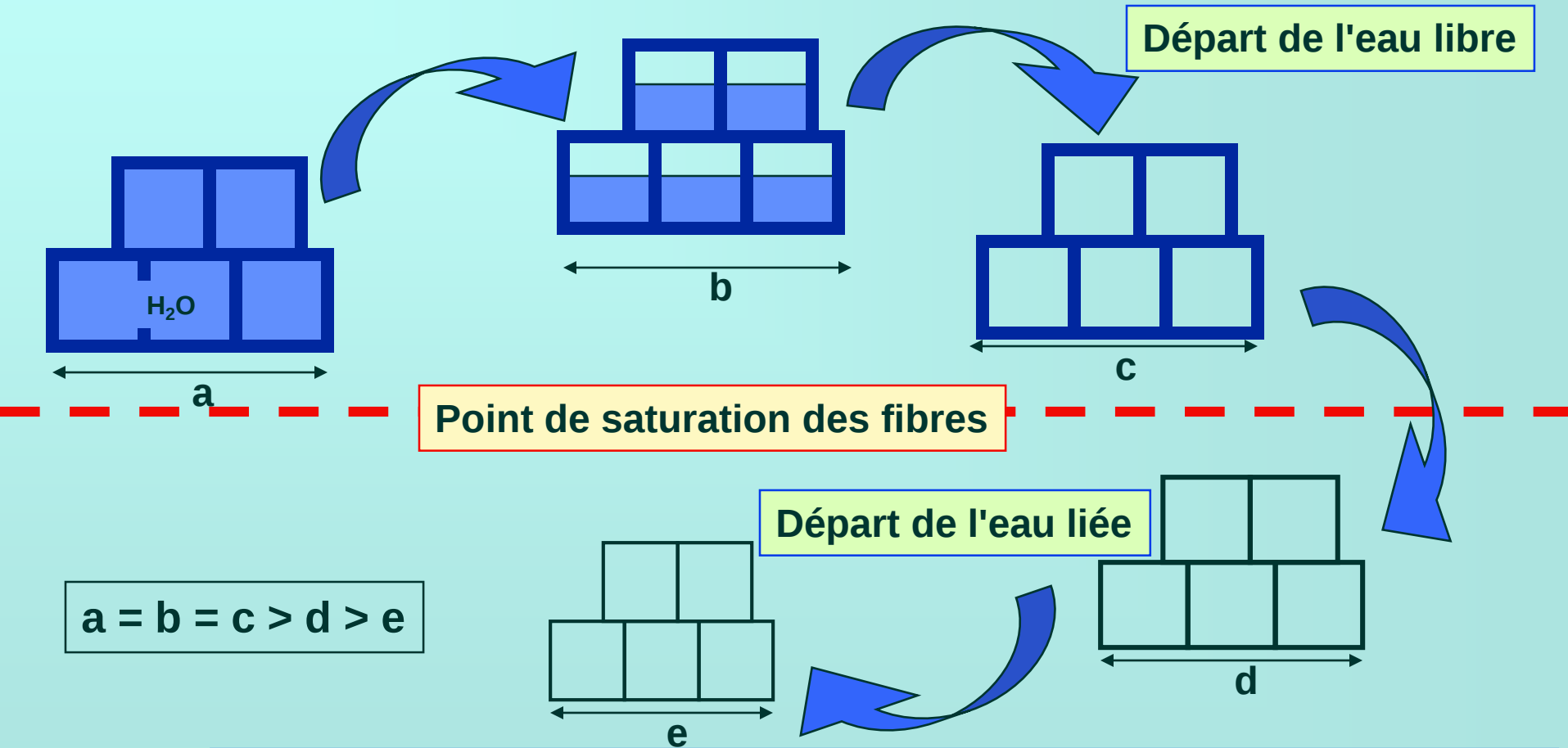
Sensibilité du bois vis-à-vis de l'humidité

Retrait de fibres sur un bois peu dégradé

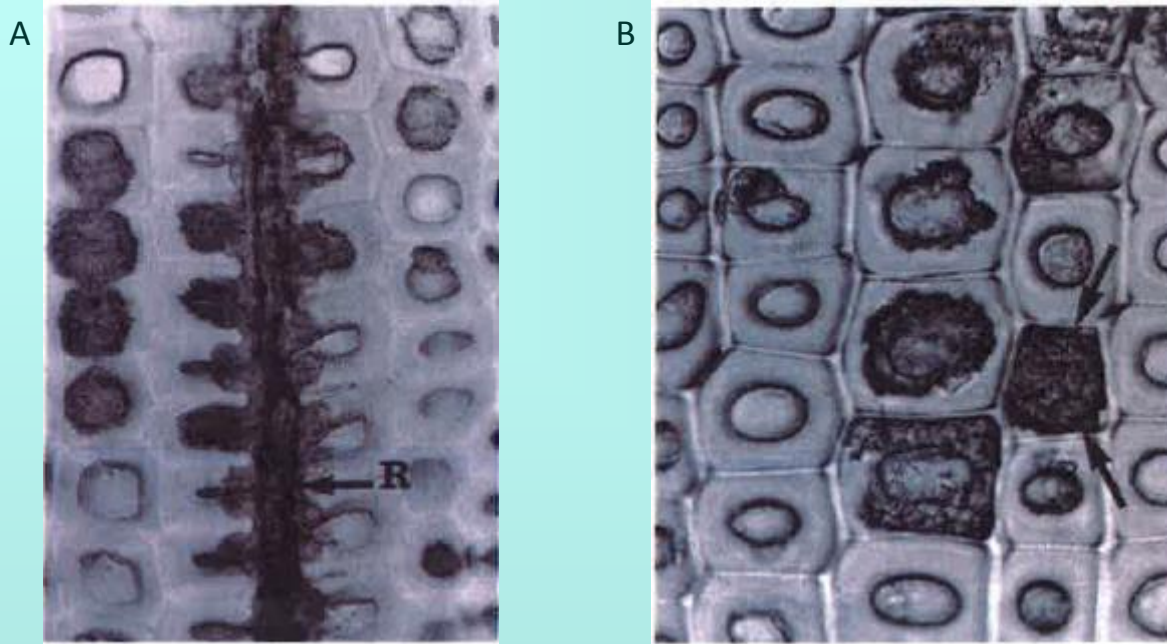


Point de saturation des fibres du bois contemporain = $M_{\text{eau liée}} / M_{\text{bois sec}} \# 30\%$

Sensibilité du bois vis-à-vis de l'humidité : phénomène de retrait de fibres (départ de l'eau liée)

