Table des matières

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Introduction 7
Problématique 7
Contexte 7
Objectifs 8
Organisation 8
1. Le bronze dans l'art exposé en extérieur 9
1.1. Patine naturelle / Patine artificielle 10
1.2. Corrosion du cuivre 11
2. Traitements de surface des cuivreux exposés en extérieur 12
2.1. Généralités 12
2.2. Biopatine 13
2.3. Benzotriazole 14
3. Méthodologie de mesure du taux d'oxygène 15
4. Mise en place des mesures du taux d'oxygène 16
4.1. Définition des échantillons 17
4.2. Synthèse de la brochantite et mise en forme des pastilles 18
4.3. Définition des groupes d'échantillons utilisés 19
4.4. Application d'une couche d'isolation au Paraloïd B72 20
4.5. Application du traitement biopatine 20
4.6. Application du traitement au benzotriazole 21
4.7. Fabrication des boîtes 22
4.8. Scellage des boîtes 23
4.9. Test d'Oddy pour les matériaux utilisés 24
4.10. Ouverture des boîtes 27
5. Résultats 28
5.1. Spectroscopie FTIR 28
5.1.1. Echantillons non traités 28
5.1.2. Echantillons traités avec la biopatine 30
5.1.3. Echantillons traités au benzotriazole 31
5.2. Colorimétrie 32
5.2.1. Echantillons non traités 32
5.2.2. Echantillons traités avec la biopatine 34
5.2.3. Echantillons traités au benzotriazole 35
5.3. Mesures du taux d'oxygène 36
5.3.1. Echantillons non traités 37
5.3.2. Echantillons traités avec la biopatine 38

5.3.3. Echantillons traités au benzotriazole ... 40
5.3.4. Test à blanc ... 41
6. Discussion des résultats ... 41
6.1. Regard critique sur la mise en application du test ... 41
6.2. Comparaison des traitements de surface ... 42
Synthèse ... 45
Conclusion ... 46
Références bibliographiques ... 47
Liste des figures ... 50
Liste des tableaux ... 52
Glossaire ... 53
Annexes ... 54
1. Caractéristiques techniques de l'appareil Fibox 4 ... 54
2. Devis pour un appareil Fibox 4 ... 55
3. Protocole de synthèse de la brochantite ... 56
4. Plans des boîtes pour les échantillons ... 56
5. Protocole du test d'Oddy ... 57
6. Grilles d'évaluation du test d'Oddy ... 57
7. Valeurs colorimétriques du test d'Oddy ... 58
8. Photographies ... 59
8.1. Coupons 1, 6, 9 et pastilles 1, 2, 3 après biopatine, après expérience ... 59
8.2. Coupons 2, 7 et 12 avant et après benzotriazole, après expérience ... 60
8.3. Coupons 5, 8 et 11 et pastilles 7, 8 et 9 non traités ... 61
8.4. Echantillons test d'Oddy ... 62
9. Spectres ... 65
9.1. Référence de la brochantite synthétisée ... 65
9.2. Coupons 8 et 11 non traités avant et après l'expérience ... 66
9.3. Pastilles de brochantite 8 et 9 non traitées avant et après l'expérience ... 67
9.4. Coupons 1, 6, 9 avant et après biopatine ... 68
9.5. Coupons 1, 6, 9 après biopatine et après expérience ... 69
9.6. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 avant et après biopatine ... 71
9.7. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 après biopatine et après expérience ... 72
9.8. Coupons 2, 7, 12 avant et après benzotriazole ... 74
9.9. Coupons 2, 7, 12 après benzotriazole et après expérience ... 75
9.10. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 avant et après benzotriazole ... 77
9.11. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 après benzotriazole et après expérience ... 78

10. Colorimétrie 80
10.1. Coupons 1, 6, 9 traités avec la biopatine 80
10.2. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 traités avec la biopatine 80
10.3. Coupons 2, 7, 12 traités au benzotriazole 81
10.4. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 traités au benzotriazole 81
11. Mesures du taux d'oxygène 82
11.1. Pastilles de brochantite 7, 8, 9 non traitées 82
11.2. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 traitées biopatine 82
11.3. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 traitées benzotriazle 83
12. Fiches techniques des produits utilisés 84
12.1. Benzotriazole 84
12.2. Billes de Biloxit™ 86
12.3. Araldite® Fusion, résine et durcisseur 87
12.4. Silicone non corrosif 89

Résumé

Les objets d'art constitués d'alliages cuivreux se retrouvent dans une grande variété de collections patrimoniales, tel que les collections d'Antiquité, les collections d'objets techniques et scientifiques ou encore l'art moderne. Dans ce travail de Bachelor, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux objets en bronze exposés en extérieur, tel que les statues, les sculptures ou encore les fontaines.

L'étude présentée ici consiste à comparer un traitement de stabilisation pour les alliages cuivreux déjà bien établi dans le domaine de la conservation-restauration, à savoir, le benzotriazole, avec un nouveau traitement mis en place ces dix dernières années, la biopatine. Le benzotriazole (BTA) est un inhibiteur de corrosion permettant de former des complexes Cu-BTA à l'interface avec la surface métallique d'un objet. La biopatine quant à elle est un traitement utilisant un champignon afin de créer une nouvelle couche protectrice en surface de l'objet. Le but est de transformer la patine de surface, composée d'hydroxy-sulfates et d'hydroxy-chlorures, en oxalates de cuivre, qui sont une forme de composés plus stables et insolubles.

Pour réaliser cette comparaison, nous avons utilisé une méthode récente permettant d'étudier la consommation d'oxygène d'un objet métallique au cours de son processus de corrosion en enceinte fermé. Afin de caractériser les éventuelles modifications de la surface, nous avons également effectué des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avant et après les traitements de surface, ainsi qu'après les mesures du taux d'oxygène. Enfin, des mesures de colorimétrie ont permis d'évaluer le changement chromatique dû aux traitements de surface en comparant les valeurs Lab des échantillons traités avec ceux des échantillons de référence non traités.

Les résultats des mesures du taux d'oxygène ainsi que les analyses FTIR nous laissent penser que les deux traitements de surface ont un effet protecteur similaire. En revanche, nous avons observé des changements chromatiques plus importants avec le traitement au benzotriazole qu'avec la biopatine.
Pour une première mise en application de la méthode de mesures du taux d'oxygène, nous sommes satisfaits d'avoir obtenu des résultats probants. Nous sommes également ravis de savoir que de nouveaux traitements de surface sont actuellement développés pour les objets en alliages cuivreux.

Abstract

We found in a lot of museum collections copper based artefacts, like in historic museum, or modern art museum. In this Bachelor diploma, we will focus on outdoor bronze artefacts such as sculptures, statues or fountains.

This document presents a comparison of two stabilisation treatments for copper alloys: the well-known benzotriazole and a new treatment named biopatine. The benzotriazole (BTA) is a corrosion inhibitor forming Cu-BTA complexes on the surface of metallic objects. The biopatine consists in using fungi to transform the patina composed from hydroxysulfates and hydroxychlorides into copper oxalates that are known to be more stable and insoluble.

To realise the comparison, we use a new method based on the study of the oxygen consumption of metal during the formation of corrosion into a closed container. To characterise the surface transformation before and after treatment and after measurement, we realise Fourier Transform InfraRed microspectroscopy (FTIR) analysis. We also made some colorimetric analysis to identify eventually chromatic alterations of the surface after treatment.

The oxygen measurements results and the FTIR analysis show similar surface protection effects between the benzotriazole and the biopatine. But the colorimetry shows that the benzotriazole treatment gets the surface darker than the biopatine treatment.

For a first application of this oxygen consumption method, we are satisfied to get convincing results. We are also glad to see that new surface treatments are coming out for copper based artefacts.

Introduction

Problématique

Les sculptures en bronze exposées en extérieur, les monuments ou encore les statues que nous rencontrons au quotidien font partie de notre patrimoine culturel. C'est pour cette raison que nous devons les préserver de leur environnement particulièrement agressif. La pluie, le gel, le soleil, les polluants, les températures fluctuantes sont autant de facteurs pouvant dégrader les alliages cuivreux en corrodant leur surface[1]. Les moyens couramment utilisés jusqu'à ce jour pour les protéger sont des cires naturelles ou artificielles, des résines ou encore des inhibiteurs de corrosion*[2] appliqués sur la surface. Il s'agit de méthodes de protection ayant une efficacité sur le court terme. Dans la plupart des cas, il est nécessaire de répéter fréquemment l'application d'une couche de protection (idéalement tous les deux ans).

Les objets en bronze exposés en milieu urbain (atmosphère polluée) présentent une patine de surface généralement de couleur verte. Elle est composée de brochantite (composition : $Cu_4SO_4(OH)_6$) ainsi que d'antlérite et de posnjakite. La nature des produits de corrosion constituant la patine sera différente en fonction de la pollution de l'air mais aussi du ruissellement ou non suivant les zones, des eaux de pluie. Selon un article de Luc Robbiola, Christian Fiaud et Stéphane Pennec[3], les surfaces corrodées lessivées par l'eau de pluie présentent des zones poreuses de couleur vert pâle ainsi que des zones dures et compactes de couleur noire. L'eau de pluie (en général acide) va favoriser la dissolution de la brochantite qui est suivie par la précipitation d'antlérite. D'autres facteurs entrent également en jeu dans la corrosion du bronze en milieu extérieur (telle que la composition de l'alliage), influençant le processus de corrosion et rendant ainsi ce phénomène complexe.

Contexte

Le contexte de notre travail regroupe deux sujets d'actualité en conservation-restauration. Le premier sujet est basé sur la mise au point d'un nouveau traitement de surface pour les alliages cuivreux, dénommé *biopatine*[4]. Depuis environ dix ans, plusieurs projets de recherche en conservation (projets Eu-ARTECH[5], BAHAMAS[6], CTI Biopatines[7]) se sont ainsi succédés afin d'évaluer ce traitement de

[1] Brostoff, 2003, p. 1-3.
[2] Les termes suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire en page 53.
[3] Robbiola *et al.,* 1993.
[4] Joseph *et al.*, 2013.
[5] Access, Research and Technology for the conservation of the European Cultural Heritage, 2004-2009.
[6] Biological patinA for arcHaeological and Artistic Metal ArtefactS, 2010-2012.
[7] Biopatines protectrices ou esthétiques pour objets en alliage cuivreux, 2013-2014.

surface pour les alliages cuivreux archéologiques et exposés en extérieur (ces derniers étant au cœur de notre sujet). Le but de la biopatine est d'utiliser un champignon afin de créer une nouvelle couche protectrice en surface de l'objet. Plus précisément, la patine de surface composée d'hydroxy-sulfates et d'hydroxy-chlorures de cuivre est transformée en oxalates de cuivre plus stables et insolubles.
Le deuxième sujet repose sur une nouvelle technique peu invasive consistant à mesurer le taux d'oxygène consommé par le métal au cours du processus de corrosion. Une forte consommation d'oxygène par un objet métallique sous-entendrait qu'il est instable[8]. La méthode a servi jusqu'à présent à vérifier l'efficacité de traitement de stabilisation tel que la dessalaison d'objets archéologiques ferreux. La méthode a été présentée à plusieurs reprises dans des publications notamment par H. Matthiesen et D. Watkinson[9].

Objectifs

Notre sujet de Bachelor consiste à comparer, en mesurant le taux d'oxygène, deux traitements de surface pour les objets en bronze exposés en extérieur, à savoir, la biopatine et le benzotriazole. L'objectif est d'évaluer l'efficacité du nouveau traitement de surface développé, par rapport à un traitement déjà connu, tout en utilisant une technique peu invasive (encore peu été employée jusqu'alors). Dans ce travail, nous allons mesurer le taux d'oxygène consommé, ou non, par des échantillons représentatifs d'une surface extérieure en cuivre corrodée naturellement.

Organisation

Notre travail débutera par une présentation du bronze dans l'art ainsi qu'une brève explication sur le processus de corrosion du cuivre pour donner les bases à la compréhension de notre étude. Nous parlerons ensuite des deux traitements de surface que nous souhaitons comparer pour ensuite présenter la méthodologie des mesures du taux d'oxygène. Notre expérience s'effectuera sur neuf coupons de cuivre (2,5 x 2,5 cm) provenant d'une toiture ayant une patine urbaine naturelle de couleur verte et neuf pastilles de brochantite synthétisée en laboratoire et compressée. Chaque échantillon sera placé dans une enceinte hermétiquement fermée afin d'avoir des mesures individuelles. Nous travaillerons dans une atmosphère à 100 % d'humidité relative (HR) afin d'accélérer le processus de corrosion du cuivre et ainsi obtenir en deux mois des mesures exploitables. Toutes les mesures se feront au laboratoire de microbiologie de l'Université de Neuchâtel dans une salle quotidiennement utilisée ayant une température ambiante variant entre 20 et 28 °C. Ces mesures, présentées sous la forme de graphiques, nous permettront d'étudier le comportement des échantillons par rapport à l'oxygène présent dans l'air. Une mise en place méticuleuse du test se

[8] Matthiesen et Stemann-Petersen, 2013.
[9] Matthiesen et Wonsyld, 2010; Matthiesen et Stemann-Petersen, 2013; Watkinson D. et Rimmer M., 2013.

Rapport-Gratuit.com

révèle être un élément déterminant pour la réussite de notre démonstration. En effet, nous allons nous baser sur des documents écrits pour appliquer la méthode de mesures.

Les échantillons sélectionnés pour ce test seront caractérisés par des analyses colorimétriques nous permettant de comparer les changements de couleur de la patine avant et après les traitements de surface. Nous verrons également si d'autres modifications colorimétriques ont pu apparaître après deux mois. Des analyses en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) seront également entreprises afin de caractériser la surface des échantillons au niveau moléculaire. L'interprétation de ces analyses viendra compléter les informations que nous aurons obtenues grâce aux mesures du taux d'oxygène dans le but d'avoir plusieurs points de vue lors de notre discussion sur les traitements de surface que nous souhaitons comparer. Nous avons également prévu de faire un test de vieillissement des matériaux (test d'Oddy) afin de vérifier si les matériaux utilisés pour nos enceintes scellées émettent des composés organiques volatiles. Le but étant de savoir s'ils ont pu jouer un rôle dans la corrosion de nos échantillons.

1. Le bronze dans l'art exposé en extérieur

Nous rencontrons fréquemment des sculptures, des fontaines ou encore des monuments dans les jardins ou les espaces publics (voir fig. 1)[10]. Ces œuvres d'art, souvent de couleur verte ou brune, sont constituées de bronze, un alliage cuivreux apprécié par les artistes pour ses propriétés physiques et mécaniques[11]. Le bronze peut facilement être coulé à chaud dans un moule avec par exemple la technique de la « cire perdue* ». Il permet d'avoir une finition de surface révélant les détails d'une sculpture[12]. Les objets d'art en bronze peuvent avoir un rôle purement esthétique, mais peuvent aussi avoir une valeur historique ou commémorative. Comme nous le dit la citation suivante, les sculptures extérieures fournissent de nombreuses informations sur une population : *« In addition, a considerable number of important information on civilization is gathered by observing and studying sculptured monuments. This information involves the style, the medium and the process of creation[13]. ».* Témoin de notre patrimoine culturel, nous nous devons de tout mettre en œuvre pour conserver cet héritage.

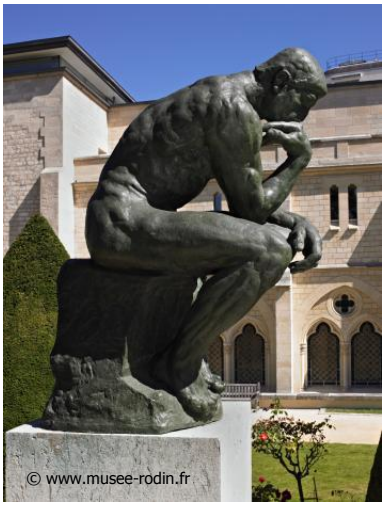


Fig. 1 : le Penseur de Rodin, 1903

[10] Degrigny (éd.), 2001, p. 17-18.
[11] Rama, 1995, p.279.
[12] Ibidem.
[13] Degrigny (éd.), 2001, p. 19.

1.1. Patine naturelle / Patine artificielle

Dans le cadre de notre travail, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la patine recouvrant les sculptures en bronze. Il est indispensable de différencier la patine d'une couche de corrosion. Une patine est certes composée de produit de corrosion, mais elle a d'abord un rôle protecteur et esthétique. D'après l'ouvrage de David A. Scott[14], le terme « patine artificielle » désigne une couche uniforme préservant la forme et les détails de l'objet métallique alors qu'une « patine naturelle » est formée au cours du temps suite à l'interaction avec l'environnement. Cette couche de corrosion peut être parfois hétérogène avec divers dépôts minéraux suite à une attaque chimique et physique (phénomène de déposition de particules) de l'environnement sur l'objet. La figure 2 illustre une stratigraphie type d'un objet en bronze composé d'un noyau métallique en bronze, d'une couche de cuprite et enfin une couche de brochantite.

La patine d'un objet métallique, qu'elle soit naturelle ou artificielle, joue un rôle passivant car, une fois formée, elle va protéger le métal situé en-dessous des facteurs externes de dégradation (oxygène, eau ou polluants)[15].

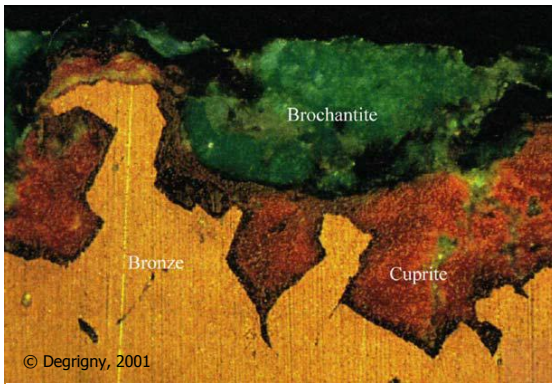


Fig. 2 : stratigraphie d'un bronze corrodé (jaune = bronze, rouge = cuprite, vert = brochantite).

La citation suivante décrit en détail le concept de patine comme nous la considérons dans ce travail :
« Exposés à l'air, à l'oxygène, aux agents atmosphériques, les éléments métalliques composant l'alliage (Cu-Zn-Sn-Pb, etc.) vont se recouvrir d'une couche d'oxyde (combinaison d'un élément métallique avec l'oxygène contenu dans l'air) de dépôts et de combinaisons chimiques diverses qui vont modifier plus ou moins rapidement dans le temps la teinte de départ pour finalement donner une teinte, une patine naturelle vert de gris telle que nous la connaissons sur la plupart des œuvres exposées en plein air. Cette patine naturelle, vert de gris, est de coloration variable avec d'abord la composition de l'alliage et ensuite la nature de l'atmosphère qui l'entoure (pluie, pollutions atmosphériques, corrosions diverses, etc.). […] La patine exécutée par le fondeur est donc une patine artificielle qui lui permet de choisir et de contrôler la coloration des œuvres, ceci dans un but décoratif et toujours avec l'accord de l'artiste[16]. ».

[14] Scott, 2002, p. 10.
[15] Volfovsky, 2001, p. 41-42.
[16] Rama, 1995, p.333.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

1.2. Corrosion du cuivre

La surface d'un métal est le siège de tout échange avec son environnement. Le bronze est un alliage composé majoritairement de cuivre (75 à 90 %) mélangé avec de l'étain (4 à 25 %) et un faible pourcentage de plomb et de zinc. Nous allons ici nous focaliser sur la corrosion du cuivre. Pour que le cuivre se corrode, il est nécessaire d'avoir trois éléments différents en contact : le matériau métallique, l'oxygène[17] et l'eau. Ainsi, le processus électrochimique* de corrosion peut avoir lieu tel qu'il est schématisé sur la figure 3.

La corrosion se forme par une réaction d'oxydo-réduction permettant un échange d'électrons et d'ions métalliques entre la surface du métal et son environnement (eau + dioxygène), dont résultent des oxydes métalliques. L'eau nécessaire à la réaction peut se trouver soit directement à la surface du métal sous forme liquide (eau de pluie), ou alors dans l'air par l'humidité relative[18].

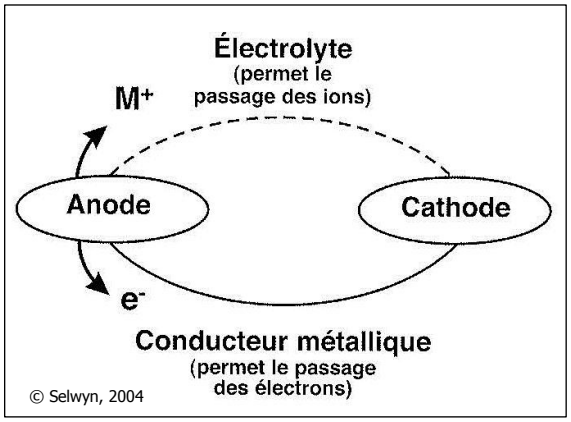


Fig. 3 : schéma du processus électrochimique de corrosion.

« L'adsorption [à la surface du métal] n'est pas uniquement le fait de l'oxygène, mais peut se produire avec des « polluants » au sens le plus général du terme […]. Ces « polluants » diminuent l'effet de passivation car ils entrent en compétition avec les atomes d'oxygène formateurs du film d'oxyde passivant, et provoquent des « trous », ou piqûres, par où passent les réactifs responsables de la corrosion[19]. ».* En d'autres termes, l'oxydation de surface a un effet passivant en formant une barrière contre les agents corrosifs de l'environnement. Le métal en-dessous va donc se corroder moins rapidement. Par contre, dans un milieu urbain, l'eau de pluie contient des polluants atmosphériques* (dont du dioxyde de soufre) qui vont la rendre acide, accélérant ainsi le phénomène de corrosion.

[17] L'atmosphère est constituée d'environ 20,9 % de dioxygène, 0,03 % de monoxyde de carbone et de 78 % d'azote (www.universalis-edu.com).
[18] Selwyn, 2004, p. 22-23.
[19] Volfovsky, 2001, p. 42.

Un objet en alliage cuivreux qui se trouve dans un milieu extérieur aéré urbain, va donc rapidement être recouvert d'une couche d'oxydation apparentée à la patine. Dans le cas d'un bronze, la surface sera d'abord recouverte de cuprite, un oxyde de cuivre(I). Au fil du temps, avec le ruissellement de l'eau de pluie, les surfaces lessivées apparaîtront vertes (anodes) tandis que les zones protégées apparaîtront noires (cathodes)[20]. Dans le cas des bronzes exposés en extérieur, la patine verte est principalement composée de brochantite, hydroxy-sulfate de cuivre (II). Elle forme une couche de produits de corrosion considérée comme stable. En revanche, l'eau de pluie acide est capable de dissoudre localement la brochantite, rendant la surface à nouveau vulnérable aux agents corrosifs de l'air[21]. Ajoutons que, lorsque la couche d'oxydation subit des cycles sec/humide, cela va accélérer la réaction car certains éléments peuvent être dissous ou migrer à la surface. Ceci implique une nouvelle transformation du métal sous-jacent en produits de corrosion[22]. De plus, selon l'ouvrage de K. R. Trethewey et J. Chamberlain, une augmentation d'environ 10 °C double la vitesse de la réaction de corrosion[23]. Dès lors, nous constatons que la formation de corrosion sur un objet métallique s'avère être un phénomène complexe influencé par divers facteurs liés à l'objet et à l'environnement.

2. Traitements de surface des cuivreux exposés en extérieur

2.1. Généralités

Les premiers produits utilisés pour protéger les surfaces en cuivre étaient des substances naturelles telles que la cire d'abeille, des huiles ou des résines. Mais elles contiennent des acides organiques et des esters qui peuvent interagir avec l'alliage cuivreux et tout de même le corroder alors qu'elles sont censées le protéger. A cause de ce désavantage, les laques, la cire microcristalline ou la paraffine prendront l'avantage durant le 20e siècle[24].

Les résines acryliques, telles que le Paraloïd B72 viendront remplacer certains produits car elles ne dégagent pas d'acides organiques. Ce dernier est un copolymère composé de méthacrylate d'éthyle et de méthacrylate de méthyle. Apparaît alors un autre produit servant à protéger les surfaces des alliages cuivreux : l'Incralac. Il s'agit d'un mélange de Paraloïd B44 et de benzotriazole en solution dans du toluène ou de l'éthanol[25]. Selon l'ouvrage de David Scott, le problème majeur des cires et des résines comme l'Incralac consiste à n'être que partiellement réversible voire même irréversible.

[20] Selwyn, 2004, p. 68-69.
[21] Robbiola *et al.,* 1993, p. 799-800.
[22] Brostoff, 2003, p. 3.
[23] Trethewey et Chamberlain, 1995, p. 281.
[24] Scott, 2002, p. 382.
[25] Scott, 2002, p. 384.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Plus une surface est corrodée et/ou poreuse, plus il est difficile d'ôter la couche de protection avec des solvants souvent très toxiques[26]. Des recherches sont désormais effectuées sur des films (silanes[27]) et des inhibiteurs de corrosion non toxiques afin de remplacer les anciens produits toxiques pour l'homme et l'environnement[28].

Nous avons également demandé l'avis d'Antoine Amarger, restaurateur de sculptures, sur les produits à utiliser pour protéger les surfaces des sculptures en bronze exposées en extérieur. Il privilégie l'application d'une cire microcristalline sur la surface, voire d'un vernis méthacrylate, avec un suivi régulier de l'état des sculptures, plutôt qu'un traitement de surface, tel que le benzotriazole, formant un composé parfois moins stable que la corrosion naturelle[29].

2.2. Biopatine

Un nouveau traitement de surface, applicable aux objets d'arts en bronze exposés en extérieur, a été développé ces dix dernières années à travers trois projets de recherche nommés EU-ARTECH, BAHAMAS et CTI Biopatines. A la différence des traitements classiques utilisés en conservation-restauration, il ne s'agit pas d'un produit appliqué sur la surface. Le but est de transformer les produits de corrosion en surface du bronze (principalement de la brochantite) en une nouvelle couche chimiquement plus stable (même en milieu acide) et insoluble d'oxalates de cuivre. L'aspect novateur de ce traitement réside dans l'utilisation d'un champignon nommé *Beauveria bassiana* ayant la capacité naturelle d'immobiliser le cuivre sous forme d'oxalates de cuivre. L'utilisation d'une espèce cosmopolite, employée aussi dans l'agriculture biologique comme insecticide[30], dans un substrat aqueux, permet de développer un procédé biotechnologique non-toxique, respectueux de l'environnement et écologique. La nouvelle surface ainsi créée se révèle durablement plus résistante aux altérations liées à l'environnement, comparé à une surface d'un bronze traitée avec une résine ou une cire. De plus, l'aspect esthétique de la patine de l'objet est conservé dans la nouvelle couche. Seule une légère modification de teinte a été observée durant les essais réalisés[31].

Au départ, plusieurs sortes de champignons et plusieurs méthodes d'application ont été testées pour définir le protocole optimal d'application en termes d'efficacité et répondant aux critères de la pratique en conservation. Tout comme les cires ou les résines, ce traitement est, certes, irréversible puisque la surface est transformée, mais la surface originelle est préservée sous la couche d'oxalates de cuivre d'une épaisseur d'environ 5 micromètres.

[26] Scott, 2002, p. 389.
[27] Chiavari *et al.*, 2013.
[28] Rapp *et al.,* 2010.
[29] Information transmise par Amarger, Antoine, restaurateur indépendant, par courriel daté du 16 avril 2014.
[30] Zimmermann, 2007.
[31] Joseph *et al.*, 2013 ; Joseph *et al.*, 2011.

Différentes techniques d'analyses (FTIR, colorimétrie, EIS) ont permis de caractériser la biopatine formée, en termes d'homogénéité, d'esthétisme et de protection à long terme. Le procédé a notamment été évalué sur plusieurs types de patines naturelles (en milieu urbain et marin) et artificielles. En plus de coupons standards, des tests pilotes ont débuté sur des objets réels archéologiques et des sculptures en extérieur.

2.3. Benzotriazole

Le benzotriazole (BTA) est un inhibiteur de corrosion vendu sous forme de poudre cristalline blanche ayant comme formule chimique : $C_6H_5N_3$. Cette molécule organique hétérocyclique (composée d'au moins deux éléments différents) possède une paire d'électrons libres. Les molécules de BTA peuvent agir soit comme un acide soit comme une base faible en libérant ou en acceptant un proton grâce à la paire d'électrons libres de ces atomes d'azote. Cette paire d'électrons libre peut également lier des ions cuivre.
Le BTA est soluble dans l'éthanol, le benzène et partiellement soluble dans l'eau. Lorsqu'il est appliqué en solution sur une surface métallique, les molécules de benzotriazole se lient avec les atomes de cuivre, pour polymériser sous forme de complexes de Cu-BTA à l'interface avec la surface métallique de l'objet. Ces complexes sont chimiquement stables. Il s'agit donc également d'un traitement de stabilisation transformant la composition de l'interface métallique[32].

Le benzotriazole est principalement utilisé pour des objets en bronze présentant une corrosion active liée à la présence de chlorures de cuivre, mais il peut également être appliqué de manière préventive[33]. Selon la littérature[34], le benzotriazole est un produit volatile et soluble dans l'eau, il semble qu'après deux ou trois ans, il n'y a plus de produit sur un objet traité. D'autre part, il n'est pas stable en milieu acide, ce qui limiterait son effet inhibiteur sur le bronze. C'est pourquoi il est conseillé, après son application, d'ajouter une couche de résine telle que l'Incralac (Paraloïd B44 dans du toluène avec un peu de BTA) ou une autre résine similaire. Lors de notre expérience, nous n'avons pas ajouté de couche protectrice sur le film de benzotriazole afin de comparer uniquement les traitements de stabilisation.

[32] Brostoff, 2003, p. 139-141.
[33] Faltmeier, 1999, p. 121.
[34] Madsen, 1967.

3. Méthodologie de mesure du taux d'oxygène

Henning Matthiesen, chercheur au Musée National du Danemark, a proposé en 2007[35] une nouvelle méthode basée sur la mesure du taux d'oxygène pour l'étude de la corrosion des objets patrimoniaux. D'autres articles sur ce sujet ont été publiés en 2010 et 2013. Il décrit ses travaux de la manière suivante : *« The idea is to enclose the object in an airtight container and measure the oxygen concentration over time, which allows a calculation of the oxygen consumption rate. It is assumed that a fast oxygen consumption indicates an unstable object[36]. ».*

Cette méthode permet d'étudier la consommation d'oxygène d'un objet métallique au cours de son processus de corrosion en enceinte fermée. Les mesures se font de manière non-invasive car aucun prélèvement de matière sur l'objet n'est nécessaire. Les critères sélectionnés par Henning Matthiesen pour choisir une méthode de mesure adéquate sont les suivants : avoir une enceinte totalement étanche, adaptable à différents conteneurs et ne consommant pas d'oxygène, avoir un capteur détectant uniquement l'oxygène, le tout si possible pour un coût modéré.

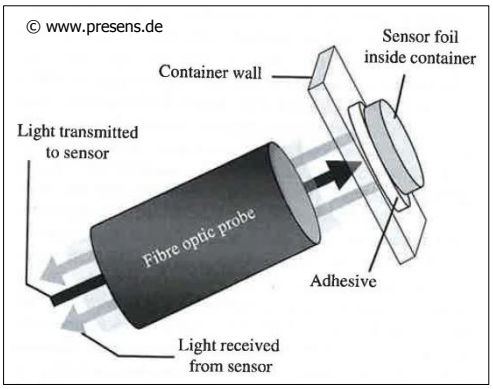


Fig. 4 : représentation de la mesure par fibre optique

L'auteur s'est donc tourné vers un appareil de mesure optique permettant de connaître la concentration d'oxygène dans un volume donné au moyen d'un capteur fluorescent* (voir fig. 4). Le principe est le suivant : le capteur fluoresce en réponse à une excitation de lumière émise par le transmetteur à une longueur d'onde donnée. La surface du capteur est sensible à la présence d'oxygène et le signal fluorescent émis sera atténué en corrélation avec la quantité d'oxygène présente dans le conteneur. Il est possible de mesurer la fluorescence d'un capteur collé à l'intérieur d'une enceinte fermée, à condition que cette dernière soit transparente. Plusieurs types d'enceintes peuvent être utilisés. Elles doivent cependant être étanches et ne pas consommer elles-mêmes d'oxygène. Leur forme peut donc être adaptée au plus près de l'objet, tant que ces critères sont respectés. Henning Matthiesen a présenté plusieurs conteneurs adéquats tels que des bocaux en verre ou des sacs en film Escal™. Des tests *in situ* ont été proposés en plaçant un verre de montre directement sur la surface de l'objet à étudier[37]. Il est toutefois délicat d'ôter l'adhésif du support

[35] Matthiesen, 2007.
[36] Matthiesen et Stemann-Petersen, 2013.
[37] Matthiesen, 2007, p. 273.

métallique à la fin du test. L'étanchéité et la consommation d'oxygène de différents adhésifs (résines à base de polyuréthane, de polyester ou encore d'époxyde) ont été testés pendant ou après leur polymérisation*. La résine époxyde s'est avérée la plus adéquate en termes de basse consommation d'oxygène.[38].