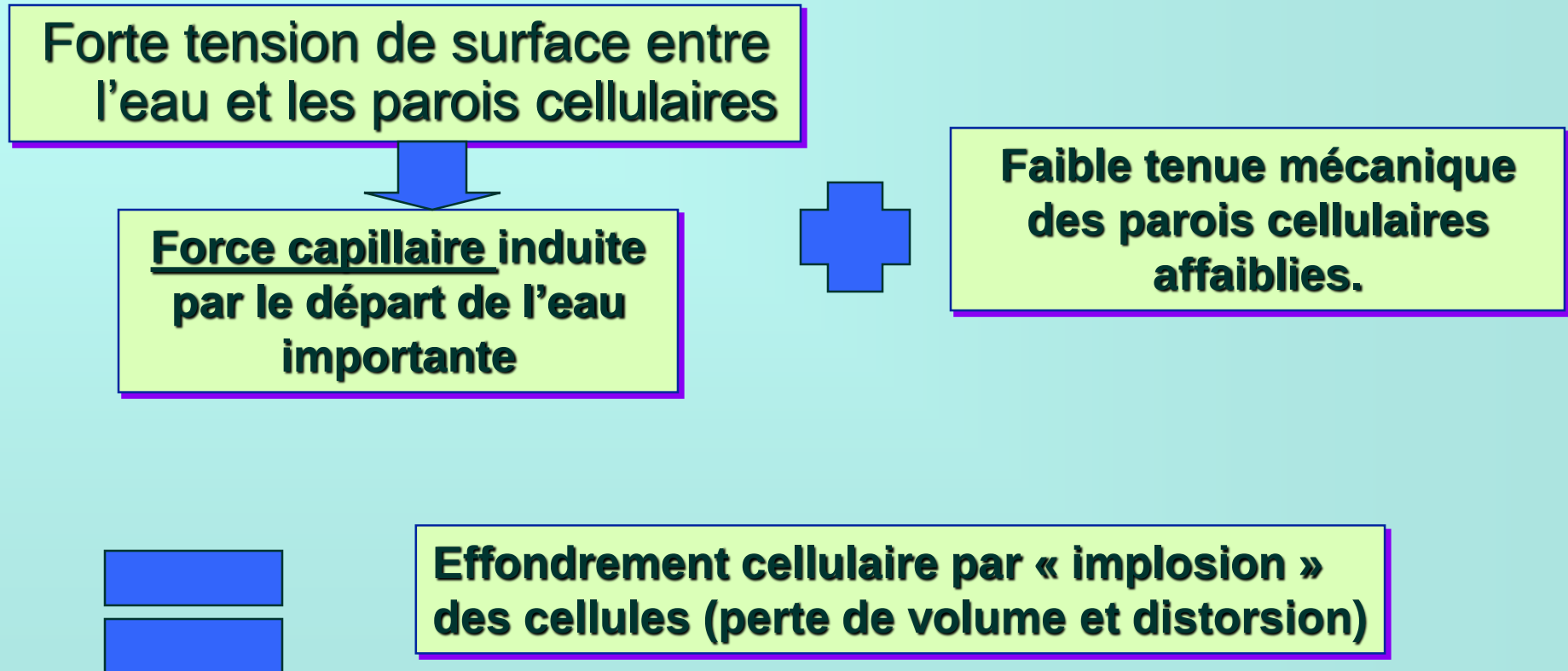


Erosion bactérienne

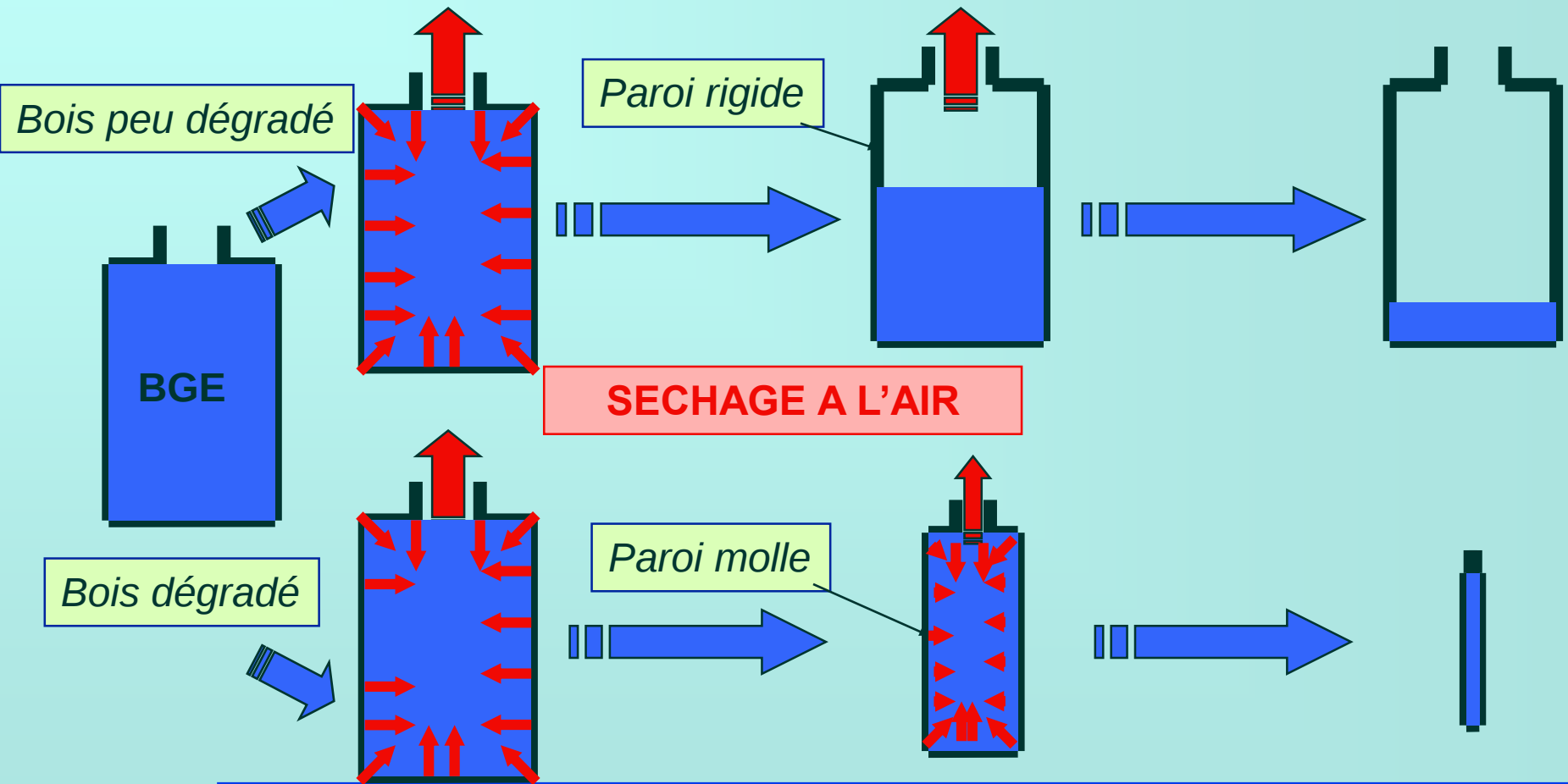


Light micrograph of wood samples, decayed by erosion bacteria; Dark parts the already degraded parts of the cells; A shows the penetration of the wood by bacteria through the rays (R); B shows the decay of the secondary cell wall in various states of decay

Origine de l'effondrement cellulaire induit par la dissolution de la cellulose (érosion bactérienne)