Des essais sur des coupons de cuivre (aussi corrodés en milieu urbain) ont été présentés par le même auteur en 2010. Des tests ont été effectués dans trois atmosphères différentes (100 % d'humidité relative (HR), 50 % d'HR et 100 % d'HR avec du NaCl) afin d'évaluer les vitesses de corrosion respectives et de vérifier si la méthode de mesure permettrait aussi d'observer de faibles variations d'oxygène, dans le cas d'une faible humidité relative. Un ratio volume/surface de 6 mm a été utilisé pour les échantillons de cuivre dans une atmosphère à 100 % d'humidité relative. Les produits de corrosion formés ont été caractérisés par analyse FTIR. La concentration d'oxygène a été suivie durant plus d'une année avant que des problèmes d'étanchéité n'apparaissent[39].

Les résultats obtenus sont présentés sous la forme de graphique et la consommation d'oxygène est calculée comme suit : $V \cdot C \cdot \Delta O_2 / 100\%$. V étant le volume d'air à l'intérieur de l'enceinte (cm^3), C étant la concentration initiale d'oxygène (mg/cm^{-3}) et ΔO_2 la diminution de la saturation d'oxygène (%) pendant le test. La vitesse de consommation d'oxygène a ainsi été comparée avec les vitesses de corrosions rencontrées habituellement. Les résultats montrent que la mesure de consommation d'oxygène peut servir d'indicateur pour évaluer la vitesse de corrosion[40].

4. Mise en place des mesures du taux d'oxygène

Etant donné que Matthiesen et Wonsyld démontrent une diminution de la concentration d'oxygène d'environ 40 % en 60 jours pour du cuivre corrodé provenant d'une toiture extérieure[41], il était donc envisageable d'utiliser cette méthode pour notre travail, dans le temps imparti.

Après une demande devis, l'oxymètre Presens Fibox 4 (caractéristiques techniques en annexe 1, p. 54), a finalement été gracieusement mis à disposition par le fournisseur Suisse Sysmatec (www.sysmatec.ch), en contrepartie d'un compte-rendu en anglais adressé à Presens (www.presens.de) et publié dans leur newsletter. Seuls les consommables et les frais de transport ont été pris en charge par le laboratoire de microbiologie de l'Université de Neuchâtel. Le coût assez élevé des capteurs a limité leur nombre à vingt pièces (voir devis en annexe 2, p. 55).

[38] Matthiesen et Wonsyld, 2010, p. 351.
[39] Matthiesen et Wonsyld, 2010, p. 352.
[40] Matthiesen et Wonsyld, 2010, p. 352-355.
[41] Matthiesen et Wonsyld, 2010, p. 353.

4.1. Définition des échantillons

Sachant que nous pouvions avoir au maximum vingt échantillons, nous avons défini un ordre de priorités :

- Comparer la biopatine avec au moins un traitement de surface similaire
- Avoir au minimum trois échantillons par traitement (reproductivité des résultats)
- Avoir deux types d'échantillons par traitement : un système réel (coupons de toit corrodé) et un système de simulation (pastilles de brochantite)
- Disposer d'échantillons non traités comme références

Nous avons donc sélectionné neuf coupons de cuivre (2,5 x 2,5 x 0,6 cm) provenant d'une toiture extérieure et présentant une patine urbaine naturelle principalement composée de brochantite (voir le chapitre 5.1 : résultats d'analyses FTIR). Ces coupons nous permettent d'avoir un substrat comparable à des objets patrimoniaux en bronze exposés en extérieur (voir fig. 5). En parallèle, nous avons appliqué les traitements de surface sur des pastilles de brochantite synthétisée, afin d'évaluer les traitements sur un système simplifié. Aussi, nous avons testés deux enceintes vides afin de nous assurer que les matériaux constituant les boîtes ne consommaient pas d'oxygène et limitaient la précision et la sensibilité des mesures.

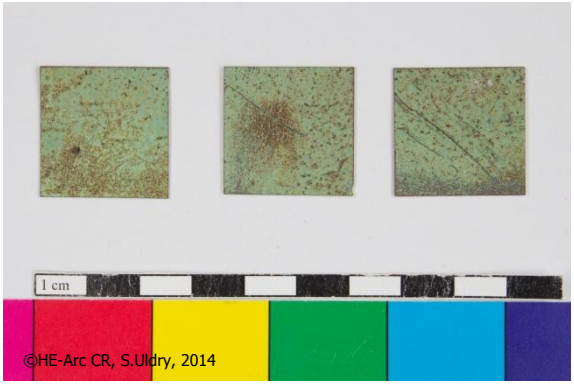
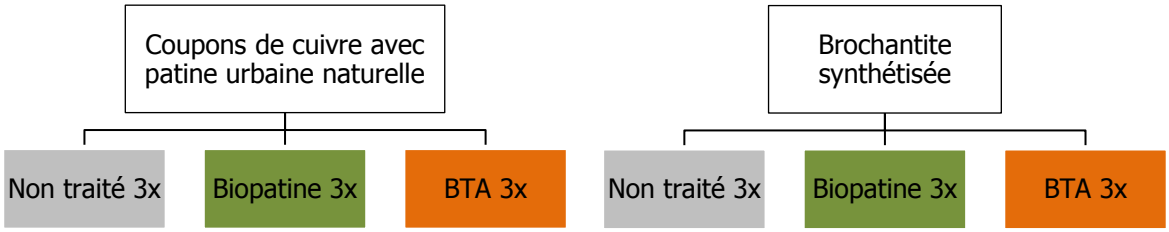


Fig. 5 : coupons sélectionnés comme référence

Nous avons schématisé ci-dessous la répartition des neuf coupons ainsi que des neuf pastilles de brochantite. A cela s'ajoute deux tests à blanc, ce qui nous fait en tout vingt échantillons. Tous les coupons ont été pesés, rincés à l'eau déminéralisée et éthanol et séchés sous un flux d'air froid. Les paragraphes suivants présentent la préparation des échantillons plus en détails.



©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Fig. 6 : Répartition des échantillons à tester.

4.2. Synthèse de la brochantite et mise en forme des pastilles

Nous avons synthétisé de la brochantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$) au laboratoire de chimie de la Haute école Arc (voir fig. 7). Le protocole complet de synthèse est présenté en annexe 3, p. 56. La quantité de brochantite obtenue nous a permis de réaliser trois pastilles. L'opération a été répétée pour obtenir la quantité nécessaire à la préparation de six autres pastilles.

La mise en forme des pastilles de brochantite s'est faite à l'Université de Neuchâtel avec une presse hydraulique (voir fig. 8) permettant de comprimer des poudres (dans un moule cylindrique de diamètre 1 cm et avec une pression d'environ 10 bar). Toutes les pièces de l'appareil étaient systématiquement nettoyées avec du trichlorométhane entre chaque presse. Nous avons utilisé 0,50 g de brochantite pour chaque pastille réalisée (neuf en tout).

Fig. 7 : synthèse de la brochantite : solution de $CuSO_4.5H_20$ (bleue) suite à l'ajout d'une solution de NaOH.

Fig. 8 : presse hydraulique utilisée pour mettre en forme sous pression les pastilles de brochantite

Rapport-Gratuit.com

4.3. Définition des groupes d'échantillons utilisés

Afin d'avoir une répartition homogène des coupons dans notre test, nous avons utilisé les valeurs des coordonnées colorimétriques L*, a* et b* (voir chapitre 5.2 : analyses colorimétriques) ainsi que la masse des échantillons pour les classer en leur attribuant un nombre de points. Un point est attribué au coupon ayant la masse la plus grande contre neuf points pour celui ayant la masse la plus faible. Le chiffre attribué n'a pas d'importance, il suffit de respecter le principe de classement pour tous les critères sélectionnés (voir tableau 1). Nous avons donc répété le procédé avec les trois coordonnées colorimétriques. Le total par coupon étant compris entre 4 et 36 points.

Coupons	masse (g)		Coupons	L*(D65)		Coupons	a*(D65)		Coupons	b*(D65)	
2	2,6625	1	6	60.47	1	8	0.82	1	9	17.11	1
5	2,6437	2	5	60.38	2	2	-0.45	2	5	16.35	2
8	2,6165	3	9	60.3	3	7	-2.31	3	7	15.46	3
7	2,6035	4	12	59.29	4	9	-5.03	4	2	15.26	4
9	2,5968	5	1	59.21	5	1	-5.79	5	1	14.92	5
11	2,5945	6	11	58.13	6	5	-5.99	6	6	14.87	6
12	2,5769	7	7	55.01	7	11	-7.09	7	8	14.22	7
1	2,5582	8	2	53.99	8	12	-7.18	8	12	13.46	8
6	2,5216	9	8	48.97	9	6	-7.33	9	11	12.93	9

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 1 : répartition des coupons selon critères selectionnés

Nous les avons ensuite répartis en trois groupes dont la somme des points est semblable (voir Tableau 2). Pour la répartition des pastilles de brochantite, nous les avons simplement numérotées de un à neuf puisque leur réalisation est à l'identique.

Coupons Non traités	Points	Coupons Biopatine	Points	Coupons BTA	Points
11	28	6	25	12	27
8	20	1	23	7	17
5	12	9	13	2	15
SOMME	60	SOMME	61	SOMME	59

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 2 : Répartition des échantillons entre trois groupes dont la somme est proche de 60 points

4.4. Application d'une couche d'isolation au Paraloïd B72

Afin que seule la corrosion de la face extérieure et traitée de nos échantillons puisse interagir avec l'oxygène de l'air, l'autre face a été isolée en appliquant une résine acrylique (voir fig. 9). Nous avons choisi ce produit pour une protection temporaire. Deux couches de Paraloïde B72 (10 % dans l'acétone) ont suivi le rinçage à l'éthanol. Seules les tranches n'ont pas été recouvertes, pour éviter un débordement sur les faces corrodées. Cela pourrait avoir une incidence sur la consommation d'oxygène lors de l'expérience.

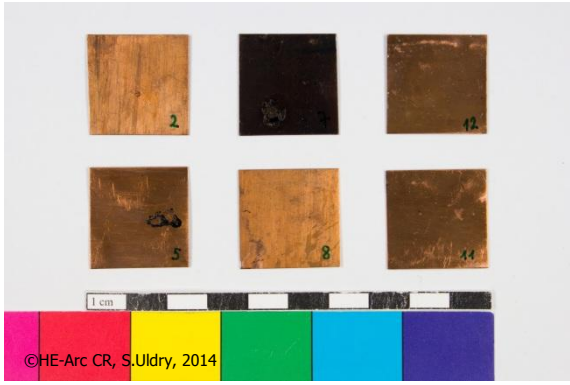


Fig. 9 : coupons après l'application de Paraloïd B72 montrant une surface brillante

4.5. Application du traitement biopatine

La biopatine a été préparée et appliquée sur les échantillons au Laboratoire de microbiologie de l'Université de Neuchâtel. Le champignon *Beauveria bassiana* a été incubé* pendant trois jours dans un milieu nutritif liquide sous agitation (voir fig. 10). Un volume déterminé de culture a ensuite été inoculé* sur du papier japon posé sur la surface des coupons et des pastilles (respectivement 1 ml et 0,5 ml). Pour terminer, un gel nutritif (malt-agar) a été déposé par-dessus (voir fig. 11). Les champignons ont été incubés à température ambiante dans l'obscurité pendant un mois (voir fig. 12 et 13). Puis, les échantillons ont été stérilisés à l'éthanol 70 % et dans une étuve à 60 °C pendant 15 minutes (voir annexe 8.1, fig. 38 et 39, p. 59). L'éthanol ayant en partie dissous le Paraloïd B72, une nouvelle couche a été appliquée sur la face arrière des échantillons.

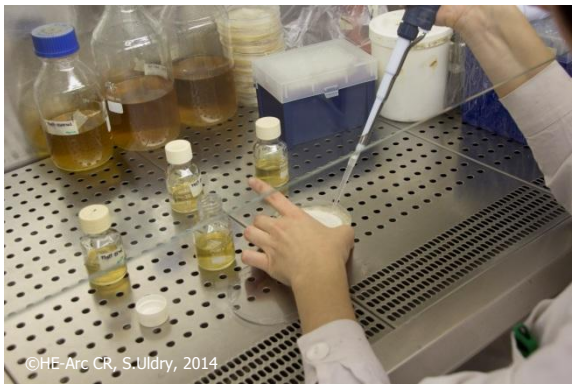


Fig. 10 : préparation des pré-cultures liquides de *B. bassiana* en condition stériles

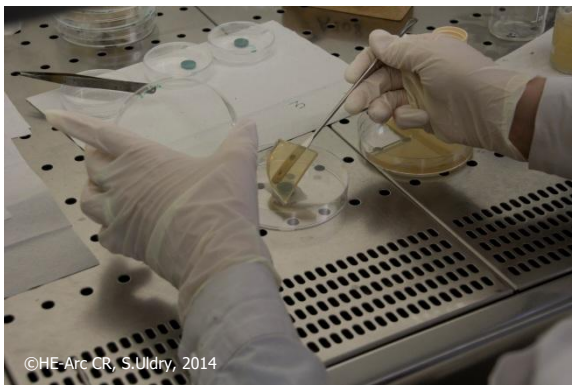


Fig. 11 : dépose du gel nutritif à base de malt-agar sur une pastille

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

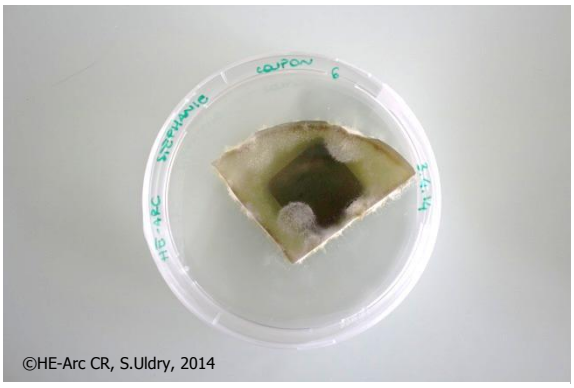


Fig. 12 : coupon après 1 mois de traitement

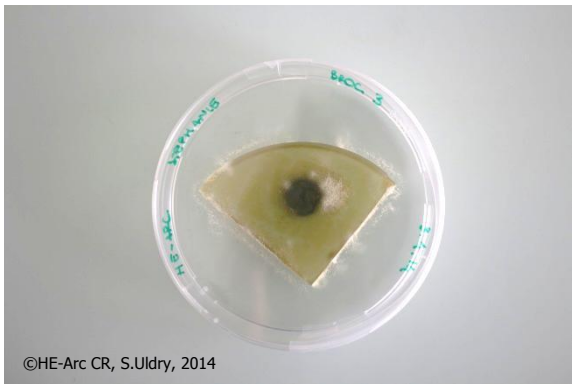


Fig. 13 : pastille après 1 mois de traitement

4.6. Application du traitement au benzotriazole

Nous avons travaillé sous une chapelle ventilée comme illustré sur la figure 14 (conditions atmosphériques : 22,7 °C et 40 % HR). Tous les ustensiles ont été rincés à l'acétone et un pinceau neuf a été utilisé. Nous avons préparé 20 ml d'une solution de benzotriazole à 3 % dans l'éthanol. Selon la littérature, ce rapport masse/volume de 3 % dans l'éthanol est le plus fréquemment utilisé pour traiter les objets en bronze[42]. Nous avons préparé 0,6 g de benzotriazole (99 %[43]) en les pesant sur une balance de précision et 20 ml d'éthanol (99 %) ont été mesurés à l'aide d'un récipient gradué en polypropylène[44] et mélangés au benzotriazole à l'aide d'une baguette en verre. Tous les échantillons étaient posés à plat pour que l'application soit la plus uniforme possible. Entre chaque application, le pinceau a été trempé dans l'éthanol et la couche précédente à séché à l'air libre. Huit applications ont été réalisées dans un intervalle d'une heure (voir fig. 15). Après la dernière couche, les échantillons ont tous été rincés à l'éthanol (voir fig, 16 et 17 et annexe 8.2, fig. 42 et 43, p. 60).

Fig. 14 : application du benztriazole sous une chapelle ventilée

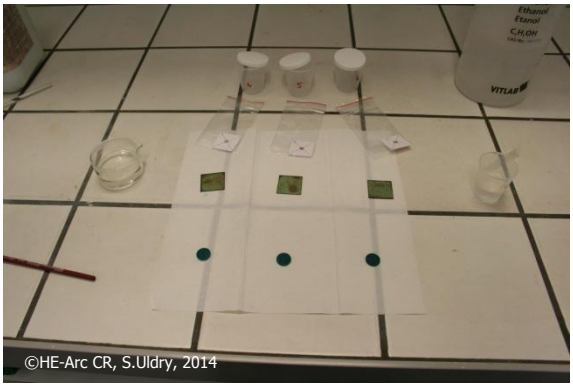


Fig. 15 : trois coupons et trois pastilles durant traitement

[42] Scott, 2002, p. 380.
[43] Voir fiche technique en annexe 12.1, p. 84-85.
[44] Semadeni, 2013 [en ligne].

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

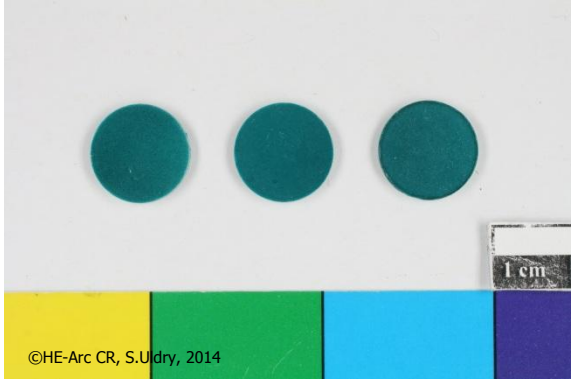


Fig. 16 : pastilles de brochantite avant le traitement au benzotriazole

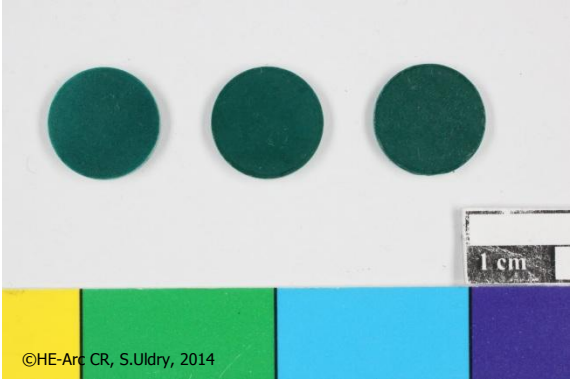


Fig. 17 : pastilles de brochantite après le traitement au benzotriazole

4.7. Fabrication des boîtes

Dans un premier temps, nous pensions utiliser des bocaux SCHOTT Duran® car ils permettent d'avoir une bonne étanchéité et ils ont déjà été testés dans les travaux d'Henning Matthiesen[45]. Cependant, ce dernier nous a conseillé de réduire au maximum le volume d'air car la vitesse de corrosion du cuivre est lente. En effet, en réduisant le volume d'air, il est possible d'observer une diminution de la concentration d'oxygène plus rapidement. Etant limités par le temps imparti, nous nous sommes donc tournés vers une solution sur-mesure afin de respecter le ratio volume/surface de 0,6 cm[46].

Nous avons découpé au moyen d'une scie à ruban, des rectangles de 50 x 60 mm dans une plaque de Plexiglas® transparent de 10 mm d'épaisseur. Des boîtes individuelles ont été réalisées afin d'éliminer le risque d'interaction entre les échantillons. Pour éviter des éclats sur les tranches lors de la découpe, nous avons collé du ruban adhésif sur la plaque et nous avons lubrifié la surface avec du White Spirit (voir fig. 18). Puis, selon les plans en annexe 4, page 56, nous avons fraisé* l'intérieur des rectangles découpés avec une perceuse à colonne et refroidie à l'air comprimé (voir fig. 19). Nous avons usiné les pièces avec une précision de ± cinq microns pour obtenir des boîtes parfaitement identiques. L'usinage des vingt boîtes a demandé six heures de travail, ce qui correspond environ à dix-huit minutes par boîte.

[45] Matthiesen, 2007.
[46] Matthiesen et Wonsyld, 2010, p. 352.

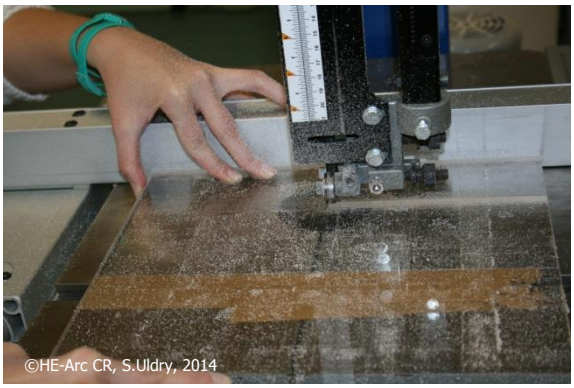


Fig. 18 : découpe de la plaque de Plexiglas®

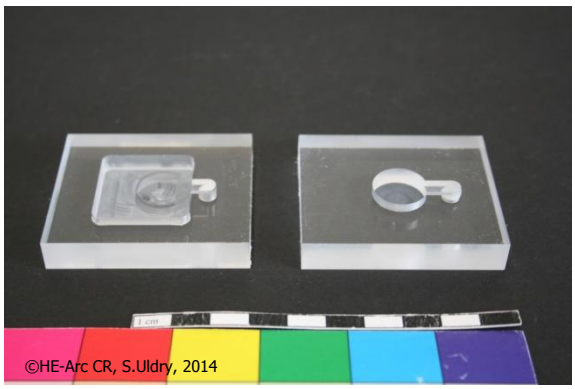


Fig. 19 : boîtes pour coupon et pastille terminée

4.8. Scellage des boîtes

Pour fermer les boîtes, nous avons découpé des rectangles dans une plaque de verre de deux millimètres d'épaisseur. Après avoir fait un quadrillage au stylo sur la plaque, nous avons suivi le tracé pour rayer le verre au moyen d'une roulette en métal très dur. De l'huile a servi de lubrifiant pour favoriser le passage de la roulette sur le verre. Une fois fragilisé, nous avons pu le casser en exerçant une faible pression avec la main. Dans chaque boîte pour les pastilles de brochantite, nous avons ajouté vingt billes de verre de 2 mm de diamètre. Le but étant d'ajuster le volume au plus proche du ratio volume/surface défini, mais aussi d'éviter tout contact entre les pastilles et de l'eau qui pourrait condenser et se déposer au fond des boîtes.

Nous avons utilisé de l'Araldite® Fusion[47] comme adhésif pour sceller les boîtes. Il s'agit d'une résine époxyde à deux composants dans un tube muni d'un embout mélangeur. Elle est vendue dans un tube muni d'un embout mélangeur permettant une mise en œuvre simple. Notre choix s'est porté sur cet adhésif car le temps de prise étant d'environ 90 secondes, selon la notice (séchage définitif après deux heures), l'étanchéité des boîtes se ferait plus rapidement. Un fil d'Araldite® a été déposé sur tout le tour des boîtes pour ensuite coller la plaque de verre en la pressant dessus. Toutes les boîtes ont été scellées le même jour. Il est possible que le volume d'air interne ait été légèrement modifié lorsque nous avons pressé le verre sur l'adhésif au lieu de l'infiltrer pour chasser le film d'air entre les deux surfaces. Mais il n'est pas possible de vérifier cela par un calcul d'épaisseur car le verre a une épaisseur irrégulière. Le temps de prise pour une résine époxyde pouvant être infiltrée étant bien plus long, nous avons donc écarté cette solution.

[47] Voir fiche technique du produit en annexe 12.3, pages 87-88.

Nous avons rapidement constaté que l'adhésif ne s'était pas réparti sur tout le tour, créant ainsi des éventuels ponts d'air entre l'intérieur et l'extérieur. Sachant que l'étanchéité des volumes d'air est un point clé dans le bon déroulement de notre test, nous avons ajouté un fil de silicone non corrosif (Loctite® 4105[48]) sur le rebord des boîtes afin de minimiser les risques de fuites d'air. Nous avions envisagé de coller le verre avec ce silicone puisqu'il est vendu comme un produit non corrosif pour les métaux. Mais le silicone a la propriété d'être légèrement élastique. Les chances de former un film d'air entre le verre et le Plexiglas® étaient plus importantes qu'avec l'Araldite®.

La figure 20 illustre les éventuels échanges d'air entre le volume d'air interne et l'atmosphère de la salle que nous avons limité au maximum en créant une double barrière étanche en collant le verre avec l'Araldite® Fusion et en ajoutant sur le bord du silicone non corrosif (ensemble des boîtes scellées en figure 21).

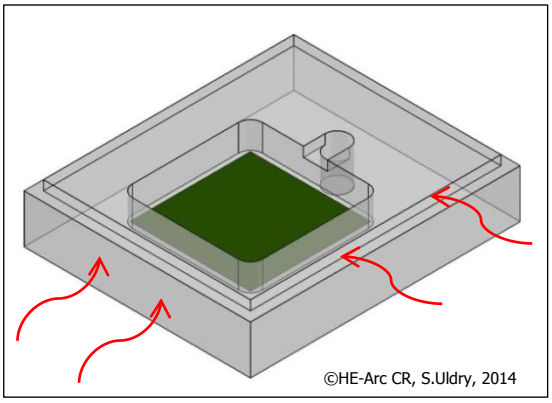


Fig. 20 : schéma des échanges d'air possible

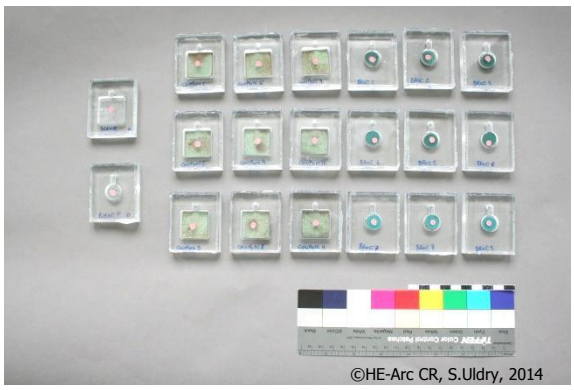


Fig. 21 : vue d'ensemble des boîtes scellées

4.9. Test d'Oddy pour les matériaux utilisés

Le test d'Oddy est un test de vieillissement accéléré pour tous les types de matériaux. Il permet de savoir si ceux-ci dégagent des composés volatiles organiques susceptibles de dégrader les objets de collection. L'idée est de pouvoir déterminer si ces matériaux peuvent être utilisés dans l'environnement proche de ces objets en évaluant leur effet corrosif sur trois métaux : le cuivre, le plomb et l'argent[49].

Le processus de dégradation des matériaux étant généralement lent, le test consiste à accélérer la dégradation en plaçant les échantillons dans des bocaux dans une étuve chauffée à 60 °C avec une humidité relative supérieure à 50 % durant 28 jours (du 4 juin au 1e juillet 2014). Pour pouvoir

[48] Voir fiche technique du produit en annexe 12.4, page 89.
[49] Bamberger, 1999, p. 87.

évaluer le niveau corrosif des produits, nous nous sommes basés d'une part sur l'enseignement acquis durant la formation Bachelor, d'autre part sur un article publié en 1999 par Joseph A. Bamberger donnant une variante du test d'Oddy[50].

Notre objectif est d'obtenir ici plus d'informations concernant les produits que nous avons utilisés pour la fabrication et le scellage des boîtes. N'ayant que peu d'informations sur la composition des produits, le test d'Oddy nous permet de déterminer si un autre produit pourrait jouer un rôle dans la corrosion des échantillons. Les produits testés sont : le Plexiglas® utilisé pour les boîtes, l'Araldite® Fusion utilisée pour sceller les boîtes, le silicone Loctite® 4105 utilisé pour garantir l'étanchéité, enfin, le Paraloïd B72 utilisé pour isoler une face des échantillons (voir tableau 3). Ces produits ont été testés sur différents supports présentés dans le tableau ci-dessous afin de savoir si une éventuelle interaction entre les produits et leur support pouvait avoir un effet corrosif supérieur aux produits seuls. Le détail du protocole que nous avons suivi pour réaliser ce test de vieillissement se trouve en annexe 5, page 57 (voir également fig. 22 mise en place du test).

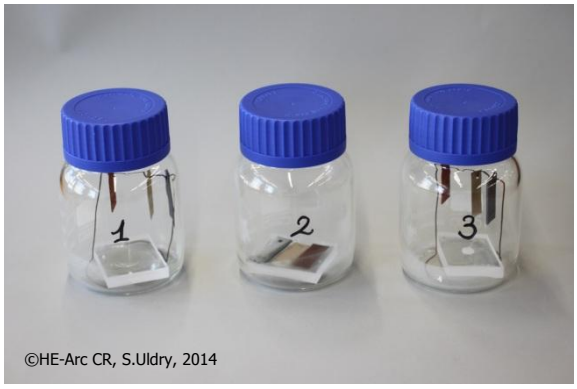


Fig. 22 : bocaux contenant les échantillons de gauche à droite : 11, 20 et 12

Silicone non corrosif (Loctite® 4105)	Araldite® Fusion	Paraloïd B72
Adhésif sec sur Plexiglas®	Adhésif sec sur Plexiglas®	Adhésif sec sur cuivre, argent et plomb, posé sur Plexiglas®
Adhésif sec sur verre	Adhésif sec sur verre	
Adhésif frais sur Plexiglas®	Adhésif frais sur Plexiglas®	
Adhésif frais sur verre	Adhésif frais sur verre	
Plexiglas®		
Blanc		

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 3 : ensemble des produits utilisés pour la fabrication des boîtes, soumis au test d'Oddy

[50] Bamberger, 1999.

Selon le degré d'oxydation ou de corrosion des coupons métalliques, nous avons pu les classer afin de connaître si les matériaux testés peuvent être utilisé ou non en présence de ces métaux. Pour cette classification, nous avons utilisé deux échelles d'évaluations présentées en annexes 6, page 57. Le total des valeurs est soumis à la classification de Bamberger indiquant si les matériaux peuvent être utilisés de manière permanente, temporaire ou s'ils sont proscrits. Le tableau 4 ci-dessous présente les résultats obtenus pour chaque matériau testé (l'échantillon 1 étant la référence).

Echantillon	Métal	Oxydation	Corrosion	Total	Classe
1 - Blanc	Cu	1	0	1	I
	Ag	0	0	0	I
	Pb	1	0	1	I
11 - Plexiglas®	Cu	1	0	1	I
	Ag	1	0	1	I
	Pb	2	0	2	I
20 - Paraloïd B72 sur Plexiglas®	Cu	2	1	3	II
	Ag	1	0	1	I
	Pb	3	1	4	II
12 - Silicone sec sur Plexiglas®	Cu	1	0	1	I
	Ag	1	1	2	I
	Pb	2	0	2	I
13 - Silicone sec sur verre	Cu	1	0	1	I
	Ag	1	1	2	I
	Pb	1	0	1	I
14 - Araldite® sèche sur Plexiglas®	Cu	3	0	3	II
	Ag	1	1	2	I
	Pb	3	0	3	II
15 - Araldite® sèche sur verre	Cu	2	0	2	I
	Ag	1	1	2	I
	Pb	2	0	2	I
16 - Silicone frais sur Plexiglas®	Cu	2	0	2	I
	Ag	1	0	1	I
	Pb	2	0	2	I
17 - Silicone frais sur verre	Cu	2	0	2	I
	Ag	1	0	1	I
	Pb	2	0	2	I
18 - Araldite® fraiche sur Plexiglas®	Cu	3	0	3	II
	Ag	1	0	1	I
	Pb	3	0	3	II
19 - Araldite® fraiche sur verre	Cu	3	0	3	II
	Ag	1	0	1	I
	Pb	3	0	3	II

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 4 : résultats du test d'Oddy sur des échantillons de cuivre, argent et plomb

Ces résultats nous permettent d'établir les constats suivants : le Plexiglas et le silicone non corrosif sont en classe I, ils peuvent donc être utilisés à long terme dans une collection patrimoniale. En revanche, l'Araldite® Fusion est trois fois en classe II sur quatre tests. Elle ne peut donc être utilisée que de manière temporaire en présence d'une collection patrimoniale. Cela nous laisse penser que cet adhésif dégage des composés volatiles organiques susceptibles de dégrader les objets patrimoniaux.
Concernant le Paraloïd B72, il se retrouve en classe II pour le cuivre et le plomb, il fait partie des matériaux à usage temporaire. Il est possible que le contact entre la surface recouverte de Paraloïd B72 et le Plexiglas® ait eu un effet corrosif plus important que si la résine était testée sur un support neutre comme du verre. Un deuxième test d'Oddy pourrait confirmer ou infirmer ce résultat qui n'est pas en corrélation avec l'idée que le Paraloïd B72 est considéré comme chimiquement stable[51]. Une autre explication serait que le Paraloïd B72 n'ait pas totalement polymérisé avant que nous le soumettions au test d'Oddy.