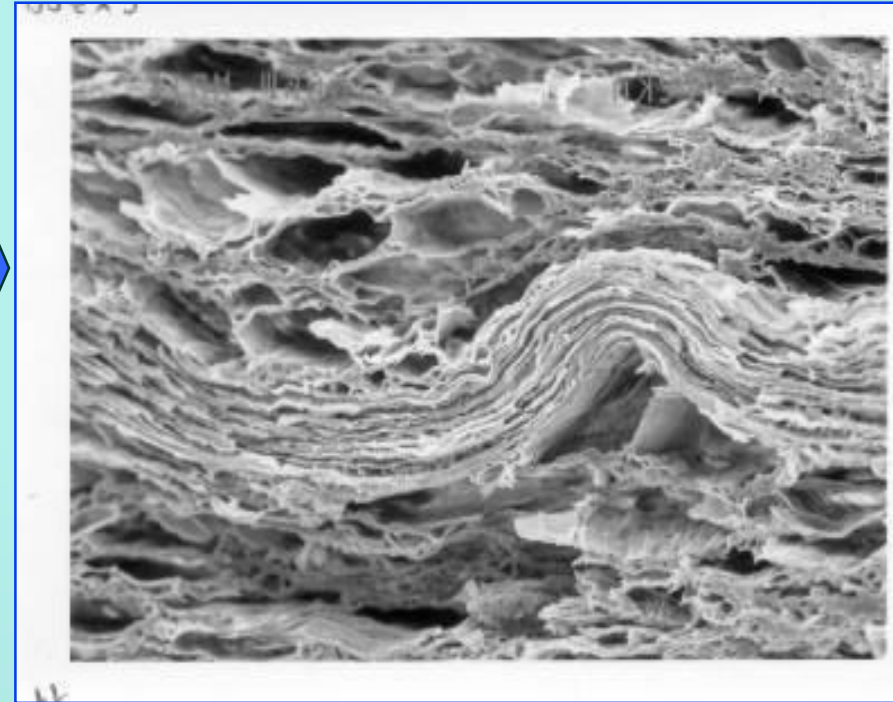
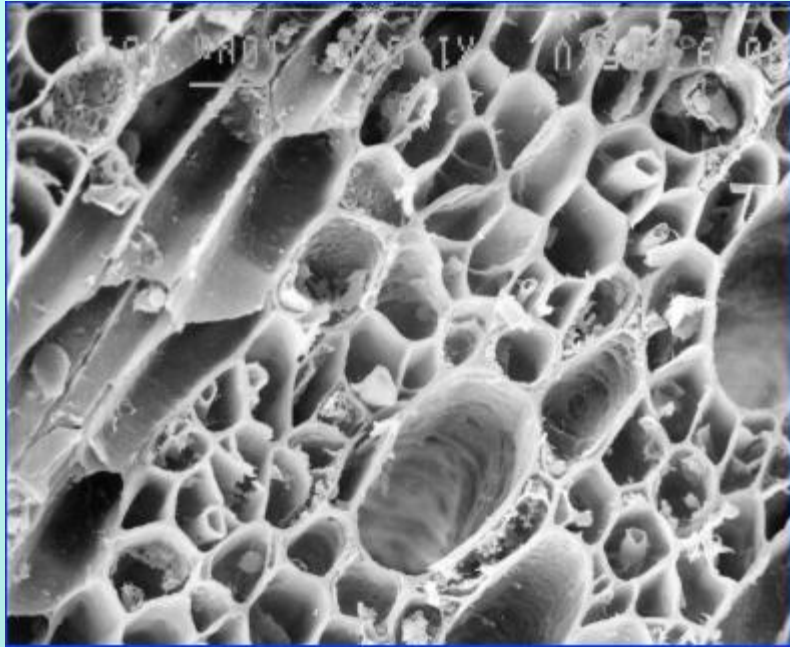


Principe de l'effondrement cellulaire: départ de l'eau libre forces capillaires



Tension capillaire $P=2\gamma/r$
 (r : rayon capillaire, γ : tension superficielle de l'eau 0.073 N/m)

Structure au MEB d'un bois archéologique après effondrement cellulaire



Séchage à l'air libre.

Rappels: il existe deux types de déformation du bois archéologique

	Bois peu dégradé	Bois très dégradé
Types de déformation	Retrait de fibre (perte d'eau liée)	Retrait de fibre + Effondrement (perte d'eau libre)
Perte de volume	< 10-30 %	> 50%
Réversibilité	Oui (fissures exceptées)	Non

Intérêt de la sublimation (Solide → Gaz)

Eviter l'effondrement cellulaire en figeant les parois cellulaires dans un solide (la glace), pendant toute la phase de séchage. Sans phase liquide, il n'y a plus de force capillaire.



Objectif : Sauver la forme et le volume de l'objet

... mais la lyophilisation n'a aucun effet sur le retrait de fibres



Les principes de la lyophilisation

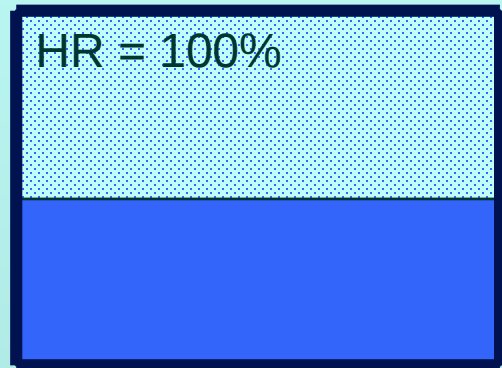


ATELIER
REGIONAL DE
CONSERVATION

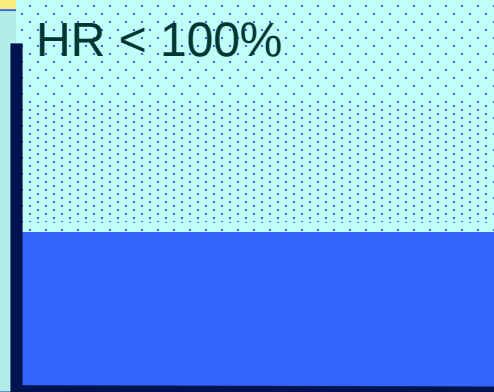
nucle^{ART}

Principe du séchage

Le principe de base du séchage dépend de la loi de physique suivante:
 Tout matériau volatile sous forme condensée (solide ou liquide)
 est en équilibre avec sa phase vapeur (gaz) jusqu'à la pression de vapeur saturante (équilibre).



Système fermé
 Equilibre atteint quand la pression
 partielle de vapeur =
 Pression de vapeur saturante



Système ouvert
 Equilibre non-atteint
 Pression partielle de vapeur <
 Pression de vapeur saturante
 Atmosphère avec un pouvoir séchant

Le séchage est un phénomène endothermique,
 il consomme de l'énergie que l'on doit fournir à l'objet qui doit-être séché

Pression de vapeur saturante de la glace en fonction de la température.

Température de la glace en °C	Pression de vapeur saturante de la glace	
	en mm HG ou Torr	en mbar
0°C	4,56	6,06
- 10°C	1,95	2,59
- 20°C	0,78	1,04
- 25°C	0,50	0,66
- 30°C	0,28	0,37
- 35°C	0,17	0,23
- 40°C	0,09	0,12
- 50°C	0,03	0,04
- 60°C	0,008	0,01

Définition du séchage

Traitement qui a pour but d'éliminer d'un corps, en totalité ou en partie, l'eau qui s'y trouve incorporée.

Deux actions physiques sont en cause :

**Transformation d'une phase condensée (solide, liquide) en vapeur d'eau (gaz),*

**Transport de matière : déplacement de gaz au-dessus de la surface.*



... du soleil et
... du vent

Les deux conditions pour faire un séchage + une condition supplémentaire pour la sublimation

1- Avoir un environnement avec un pouvoir séchant

$P_{\text{vapeur}} < P_{\text{vapeur saturante}}$
Ventilation, extraire la vapeur d'eau au-dessus de la surface à sécher, vide*

2- Fournir de l'énergie à l'objet
Chauffage, soleil, Infra Rouge*,...