Afin d'appuyer nos observations visuelles, nous avons eu la possibilité de faire des analyses colorimétriques sur l'ensemble des coupons métalliques. Les résultats, présentés en annexe 7, page 58, confirment la première évaluation que nous avons faite. Les valeurs de l'échantillon 1 ont servi de référence pour calculer la valeur Delta E indiquant le changement de couleur entre la référence et les autres échantillons. Des photographies en annexe 8.4 en page 62-65 présentent les altérations visuelles des coupons métalliques.

4.10. Ouverture des boîtes

Les boîtes contenant les échantillons ont été ouvertes le 10 juillet 2014 (figure 23). Pour ce faire, nous avons d'abord rayé le verre sur les bords des boîtes, pour ensuite briser le verre au moyen d'une pointe spéciale prévue à cet effet (figure 24). Les pastilles 1 et 3 traitées avec la biopatine se sont malheureusement fracturées durant cette étape. Il n'a donc pas été possible d'effectuer l'analyse colorimétrique sur ces échantillons car il ne restait plus assez de surface complète à analyser. De plus, la pastille 4 s'est fracturée en deux mais cela n'a pas eu d'impact sur les analyses après l'expérience.

Fig. 23 : ensemble des boîtes après ouverture

Fig. 24 : couteau muni d'une pointe brise-verre

[51] Lascaux, 2014 [en ligne].

5. Résultats

5.1. Spectroscopie FTIR

Nous avons effectué des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avant et après les traitements de surface, afin de connaître la composition moléculaire de la surface de nos échantillons. Pour pouvoir faire les analyses sur le même point, un chablon en papier a été découpé et perforé au centre. D'autres analyses ont été réalisées à la fin des mesures de taux d'oxygène pour évaluer une éventuelle modification dans la composition des échantillons.

Les analyses FTIR ont été réalisées au moyen d'un microscope Thermo Scientific Nicolet iN10 MX, disponible à la Haute Ecole Arc Conservation-restauration. Les spectres sont obtenus au moyen d'un cristal de germanium en mode réflectance totale atténuée (ATR), entre 4000 et 650 cm^{-1} et à une résolution spectrale de 4 cm^{-1}. La fenêtre de mesure est de 150 x 150 μm^2, soit 37 x 37 μm^2 en mode ATR. Le logiciel OMNIC Picta™ nous a permis de collecter et de traiter les données[52].

5.1.1. Echantillons non traités

Tous les spectres collectés sur les coupons et les pastilles présentent les vibrations caractéristiques de la brochantite (voir spectre de référence en annexe 9.1, p. 65). Suite aux analyses des coupons 5, 8 et 11 ainsi que des pastilles 7, 8 et 9 utilisés comme références non traité, nous n'avons observé aucun changement entre les spectres avant et après les mesures du taux d'oxygène (voir fig. 25 et 26 ci-dessous et annexes 9.2 et 9.3, p. 66-67). L'irrégularité de la surface des coupons est une explication aux légères différences, plus visibles entre les spectres des coupons par rapport aux pastilles de brochantite.

[52] Information transmise par Brambilla, Laura, adjointe scientifique Recherche Appliquée et développement Haute Ecole Arc, par courriel daté du 17 juin 2014.

Rapport-Gratuit.com

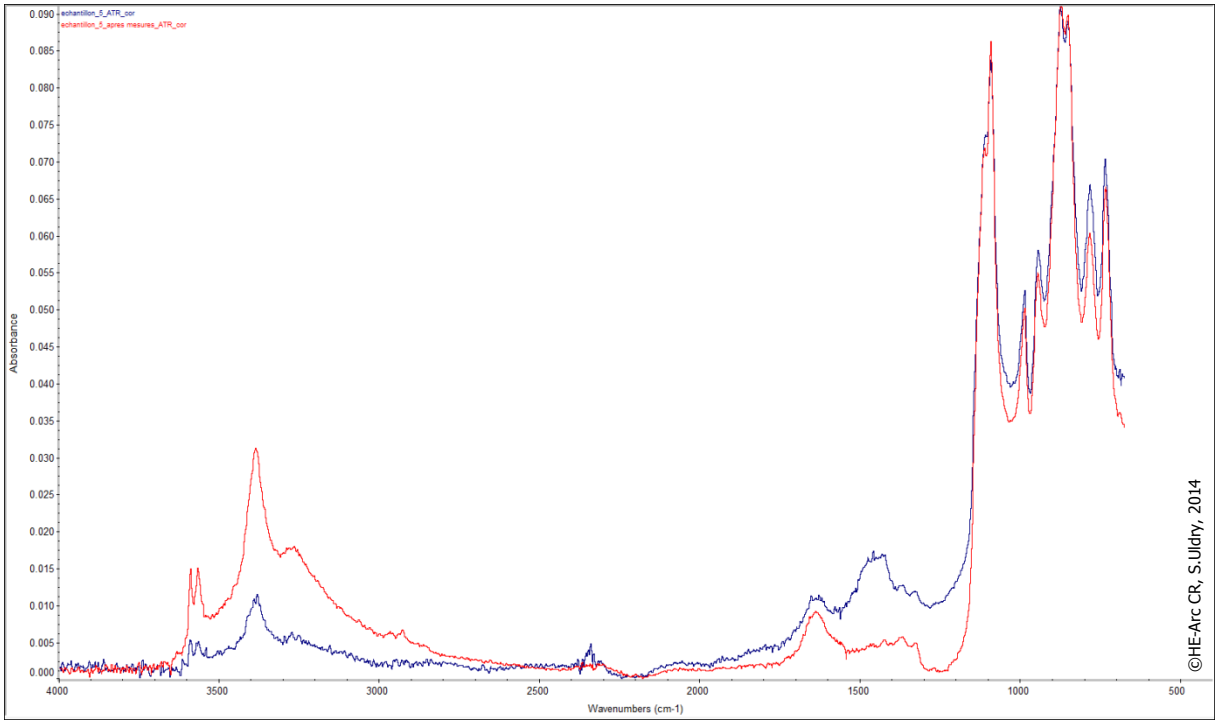


Fig. 25 : spectres FTIR du coupon 5 avant (en bleu) et après l'expérience (en rouge)

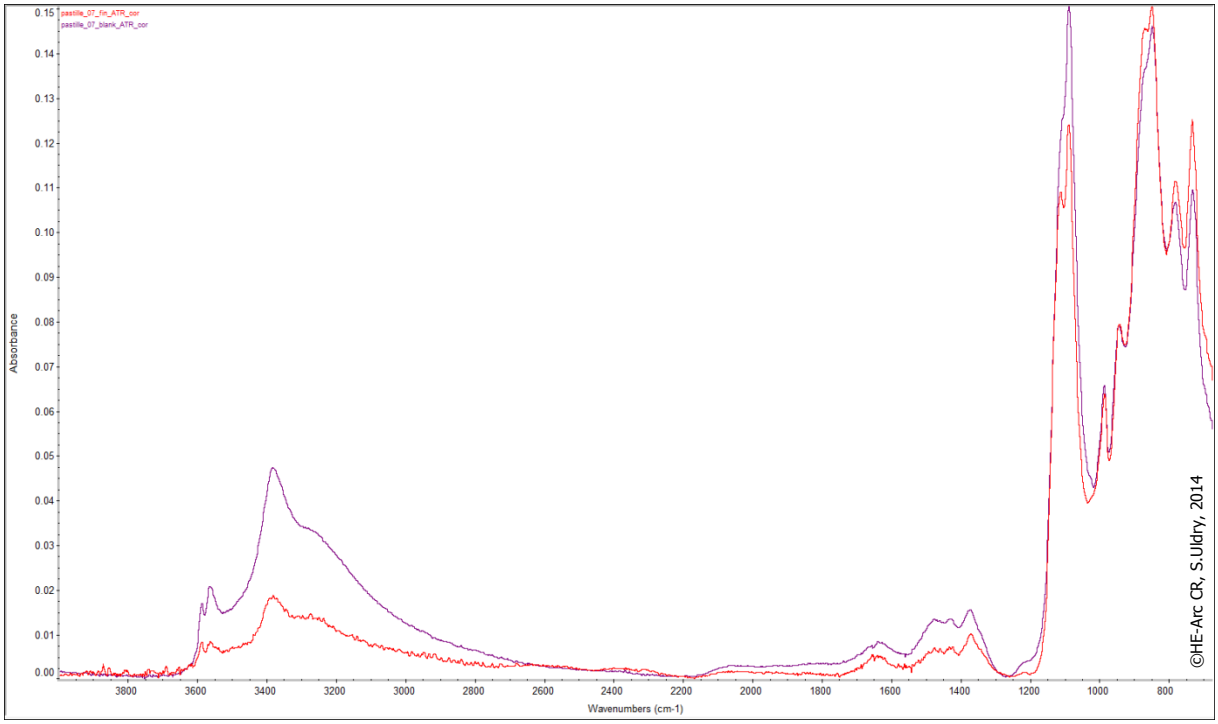


Fig. 26 : spectres FTIR de la pastille de brochantite 7 avant (en violet) et après l'expérience (en rouge)

5.1.2. Echantillons traités avec la biopatine

Nous avons comparé les spectres des coupons 1, 6 et 9 ainsi que des pastilles 1, 2 et 3, avant et après le traitement biopatine pour vérifier la présence d'oxalates de cuivre (voir annexes 9.4, p. 68-69 et 9.6, p. 71-72). Ils se distinguent sur les spectres par quatre pics d'absorbance spécifiques à 1625, 1426, 1370 et 825 cm^{-1} (indiqués par une flèche sur les spectres, excepté le pic à 825 cm^{-1} qui est couvert par ceux de la brochantite, (voir fig. 25 ci-dessous). La présence d'oxalates de cuivre est confirmée sur l'ensemble des coupons de cuivre et pastilles de brochantite suite à l'application du traitement biopatine.

Nous n'avons observé aucun changement entre les spectres après traitement et après les mesures du taux d'oxygène, et ce pour les trois coupons et les trois pastilles traités avec la biopatine. Cela nous laisse penser que la surface des échantillons est protégée par le traitement biopatine. Les spectres après le traitement biopatine et après les mesures du taux d'oxygène se trouvent en annexes 9.5, p. 69-70 et 9.7, p. 72-73.

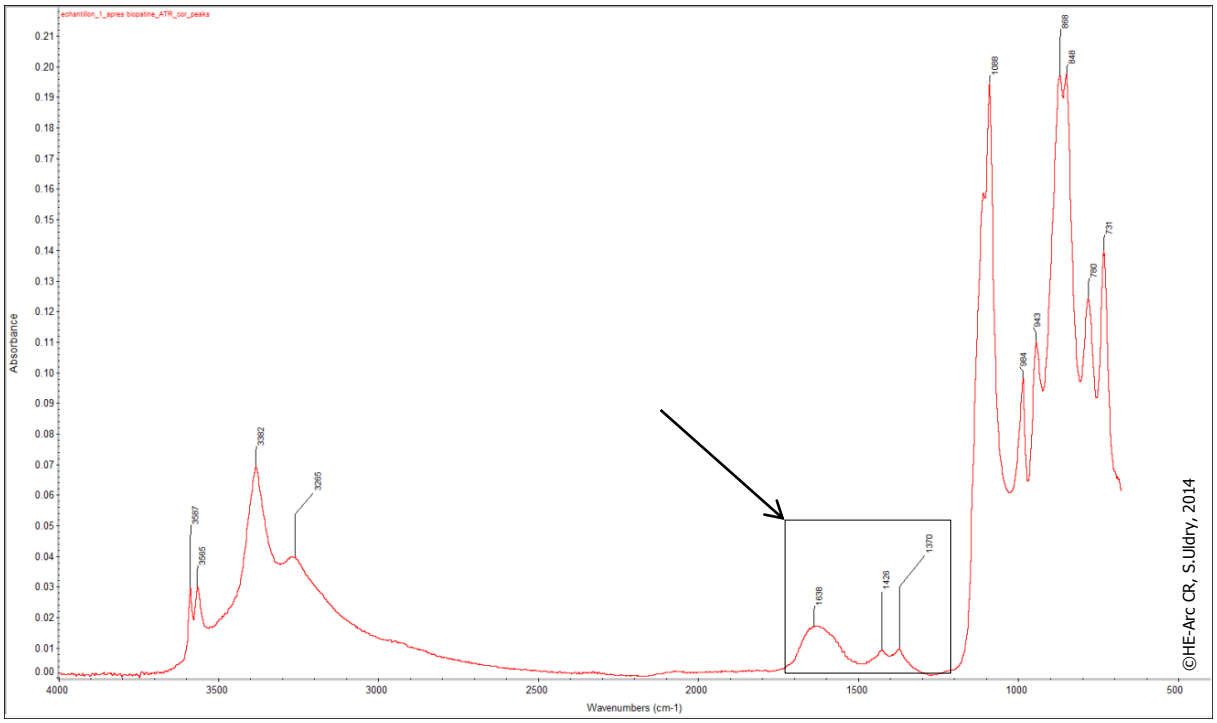


Fig. 27 : spectre d'absorbance du coupon 1 après traitement biopatine avec les pics spécifiques à 1625, 1426, 1370 cm^{-1}

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

5.1.3. Echantillons traités au benzotriazole

Nous avons comparé les spectres des coupons 2, 7 et 12 ainsi que ceux des pastilles de brochantite 4, 5 et 6, avant et après le traitement au benzotriazole pour vérifier que la surface présente la formation de complexes Cu-BTA (voir annexes 9.8, p. 74-75 et 9.10, p. 77-78). Le benzotriazole se caractérise par un pic d'absorbance à 1265 cm^{-1}[153] visible sur les trois coupons. De plus, les complexes Cu-BTA se caractérisent par un pic à 1211 cm^{-1} et un autre pic entre 739 et 741 cm^{-1} (voir fig.28). Concernant les trois pastilles, nous constatons également la présence du pic à 1265 cm^{-1} et du pic entre 739 et 741 cm^{-1}. Il est normal que le pic à 1211 cm^{-1} n'apparaisse pas sur les spectres des pastilles de brochantite car cela correspond à la formation de complexes avec les oxydes de cuivre présent uniquement sur les coupons.

Suite à l'expérience, nous n'avons observé aucun changement entre le spectre après traitement et celui spectre après les mesures du taux d'oxygène, et ce pour les trois coupons et les trois pastilles traités au benzotriazole (voir spectres en annexes 9.9, p. 75-76 et 9.11, p. 78-79).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

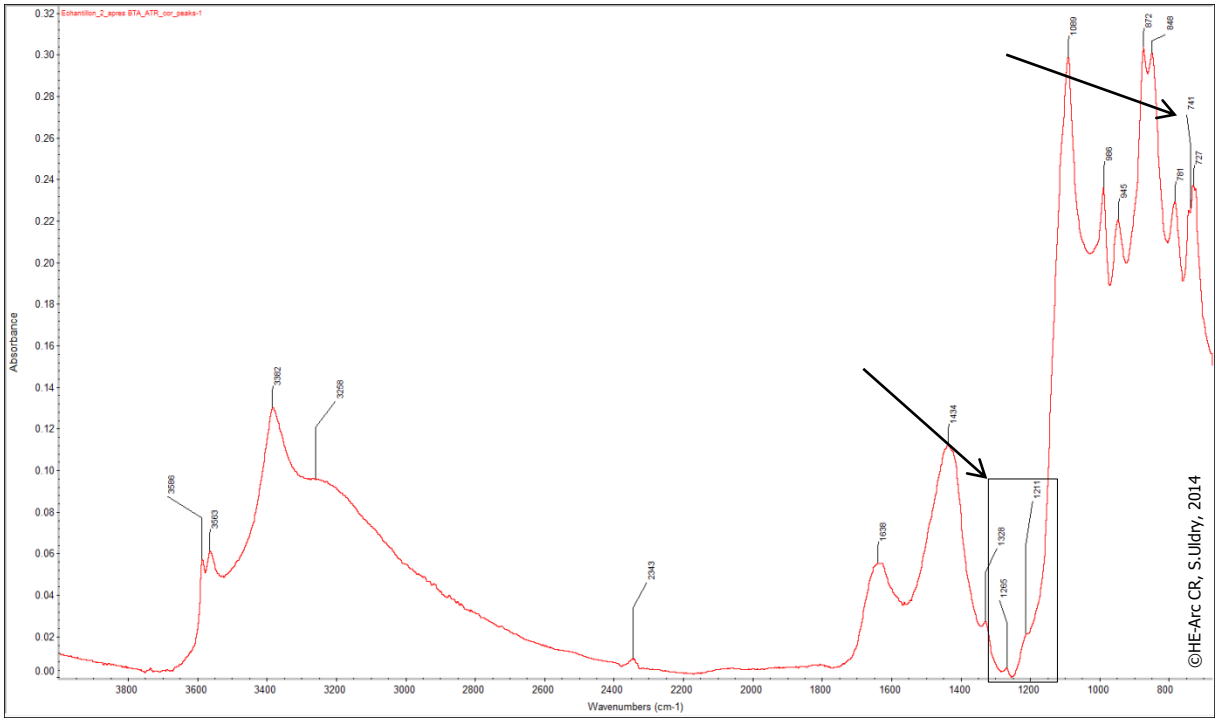


Fig. 28 : spectre d'absorbance du coupon 2 après traitement BTA avec les pics spécifiques à 1265, 1211 et 741 cm^{-1}

[53] Brostoff, 2003, p. 144.

5.2. Colorimétrie

La colorimétrie permet de définir une couleur selon des coordonnées placées dans un système de représentation tridimensionnel. D'après la norme CIELab[54], le plan horizontal indique les deux paramètres *a* et *b* de chrominance entre le rouge et le vert (a), entre le jaune et le bleu (b). Tandis que le plan vertical définit par la lettre L permet de définir la luminance entre le blanc et le noir. La figure ci-contre illustre la répartition des couleurs.

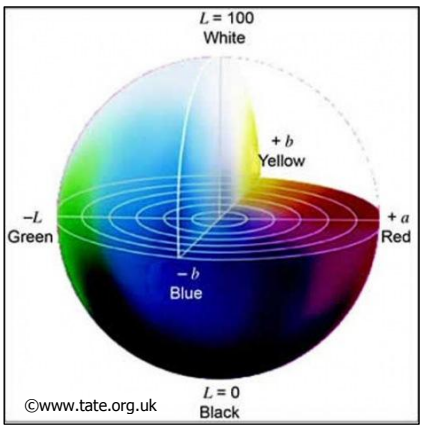


Fig. 29 : représentation sphérique des couleurs selon la norme CIELab

Nous avons utilisé pour les analyses le modèle de spectrophotomètre Minolta CM-508D, disponible au Laboratoire de microbiologie de l'Université de Neuchâtel. Les conditions de mesures sont les suivantes : Specular Component Included (SCI), illuminant D65 (lumière du jour contenant des ultraviolets), référence de couleur CIELab 1976. Le diamètre de prise de mesure est de 8 mm.

Ces analyses permettent d'évaluer le changement chromatique dû aux traitements de surface en comparant les valeurs Lab des échantillons traités avec ceux des échantillons de référence non traités. Les mesures obtenues sont présentées sur des graphiques à deux axes, *a* et *b*, correspondant au plan horizontal des quatre couleurs de référence du système CIELab. La valeur de luminance *L* n'est pas représentée dans ces graphiques mais elle fait partie des données collectées tel que le montre l'exemple ci-dessous. Le delta E correspondant à l'écart entre deux valeurs de couleur a également été mesuré. Lorsque la valeur du delta E est de 5 ou plus, l'œil humain est capable de voir une différence de couleur[55].

5.2.1. Echantillons non traités

Selon le graphique de comparaison en figure 30 ci-après, les coupons non traités 5 et 11 ont une couleur verte tirant sur le jaune. Le coupon 8 a également une couleur verte mais avec une pointe de rouge. La valeur du coupon 11 après le test est superposée à la première mesure, le coupon n'a donc subi aucun changement de couleur de surface. Le changement de couleur des coupons 5 et 8 est très faible. Malgré le fait que nous ayons utilisé un chablon pour délimiter la zone de mesure, il est possible que celle-ci ait légèrement différé entre les deux mesures, expliquant une valeur de couleur sensiblement différente. Le calcul du delta E entre les valeurs des couleurs avant et après le test sont entre 0,1 et 3,1, ce qui confirme une variation de couleur trop faible pour être perçue par l'œil nu.

[54] Petit *et al.,* 2001, p. 172.
[55] Leblanc, 2014 [en ligne].

Concernant les valeurs des pastilles de brochantite 7, 8 et 9 présentées sur la figure 31 ci-dessous, elles forment un groupe ayant une couleur verte avec une tendance au bleu. Après le test, les valeurs des trois pastilles sont toujours groupées, prenant une teinte plus verte. Le delta E des trois pastilles se situe entre 17 et 18, il s'agit d'un changement de couleur après le test qui est nettement visible à l'œil nu.

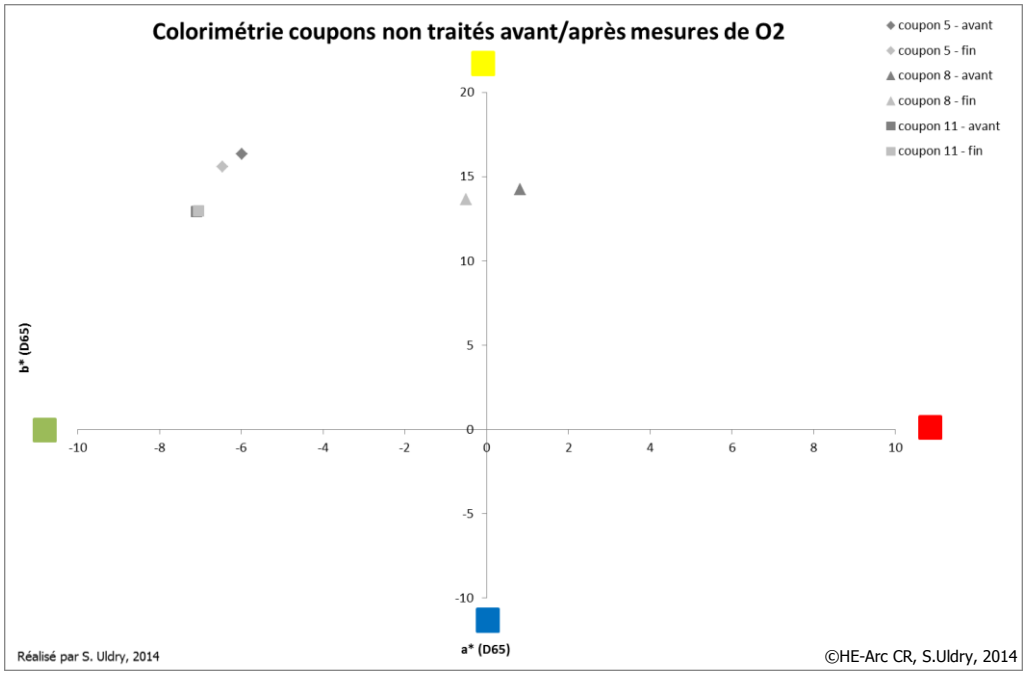


Fig. 30 : colorimétrie des coupons 5, 8 et 11 non traités avant et après l'expérience

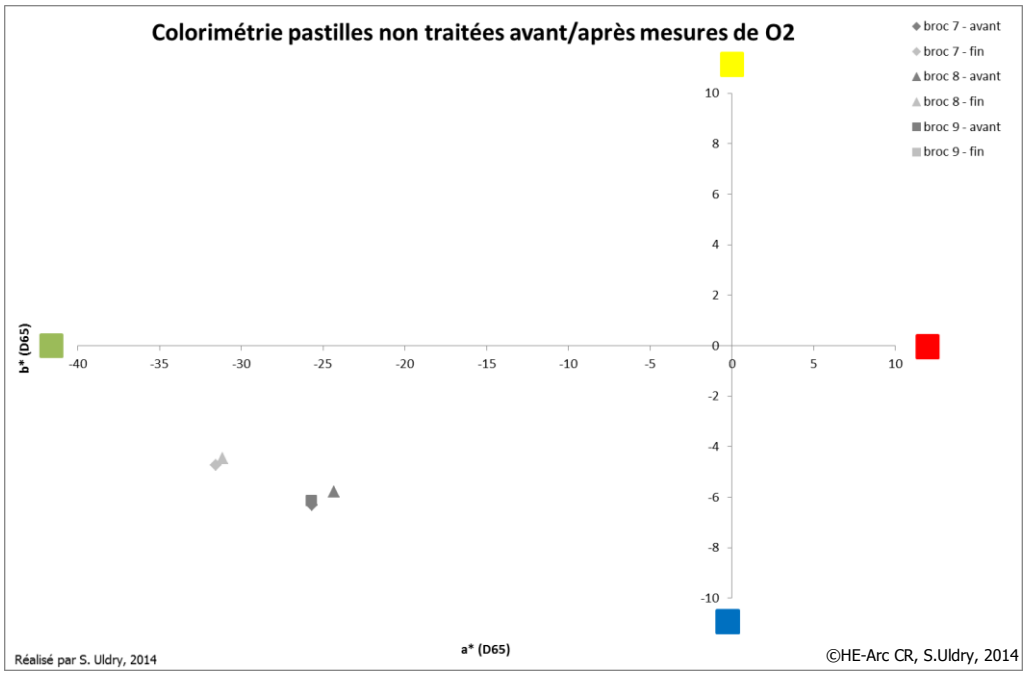


Fig. 31 : colorimétrie des pastilles 7, 8 et 9 non traités avant et après l'expérience

5.2.2. Echantillons traités avec la biopatine

D'après le graphique de comparaison en annexe 10.1, p. 80, il s'avère que la couleur des coupons 6 et 9 reste très similiaire avant, après le traitement et après les mesures du taux d'oxygène. La couleur est verte avec une forte tendance au jaune. Le coupon 1 présente une couleur verte tirant légèrement vert le rouge après le traitement biopatine et après les mesures du taux d'oxygène. Rappelons que l'analyse colorimétrique s'est faite sur une zone au centre des coupons et non sur l'ensemble de la surface. Selon le Delta E (tableau 6), une faible différence de couleur après le traitement du coupon 1 est visible à l'œil mais pas pour les coupons 6 et 9 et pour aucun d'entre eux après l'expérience.

Echantillon	Delta E après traitement	Delta E après expérience
Coupon 1	5.0	0.8
Coupon 6	1.8	0.5
Coupon 9	1.0	2.7

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 5 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des coupons traités biopatine

Le changement de couleur est plus prononcé sur le graphique présentant les pastilles de brochantite (voir annexe 10.2, p. 80). En effet, les trois pastilles forment un groupe ayant une couleur verte avec une tendance au bleu. Après le traitement avec la biopatine, la couleur des trois échantillons est dirigée vers le jaune. Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer d'analyses colorimétriques après les deux mois de test sur les échantillons 1 et 3 puisqu'elles se sont fracturées lors de l'ouverture des boîtes. Toutefois, la pastille 2 est restée intact, nous avons donc pu constater que la couleur est restée similiaire. Le Delta E (tableau 7) confirme un changement de couleur léger mais visible à l'œil.

Echantillon	Delta E après traitement	Delta E après expérience
Pastille 1	9.4	/
Pastille 2	9.9	2.0
Pastille 3	8.5	/

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 6 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des pastilles traitées biopatine

5.2.3. Echantillons traités au benzotriazole

Selon le graphique de comparaison en annexe 10.3, p. 81, le coupon 2 a conservé la même couleur verte à tendance jaune. Il n'y a pas de modification significative à relever entre avant et après le traitement ni après l'expérience du taux d'oxygène. En revanche, la couleur des coupons 7 et 12 a dévié sur l'axe *a* en direction du vert après le traitement au benzotriazole. Par contre, après les deux mois d'expérience, la couleur est de nouveau proche de la couleur d'origine. Il est possible que, bien que nous ayons défini la zone de mesure au centre du coupon, elle ait légèrement différé, modifiant ainsi la mesure de couleur. Les valeurs Delta E (tableau 8) sont en-dessous de 5, excepté pour le coupon 7 après l'expérience. En effet, nous n'avons pas relevé visuellement un changement de couleur.

Echantillon	Delta E après traitement	Delta E après expérience
Coupon 2	1.4	0.4
Coupon 7	3.0	5.3
Coupon 12	1.1	2.3

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 7 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des coupons traités BTA

Le graphique de comparaison pour les pastilles traitées au benzotriazole (voir annexe 10.4, p. 81) nous indique qu'elles ont toutes les trois une couleur de surface verte avec une tendance bleue. Le traitement au benzotriazole les a fait changer de couleur avec une orientation vers l'axe jaune. Après les deux mois de test, la couleur des trois échantillons s'est encore éloignée de la valeur d'origine, prenant une couleur verte à tendance jaune. Les valeurs du Delta E (tableau 9) nous indiquent que les pastilles 4, 5 et 6 ont subi le changement de couleur le plus prononcé suite au traitement de surface.

Echantillon	Delta E après traitement	Delta E après expérience
Pastille 4	6.9	2.7
Pastille 5	10.1	2.2
Pastille 6	11.1	3.9

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 8 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des pastilles traitées BTA

5.3. Mesures du taux d'oxygène

Nous avons commencé le relevé des mesures du taux d'oxygène le 19 mai 2014. Durant le 1er et le 2ème jour, nous avons pris cinq mesures. Puis, du 21 mai au 2 juin, nous avons mesuré la concentration d'oxygène deux fois par jour (matin et soir). Il est important, durant les premiers jours d'un test, de prendre fréquemment des mesures au cas où des fluctuations apparaîtraient rapidement. De cette manière, nous avons pu constater qu'une phase de stabilisation des mesures (environ 2 jours) était nécessaire. Le graphique en figure 32 présente les mesures relevées durant la première semaine du test. N'étant pas possible de prendre des mesures en continu simultanément pour tous les échantillons avec l'appareil Fibox 4, nous avons relevé manuellement les données du lundi au vendredi (excepté les fins de semaine et jours fériés).

Durant toute la durée du test, nous avons relevé les mesures avec deux unités différentes : *% O_2* et *% air saturation*. Cela nous a permis d'avoir un contrôle sur les mesures relevées par l'appareil pour écarter d'éventuels problèmes techniques. Dès le 23 mai 2014, nous avons pris pour chaque échantillon, trois fois la mesure en % O_2 et trois fois la mesure en % air saturation. Nous pouvions ainsi faire la moyenne des trois valeurs, atténuant les éventuelles imprécisions de mesures. L'ensemble des valeurs récoltées sont présentées sous la forme de graphiques, ayant comme axe horizontal la durée du test en jour et comme axe vertical le taux d'oxygène en % de saturation de l'air. Les échantillons traités avec la biopatine sont représentés en vert, ceux traités au benzotriazole en orange et les échantillons non traités en gris. Les résultats des enceintes à vide sont présentés en noir. La ligne noire pointillée correspond aux variations de température mesurées automatiquement par l'appareil.