La condition pour éviter le collapse

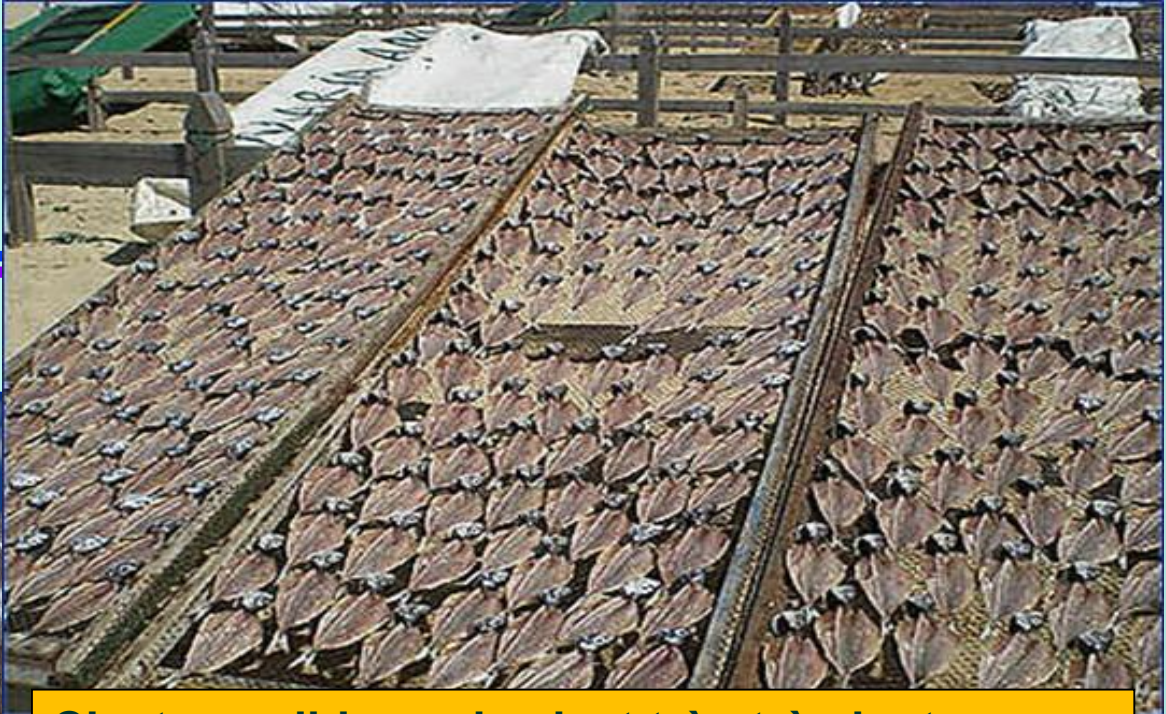


3- Congélation (sublimation)
(pas de force capillaire, paroi cellulaire bloquées)

**Solutions techniques utilisées dans la lyophilisation*



Sublimation atmosphérique



**C'est possible, mais c'est très très lent
(utilisée pour l'épave de la Bourse à Marseille)**

Comment augmenter le pouvoir séchant d'une atmosphère pour gagner en vitesse de séchage ? Par le vide

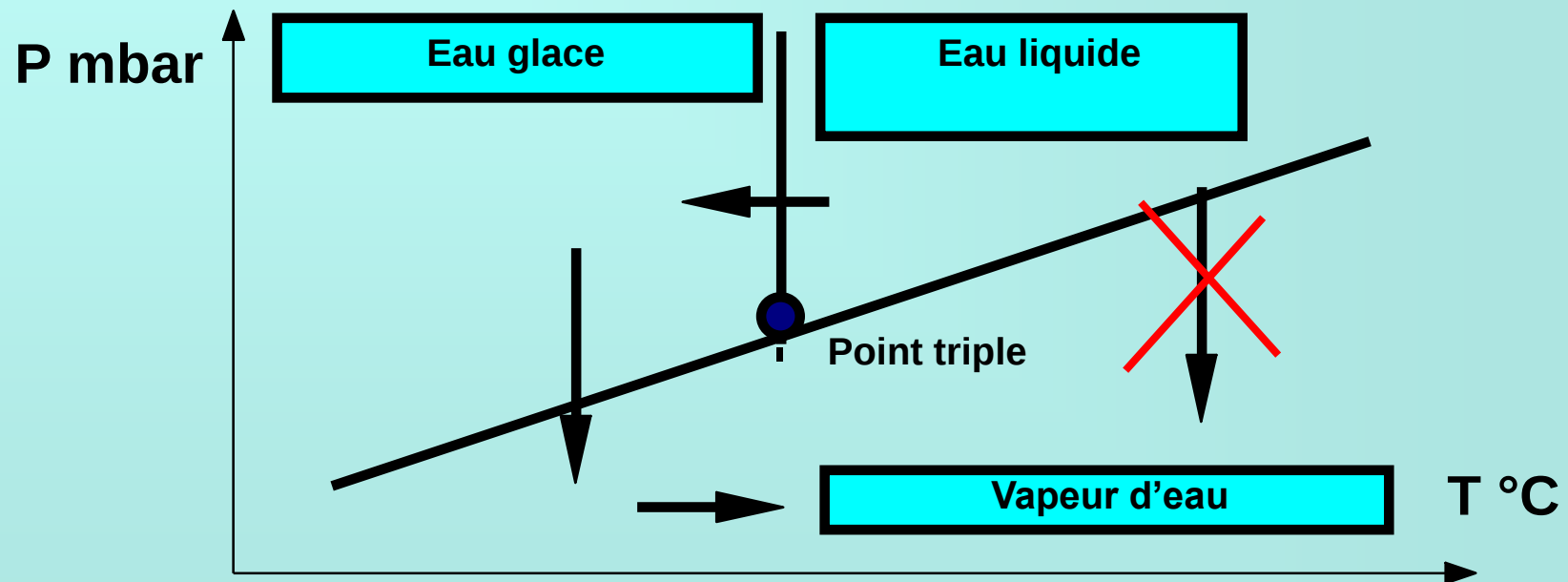
Le vide fait baisser de manière très forte toutes les pressions de vapeur partielle de tous les gaz à l'intérieur de l'enceinte autour de l'objet à sécher, notamment celle de la pression partielle de vapeur d'eau.

Le vide augmente donc artificiellement et sensiblement le pouvoir séchant de l'environnement de l'objet à sécher, donc la cinétique.