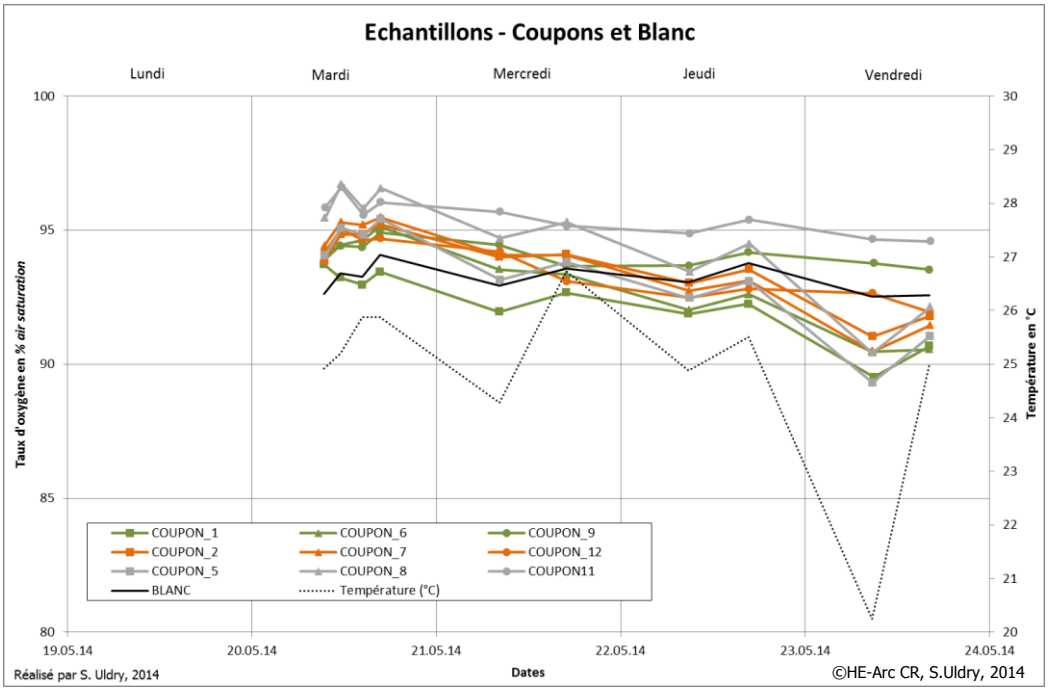


Fig. 32 : graphique présentant les mesures des coupons durant la 1e semaine

5.3.1. Echantillons non traités

Selon le graphique en figure 33 ci-après, nous observons une corrélation des variations entre le taux d'oxygène et la température. Nous pouvons expliquer ce phénomène par la citation suivante : *« La solubilité de l'oxygène dans l'eau est relativement faible. […] Lorsque la température s'élève, la solubilité de l'oxygène diminue. […] La faible solubilité de l'oxygène dans l'eau, généralement encore inférieur dans les solutions de sels, limite la vitesse de corrosion, car le flux d'oxygène qui arrive à l'électrode est très réduit*[56]*. ».* En d'autres termes, lorsque nous observons une augmentation de la température telle que le 22 mai 2014 (encerclé en rouge sur le graphique), le taux d'oxygène dans l'air va également augmenter car les molécules de dioxygène sont moins solubles dans l'eau (soit sous forme de vapeur d'eau ou sous forme liquide dans les réservoirs). Il y aura donc moins de molécules de dioxygène dans l'eau et plus dans l'air. Nous avons pu constater cette corrélation pour l'ensemble de nos échantillons.

Durant les trois premières semaines de mesures, les trois coupons suivent le même profil de variations. Les coupons 5 et 8 présentent des valeurs très proches avec une diminution presque identique jusqu'au 6 juin 2014. C'est à cette date que nous constatons à nouveau une forte augmentation pour les deux échantillons. Nous l'attribuons à la perte d'étanchéité des boîtes laissant de l'oxygène s'infiltrer. Quant au coupon 11, nous constatons, sur le graphique, une diminution du taux d'oxygène, certes plus lente que les deux autres, mais il semble que la boîte soit restée étanche jusqu'à la fin du test. Pour comparer les valeurs du taux d'oxygène, nous prenons les mesures du 6 juin (date limite d'étanchéité) qui sont de : 86 % pour le coupon 5, 85,6 % pour le coupon 8 et 94 % pour le coupon 11. Ce qui correspond respectivement à une diminution depuis le départ de : 8 %, 9,8 % et 1,8 %.

Concernant les mesures des pastilles présentées sur le graphique en annexe 11.1, page 82, nous observons une similitude entre les trois courbes, en lien avec les variations de la température. Les valeurs de la pastille 7 sont légèrement supérieures aux deux autres. Entre la deuxième et la troisième semaine, le taux d'oxygène augmente contrairement aux échantillons 8 et 9 qui diminuent parallèlement à la température. Il se pourrait donc que la boîte de la pastille 7 ne soit plus étanche à partir du 2 juin 2014.

Pour comparer les valeurs du taux d'oxygène, nous prenons les mesures du 2 juin (date limite d'étanchéité) qui sont de : 93,9 % pour la pastille 7, 88,6 % pour la pastille 8 et 90,6 % pour la pastille 9. Ce qui correspond respectivement à une diminution depuis le départ de : 0,9 %, 6,8 % et 5, 4 %.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

[56] Landolt, 1997, p.153.

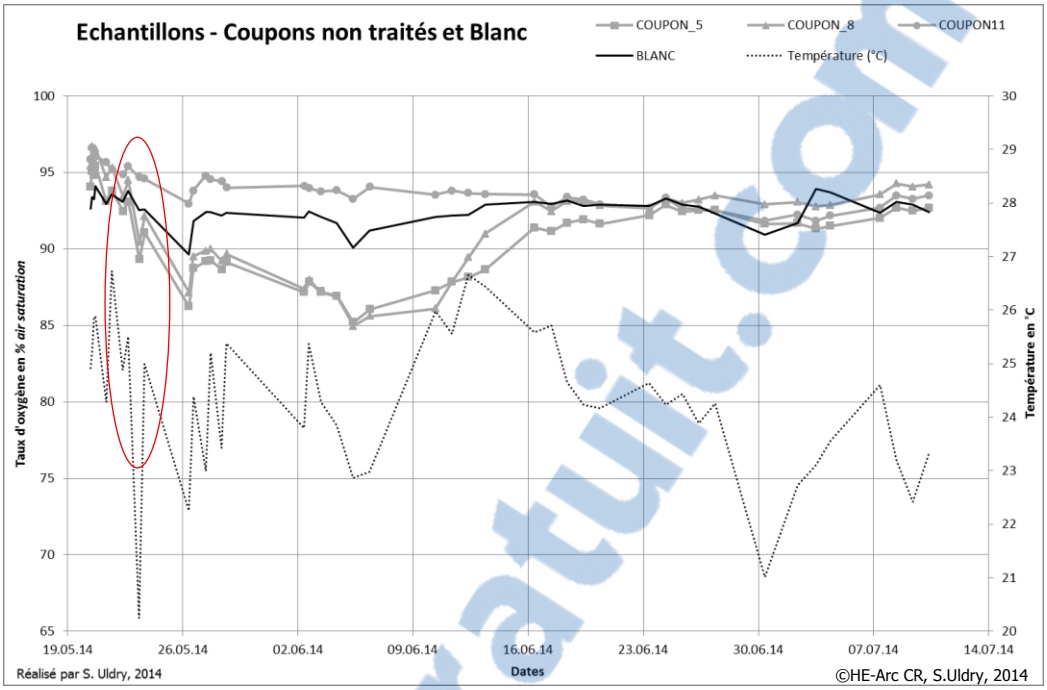


Fig. 33 : mesures du taux d'oxygène des coupons 5, 8 et 11 (cercle rouge : corrélation taux d'oxygène-température)

5.3.2. Echantillons traités avec la biopatine

Durant les trois premières semaines de mesures, les trois coupons suivent le même profil de variations (voir graphique en figure 34). Le coupon 9 présente les valeurs les plus hautes, suivi du coupon 1 et finalement du coupon 6 qui affiche les valeurs les plus basses. Sachant que le traitement avec la biopatine est un procédé naturel, cela peut expliquer cette différence de diminution du taux d'oxygène. Il est possible que la surface du coupon 9 ait un effet protecteur plus prononcé puisqu'il semble que moins d'oxygène ait été consommé par cet échantillon. A partir du 6 juin 2014, nous constatons une forte augmentation du taux d'oxygène pour le coupon 6, nous supposons que l'enceinte n'est plus totalement étanche à partir de cette date. Concernant le coupon 1, nous observons la même situation mais à partir du 26 juin 2014. Nous pensons que seul le coupon 9 est resté étanche jusqu'à la fin de notre test mais c'est aussi cet échantillon qui présente la diminution du taux d'oxygène la plus basse depuis le début du test.

Pour comparer les valeurs du taux d'oxygène, nous prenons les mesures du 6 juin (date limite d'étanchéité) qui sont de : 87,7 % pour le coupon 1, 83,6 % pour le coupon 6 et 92,9 % pour le coupon 9. Ce qui correspond respectivement à une diminution depuis le départ de : 6 %, 10,2 % et 1,2 %.

Rapport-Gratuit.com

Selon le graphique en annexe 11.2, page 82, les trois pastilles de brochantite 1, 2 et 3 suivent le même profil durant toute la durée du test. Cependant, suite à une diminution importante du taux d'oxygène de la pastille 2, la courbe va fortement augmenter de 78 % à 90,6 % entre le 5 et le 11 juin. Nous pensons donc à une fuite d'air qui expliquerait l'augmentation aussi rapide par rapport aux deux autres échantillons présentés sur le même graphique. Le 26 mai, la pastille 1 présente également une augmentation significative du taux d'oxygène pouvant indiquer une perte d'étanchéité. La pastille 3 présente la courbe la plus stable et la plus élevée, c'est l'échantillon de brochantite traité avec la biopatine qui a subi le moins de variations au cours du test. Cela nous laisse penser qu'il a eu une protection de surface efficace. Au fil des semaines, les trois courbes des pastilles tendent à se rapprocher, allant jusqu'à se superposer les deux dernières semaines. Ceci nous suggère que les enceintes n'étaient pas étanches jusqu'à la fin du test.

Pour comparer les valeurs du taux d'oxygène, nous prenons les mesures du 5 juin (date limite d'étanchéité) qui sont de : 90,3 % pour la pastille 1, 77 % pour la pastille 2 et 91,5 % pour la pastille 3. Ce qui correspond respectivement à une diminution depuis le début de : 3,3 %, 16,6 % et 2,9 %.

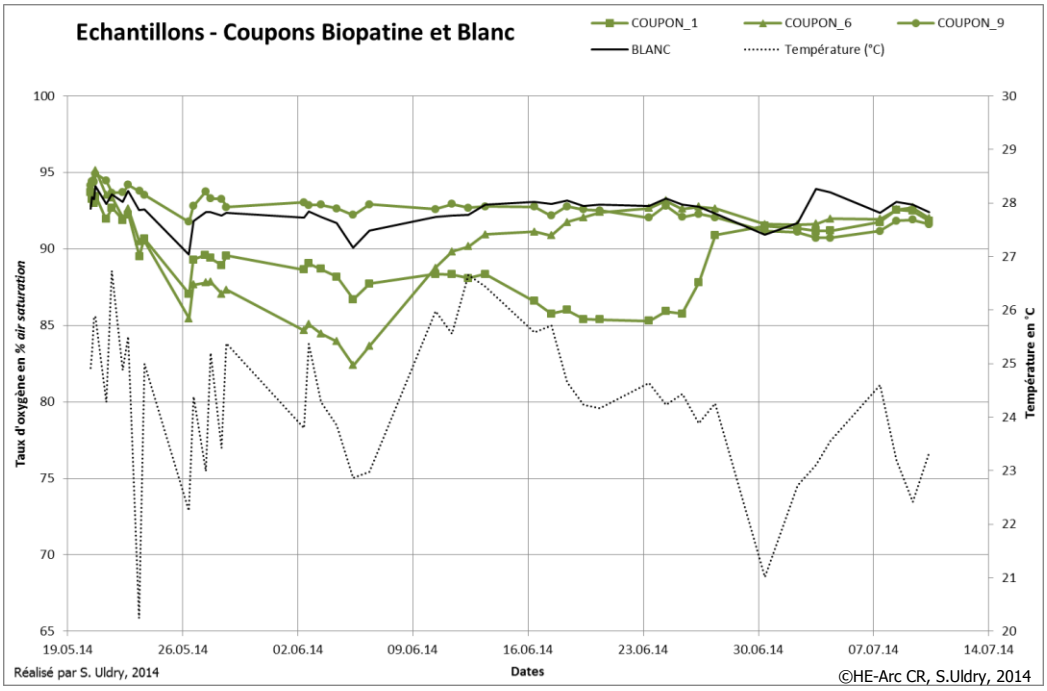


Fig. 34 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les coupons 1, 6 et 9

5.3.3. Echantillons traités au benzotriazole

Durant les trois premières semaines de mesures, les trois coupons suivent le même profil de variations. La boîte du coupon 2 ne semble plus étanche à partir du 10 juin 2014 car un pic significatif d'augmentation le fait passer au-dessus des deux autres. Le coupon 7 présente une légère augmentation à partir du 10 juin 2014 jusqu'à la fin du test, nous indiquant une perte d'étanchéité de la boîte. La différence de diminution du taux d'oxygène entre les trois coupons nous laisse penser que la surface de chacun n'a pas réagi exactement de la même manière lors du traitement au benzotriazole. Pour comparer les valeurs du taux d'oxygène, nous prenons les mesures du 10 juin (date limite d'étanchéité) qui sont de : 91,9 % pour le coupon 2, 87,6 % pour le coupon 7 et 89,4 % pour le coupon 12. Ce qui correspond respectivement à une diminution depuis le départ de : 1,9 %, 6,8 % et 4,7 %.

Concernant les pastilles de brochantite, nous constatons sur le graphique en annexe 11.2, page 83, que dès la deuxième semaine de test, la pastille 6 ne suit plus le même profil que les deux autres échantillons. La courbe remonte alors que les pastilles 4 et 5 tendent vers le bas. Il est fort probable que cet échantillon ne soit plus étanche déjà depuis le 28 mai 2014. Nous constatons également que, durant les trois dernières semaines du test, les trois courbes se superposent, ce qui nous laisse penser que les boîtes ne sont plus étanches et se sont mis en équilibre avec le taux d'oxygène de l'air ambiant de la pièce. Pour comparer les valeurs du taux d'oxygène, nous prenons les mesures du 10 juin (date limite d'étanchéité) qui sont de : 88,57 % pour la pastille 4, 90,7 % pour la pastille 5 et 90 % pour la pastille 6. Ce qui correspond à une diminution depuis le départ de : 6 %, 3,7 % et 5,4 %.

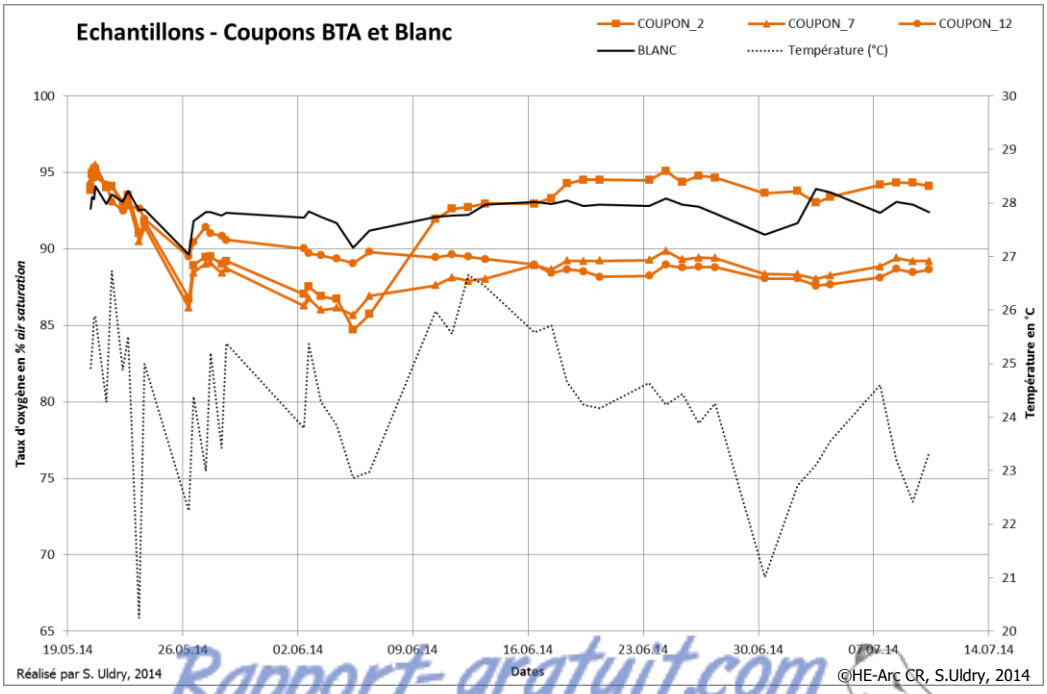


Fig. 35 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les coupons 2, 7 et 12

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

5.3.4. Test à blanc

Nous avons superposé la courbe de variation de la boîte carrée sans coupon et de la boîte ronde sans pastille sur l'ensemble des graphiques présenté ci-dessus. Nous constatons des variations moins prononcées à l'intérieur de cette boîte comparé à l'ensemble des mesures des coupons.