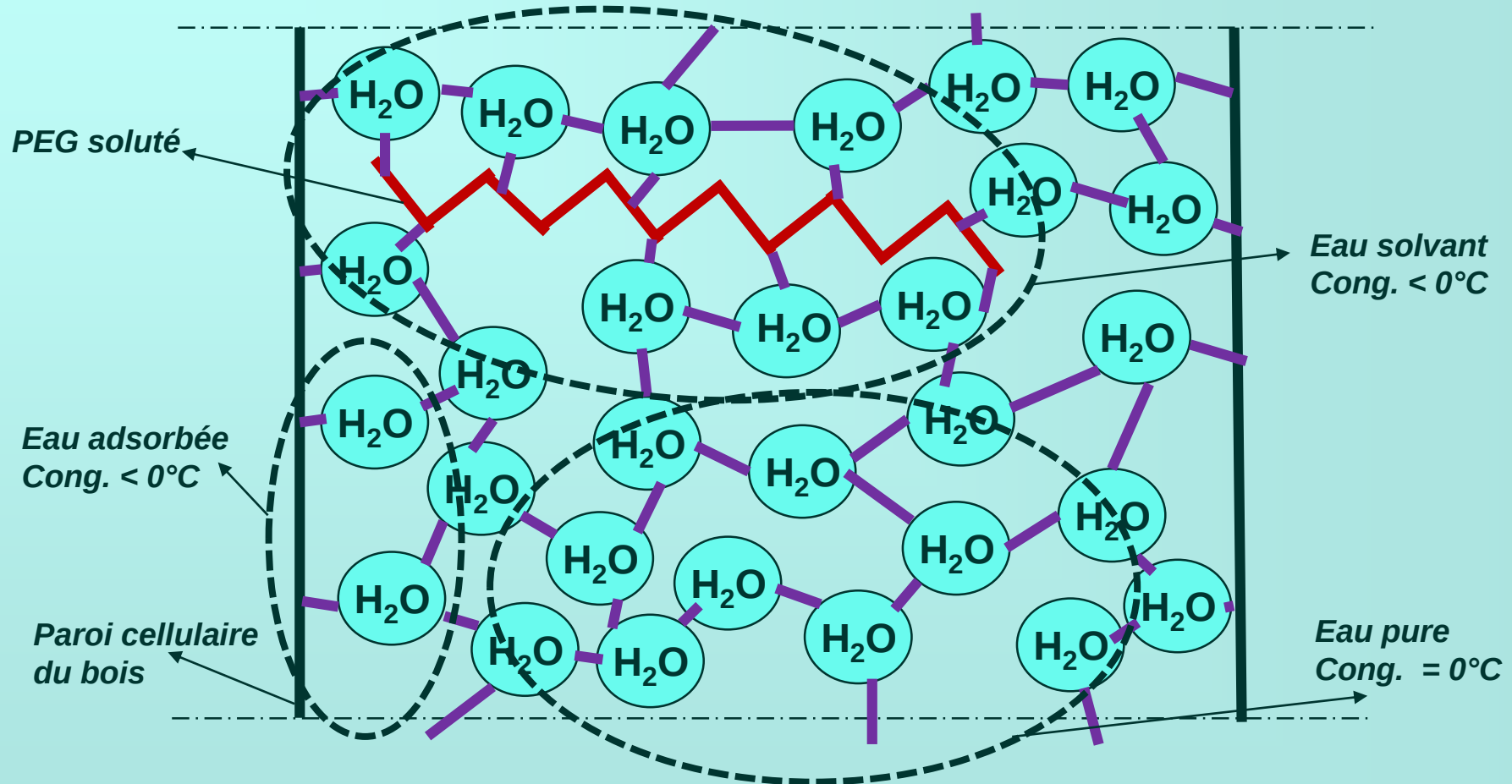


La sublimation de l'eau pure

Transfert de l'eau par sublimation (Solide $\rightarrow$ Gaz).



Eau liée, eau pure : impact sur la congélation



Température de congélation de l'eau selon le rapport eau liée/eau libre

Diamètre du capillaire (nm)	Température de congélation (°C)
Eau pure = eau libre Pas de capillaire	0
100	0.5
30	-2
3	-20
1	-80
Eau liée	Non congelable

Lyophilisation d'un mélange eau + PEG.

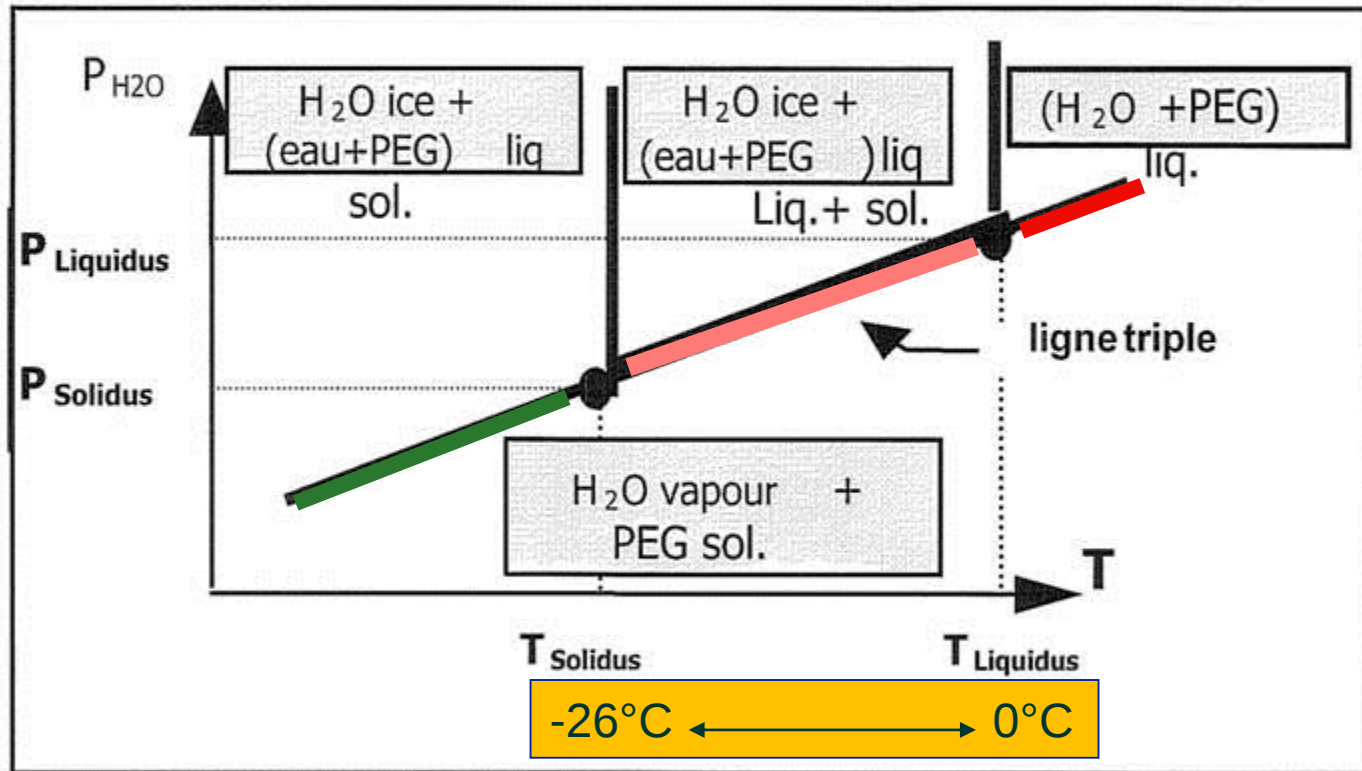
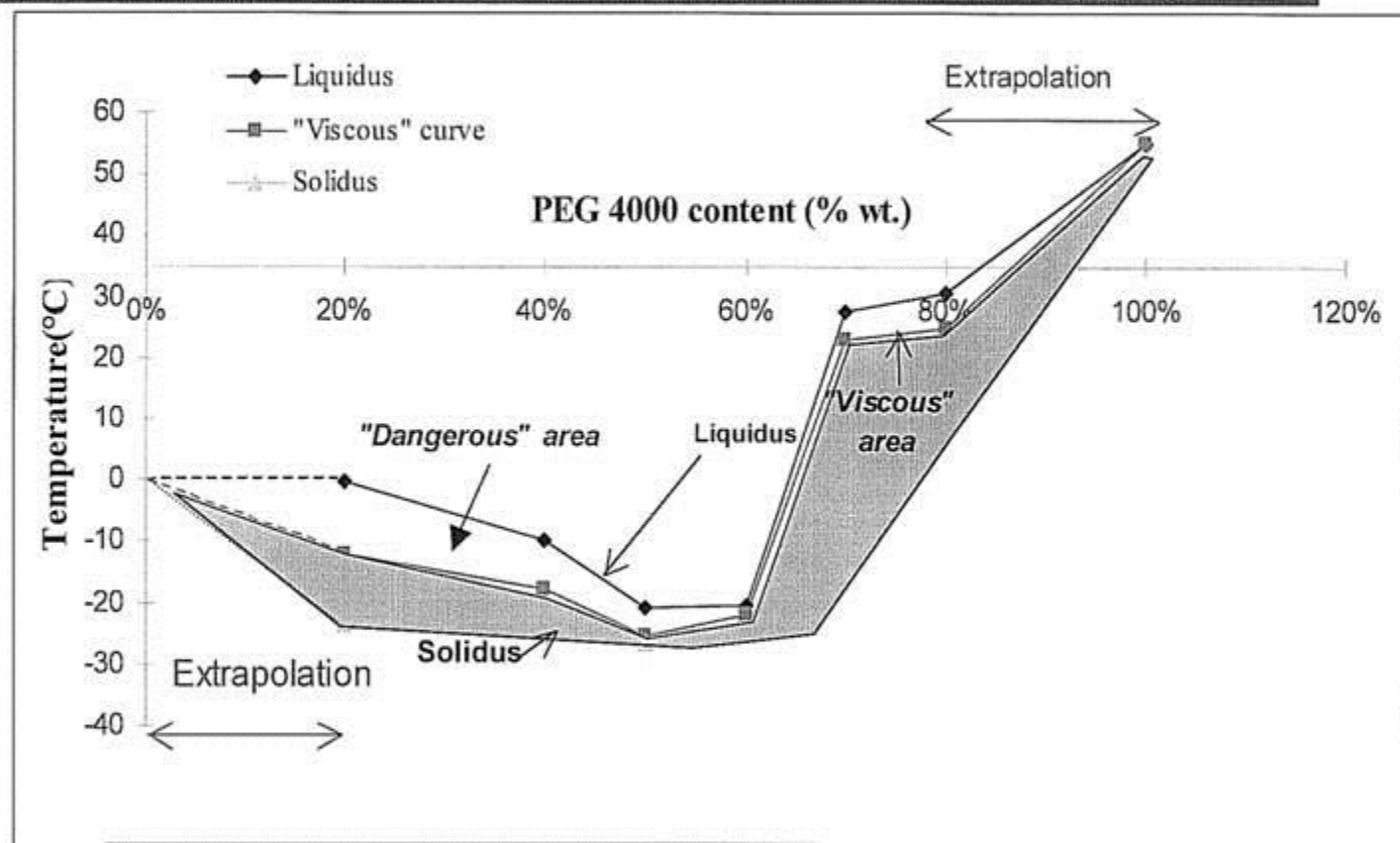
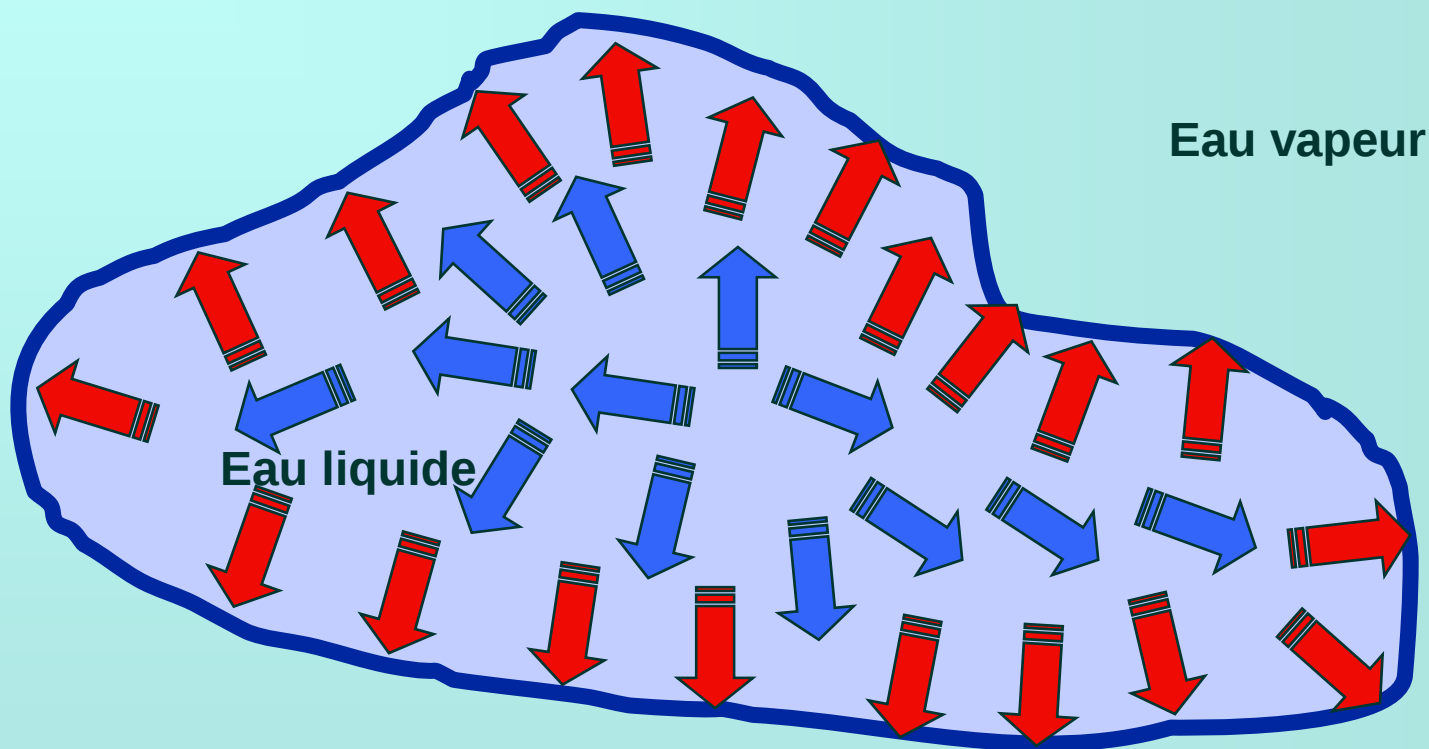


Diagramme de phases "eau + PEG 4000".

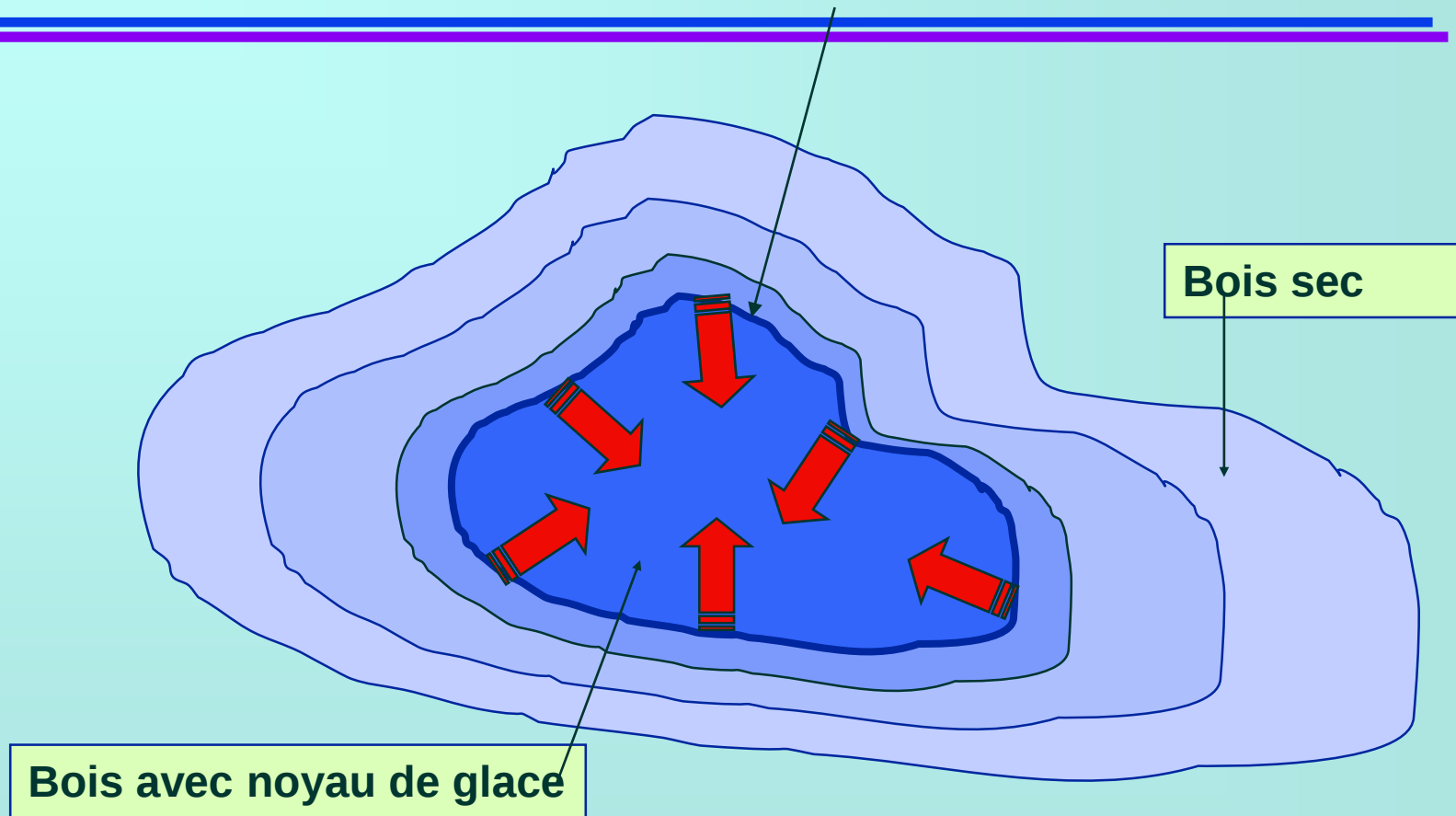


Séchage à l'air: Front de séchage = Surface de l'objet



Déplacement de liquide du centre vers la surface (drainage)

Lyophilisation: Front de séchage mobile



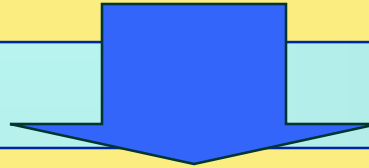
Le séchage par lyophilisation

1^{ère} étape:

Congélation du mélange eau + PEG à l'intérieur du bois.

Nécessité de descendre la température à -30°C .

La température de congélation d'un mélange eau + PEG 4000 est égale à -26°C .



2^{ème} étape:

Etablissement du vide à l'intérieur de l'enceinte de traitement.

La pression doit-être inférieure à $2 \cdot 10^{-1}$ mbar

Le vide permet de déclencher la sublimation de l'eau: la glace se transforme directement en vapeur sans passer par la phase liquide.

Les moyens de contrôle d'un cycle de lyophilisation

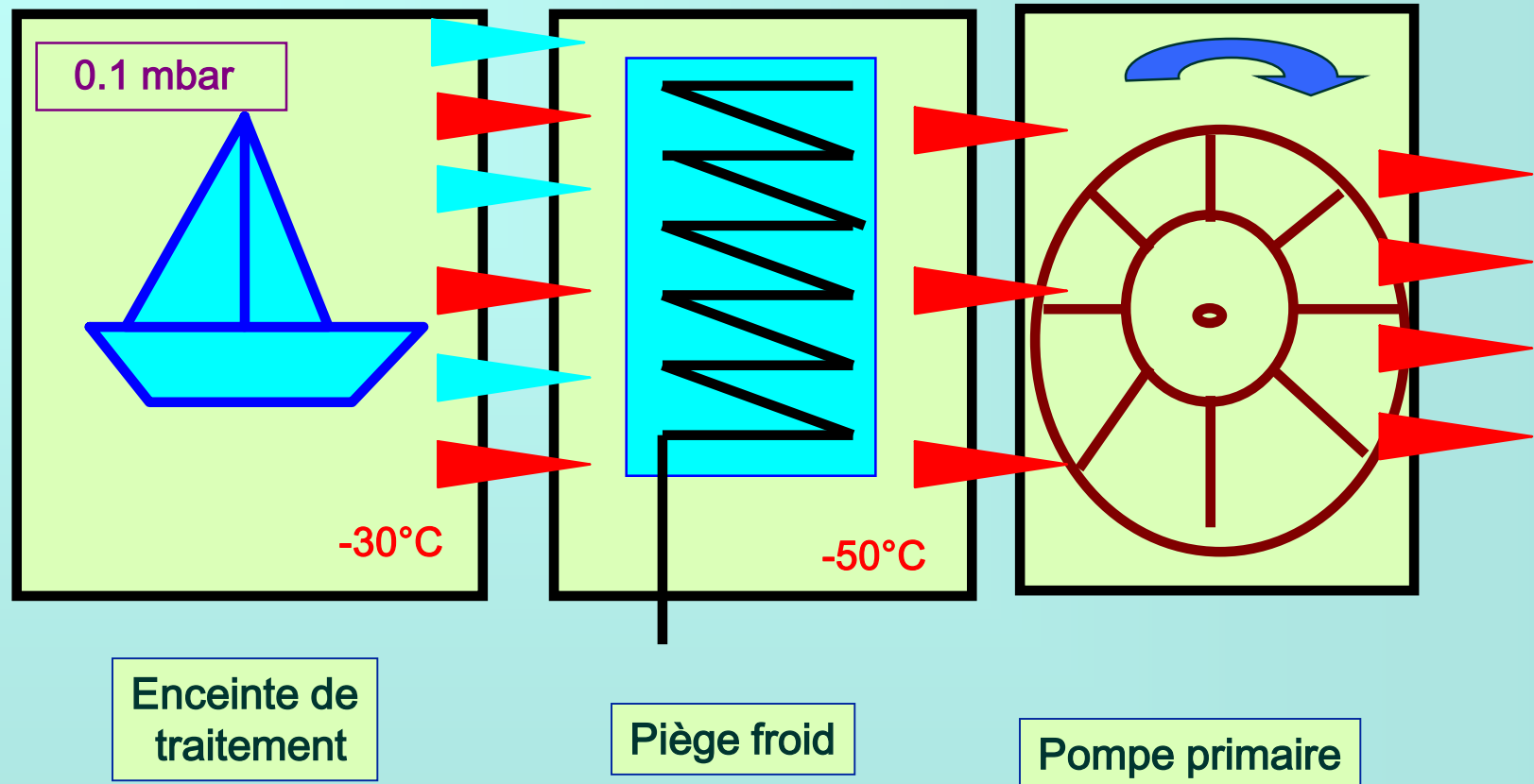
- Observation visuelle des objets à travers un hublot éventuel lors de la sublimation.
- Suivi des températures des objets les plus massifs et les plus humides.
- Contrôle de la température des pièges froids (inférieure à -50°C).
- Suivi du vide à l'intérieur des pièges (pression inférieure à 0.2 mbars).
- Suivi de la masse des objets.



Nettoyage de la surface des objets après imprégnation pour retirer les excès de PEG avant lyophilisation



Principe de fonctionnement d'un lyophilisateur

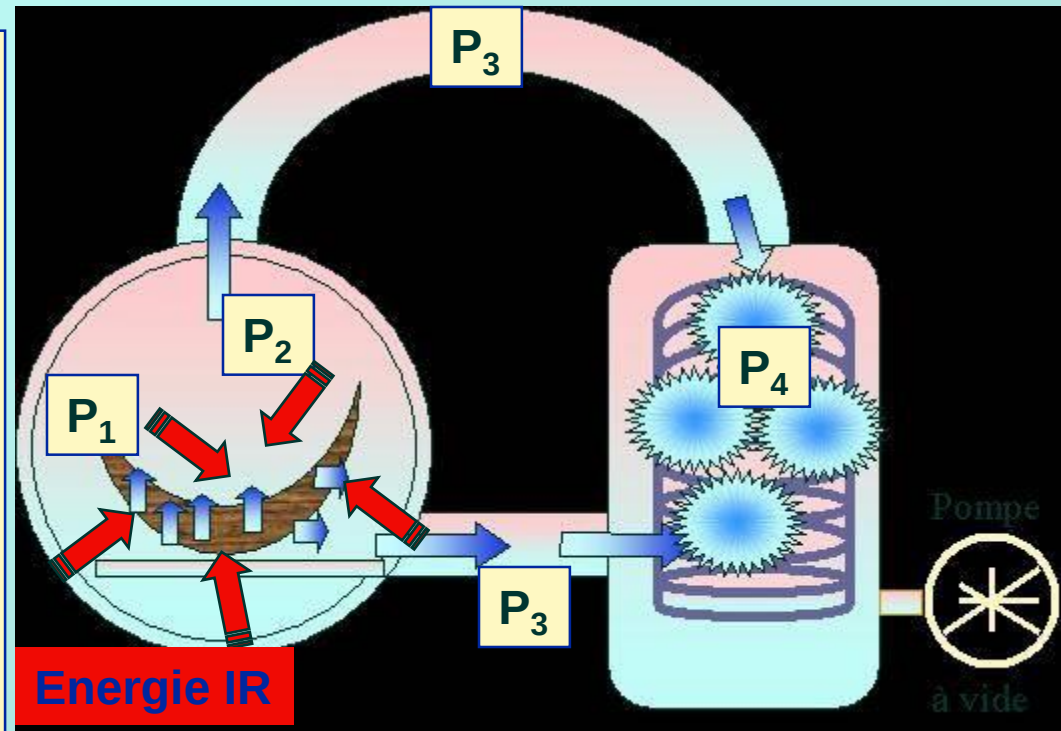


Les conditions nécessaires pour faire de la sublimation

1/ Température objet < Température de congélation du mélange eau + PEG

2/ Apport d'énergie pour sublimer la glace : gradient de température dans l'objet

3/ $P_{H_2O} < P_{H_2O \text{ saturante}}$:
Flux H_2O_v , gradient de $P_{\text{vapeur } H_2O}$ entre le piège et les objets



$$P_1 > P_2 > P_3 > P_4$$

Différents types de lyophilisateurs

Lyophilisateur avec
refroidissement actif
Refroidissement des objets
Pendant la sublimation
(Brede, Istanbul,...)

mois

Risque de décongélation faible
Séchage extrêmement lent, voire arrêter
Lyophilisateur plus cher
Fin de lyophilisation plus difficile à déterminer

Lyophilisateur
sans refroidissement actif
pendant la sublimation
(ARC-Nucléart)

semaines

Risque de décongélation partielle

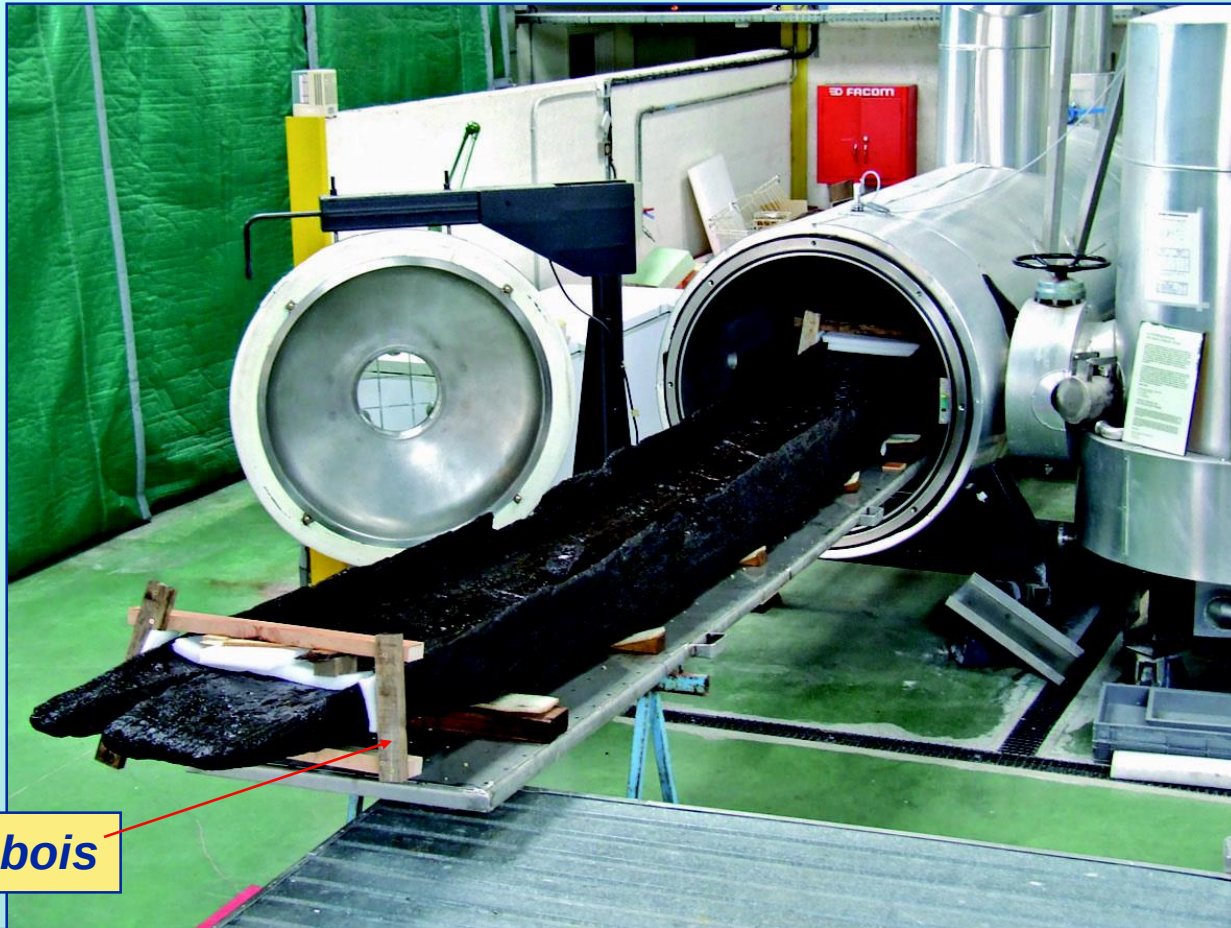
Lyophilisateur industriel
Plateau chauffant (50°C)
(Lyofal)

Lyophilisation très rapide
Risque de chauffer les objets
Nécessite une très bonne reproductibilité du chargement



jours

Formage du bois pendant le séchage: Maintien du bois pendant la lyophilisation



Bridage du bois

Texas, Danemark ont réalisé des supports de lyo spécifiques à chaque objet. Nous le faisons ponctuellement à l'initiative des restaurateurs