N'ayant pas de coupon à l'intérieur, nous nous attendions à observer une très faible variation du taux d'oxygène. La diminution du taux d'oxygène est probablement due aux matériaux constitutifs de la boîte qui ont absorbés une petite quantité d'oxygène. En effet, Henning Matthiesen relève la même observation dans l'article de 2010: *« It is assumed that the oxygen consumed in these blind experiments is used to oxidise one or more components in the epoxy, and it seems that the consumption mainly takes place during curing of the epoxy at a high RH*[57]*. ».*

6. Discussion des résultats

6.1. Regard critique sur la mise en application du test

Pour notre premier test de mesure de la concentration d'oxygène en enceinte fermée, il est important d'évaluer l'efficacité de notre mise en application en soulignant les points forts et les points faibles. Précisons tout d'abord que notre étude ne reproduit pas le phénomène de lessivage des surfaces corrodées par l'eau de pluie. Il s'agit, certes, d'un facteur important dans l'évolution de la brochantite sur les bronzes exposés en extérieur mais il n'était pas possible de l'intégrer dans notre projet d'une part à cause du temps imparti à la réalisation du test, d'autre part pour des questions techniques. En effet, nous aurions dû fabriquer des enceintes bien plus complexes pour pouvoir imaginer intégrer un système de ruissellement d'eau. Ayant des petits échantillons à disposition pour ce test, nous étions également très limités au niveau du volume d'air pour pouvoir respecter le ratio volume/surface utilisé par Henning Matthiesen.

Nous avons eu la chance d'avoir le matériel et l'infrastructure nécessaire à la Haute Ecole Arc conservation-restauration, mais dans le cas d'une institution qui souhaiterait reproduire ce test, cela peut devenir plus complexe à mettre en place au niveau de l'infrastructure disponible.

Pour optimiser la circulation de la vapeur d'eau pour avoir une atmosphère à 100 % d'HR, nous constatons qu'il est important d'avoir une grande zone d'échange d'air entre le réservoir et l'espace de l'échantillon.

[57] Matthiesen et Wonsyld, 2010, p. 353.

Après six semaines de test, nous nous sommes rendu compte qu'il n'y avait plus d'eau dans les réservoirs des boîtes. Pour en être parfaitement sûr, nous avons placé les deux boîtes sans échantillon dans un réfrigérateur durant 24 heures pour vérifier la présence ou non de condensation en abaissant la température. Malheureusement, nous n'avons constaté aucune formation de gouttelettes d'eau sur les parois internes des enceintes ou à la surface des échantillons. L'air à l'intérieur des enceintes s'est asséché. Nous pensons qu'une explication à cette perte d'eau est liée à l'Araldite® Fusion que nous avons utilisé pour sceller les boîtes. En effet, selon la citation suivante, l'eau peut se lier aux macromolécules de la résine, ce qui expliquerait la perte d'eau de nos réservoirs : *« Water absorbed into a polymer network can exist in several states inside the polymer, with varying degrees of interaction with the polymer network, and varying effetcts of the properties of the polymer network and the water itself*[58]*. ».*

En suivant l'évolution des courbes sur les graphiques, nous avions des doutes quant à l'étanchéité de certaines boîtes, au vue de l'ascension de certaines courbes. Suite à un échange de courriels avec Henning Matthiesen, nous avons été confortés dans notre interprétation des données[59].

6.2. Comparaison des traitements de surface

Suite à notre test, nous constatons sur les graphiques présentant les valeurs moyennes par semaine (voir fig. 36 et 37 en page suivante), la ressemblance des résultats des deux traitements de surface. Cela nous laisse penser que la biopatine a une efficacité de protection de surface équivalente à celle du benzotriazole.

Pour réaliser ces deux graphiques nous avons fait la moyenne des valeurs par semaine pour chaque échantillon. Puis nous avons fait la moyenne des trois échantillons non traités par exemple, pour obtenir une seule courbe par traitement. Dès qu'une boîte n'était plus considérée comme étanche nous l'avons exclu de la moyenne. Lorsque deux boîtes sur trois n'étaient plus étanches, alors nous avons stoppé la courbe, ce qui explique que sur les graphiques ci-dessous, les mesures de référence en gris s'arrêtent après trois semaines de test.

[58] Takeshita, 2014, p. 2505.
[59] Information transmise par Matthiesen, Henning, chercheur scientifique au Musée National du Danemark, par courriel daté du 26 juin 2014.

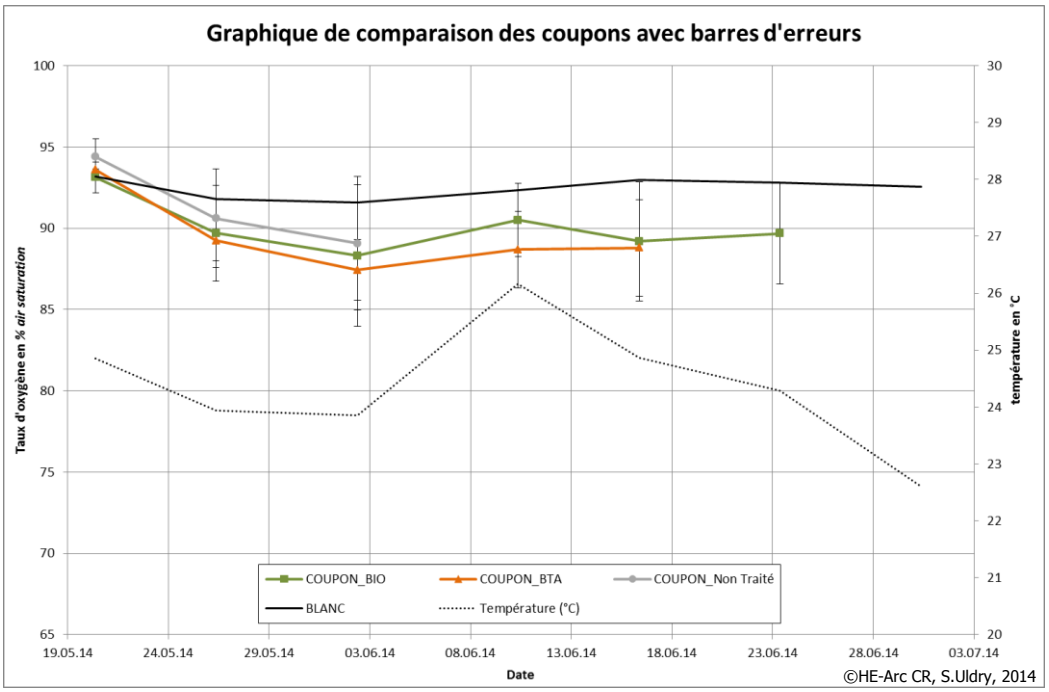


Fig. 36 : graphique des moyennes par semaine des mesures du taux d'oxygène (coupons)

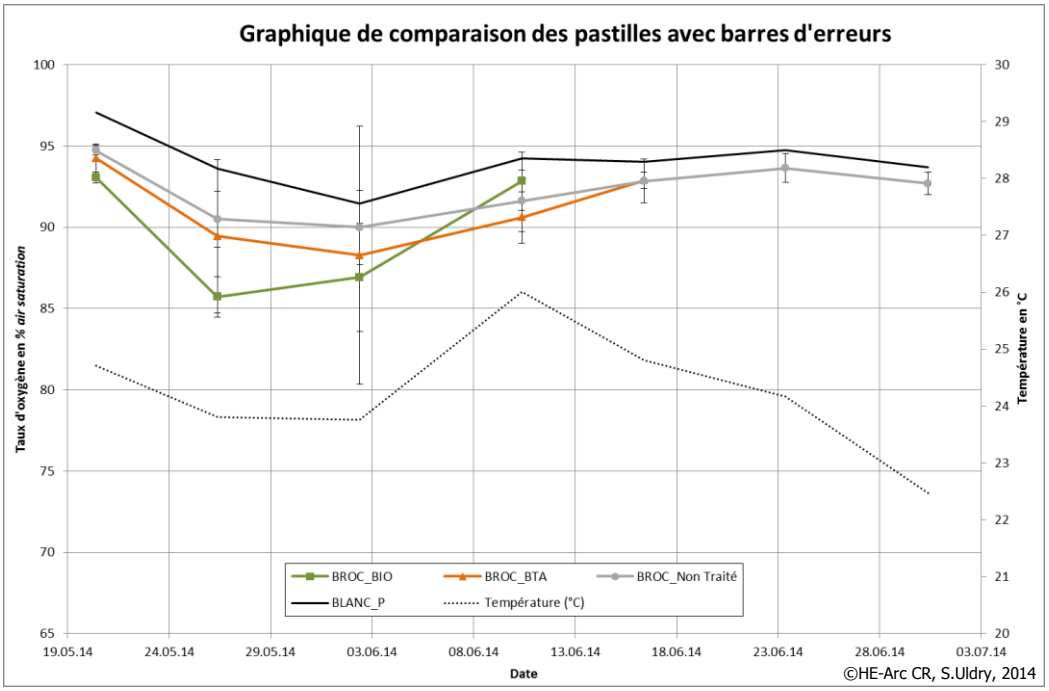


Fig. 37 : graphique des moyennes par semaine des mesures du taux d'oxygène (pastilles)

Par rapport à notre connaissance des deux traitements de surface, nous relevons que la biopatine s'utilise aussi bien sur des surfaces ayant une patine naturelle ayant plusieurs centaines d'années, tout comme sur des surfaces récemment patinées artificiellement[60], alors que le benzotriazole est à l'origine un inhibiteur de corrosion industriel qui est d'abord destiné au traitement des surfaces neuves[61].

De plus, le benzotriazole ne peut être appliqué seul sur les surfaces métalliques exposées en extérieur car le film formé est trop fragile, il est donc indispensable d'ajouter une couche protectrice de cire ou de résine. Un traitement au benzotriazole est donc techniquement plus compliqué à mettre en œuvre contrairement à la biopatine.

La colorimétrie nous a également démontré que les échantillons traités au benzotriazole, et en particulier les pastilles de brochantite, ont subi des changements de couleur plus important comparé aux échantillons traités avec la biopatine. Il y a donc une altération de l'aspect de surface plus prononcé avec le premier traitement de surface.

Notons également que le benzotriazole est connu pour être un produit toxique pour l'homme. Il est même présumé cancérigène[62]. Déjà en 1972, W. A Oddy soulignait les effets nuisibles étudiés sur des animaux tels que des irritations cutanées ou une forte irritation des yeux[63]. A l'inverse, la biopatine a l'avantage d'être basée sur un champignon non toxique pour l'homme et respectueux de l'environnement. C'est aussi la raison pour laquelle des projets de traitement ont été réalisés sur des statues en extérieur car il n'y a aucun risque de pollution de l'atmosphère autour de la zone de traitement[64].

[60] Joseph *et al.*, 2013 ; Légende d'Automne, 2013 [en ligne].
[61] Faltmeier, 1999, p. 122.
[62] Faltmeier, 1999, p. 122.
[63] Sease, 1978, p. 82.
[64] Joseph *et al.*, 2012, p. 1.

Synthèse

La corrosion des objets patrimoniaux en bronze exposés en extérieur est complexe car elle est influencée par divers facteurs tels que l'humidité relative présente dans l'air, la composition de l'alliage cuivreux, le lessivage des surfaces par la pluie ou encore la composition de la patine de surface. Nous avons présenté dans ce travail deux traitements de surface permettant de ralentir la dégradation des objets en bronze. Le benzotriazole est un inhibiteur de corrosion utilisé depuis de nombreuses années en conservation-restauration pour limiter le développement de la corrosion. Tandis que la biopatine est un produit récent basé sur l'utilisation d'un champignon pour transformer une surface métallique et la rendre plus résistante aux facteurs de dégradation.

Nous avons soumis ces deux produits à un test de consommation d'oxygène pour comparer leur effet protecteur sur du cuivre. Les résultats de ce test sont les suivants : nous avons pu obtenir des mesures exploitables du taux d'oxygène pour l'ensemble de nos échantillons. Nous avons pu comparer sur des graphiques les courbes des échantillons traités avec la biopatine et le benzotriazole. Ces graphiques nous laissent penser que ces deux traitements de surface ont une efficacité de protection similaire.

A ce test s'ajoute des analyses colorimétriques qui ont confirmé que le benzotriazole modifie davantage la couleur de surface du cuivre que la biopatine par rapport à la surface d'origine.

Enfin, nous avons également procédé à des analyses FTIR pour vérifier, au niveau moléculaire, si la surface était transformée d'une part après les traitements de surface, d'autre part après le test du taux d'oxygène à 100 % d'humidité relative. Nous avons effectivement pu constater un changement dans la composition moléculaire nous assurant que la transformation de la surface par les traitements de surface avait bien eu lieu. En revanche, aucune modification significative de surface n'a été observée après les deux mois d'expérience. Nous pouvons interpréter cela comme une bonne protection de la surface par les traitements appliqués.

Conclusion

Nous estimons avoir atteint l'objectif principal de ce travail. En effet, nous avons pu mettre en place la méthode de mesure du taux d'oxygène présentée par Henning Matthiesen et obtenir des mesures exploitables. Ce test a de l'avenir dans le domaine de la conservation-restauration des métaux et nous sommes satisfaits d'avoir pu obtenir des résultats probants lors de la première mise en place de cette méthode. Nous avons également pu apporter de nouvelles informations quant aux deux traitements de surface que nous avons étudiés. Les résultats de l'expérience révèlent que les deux traitements ont un effet protecteur similaire face à l'oxygène.

Nous sommes ravis à l'idée qu'un nouveau produit respectant la santé de l'homme ainsi que l'environnement ait été développé et nous espérons que la biopatine puisse être commercialisée dans les années à venir.

Ce projet nous laisse entrevoir plusieurs perspectives de développement. Avant tout, il s'agirait d'améliorer les enceintes que nous avons réalisées en changeant les matériaux utilisés et faire de plus amples recherches pour trouver un adhésif plus adapté à un test à longue durée.

Ensuite, dans la mesure du possible selon l'infrastructure à disposition, il serait intéressant de pouvoir réaliser les mesures dans une pièce ayant un climat contrôlé pour n'avons aucune influence de la température sur les valeurs du taux d'oxygène.

Il serait également bien de pouvoir ajouter aux échantillons testés une enceinte contenant un gaz inerte telle que de l'azote afin d'avoir un moyen de contrôle effectif sur l'étanchéité des matériaux.

Sur une longue période de test, une quantification des produits de corrosion développés sur les échantillons serait un paramètre intéressant à étudier. Il serait ainsi possible de mettre en relation une quantité de produit de corrosion avec une quantité d'oxygène consommé. De plus, travailler sur des pastilles faites d'atacamite ou d'antlérite permettrait également de faire des comparaisons avec les résultats que nous avons obtenus avec la brochantite.

La réalisation de cette étude avec le Laboratoire de microbiologie de l'Université de Neuchâtel s'est avérée fructueuse et nous serions enchantés si l'approfondissement de ce travail pouvait être une autre occasion de collaborer.

Références bibliographiques

Bamberger, 1999 : Bamberger, Joseph A. *et al.* « A variant Oddy test procedure for evaluating materials used in storage and display cases ». *Studies in Conservation*, vol. 44, N°2, 1999, p. 86-90.

Brostoff, 2003 : Brostoff, Lynn B. *Coating strategies for the protection of outdoor bronze art and ornamentation*. (S.e), Amsterdam, 2003.

Chiavari *et al.*, 2013 : Chiavari, C. *et al.* « Protective silane treatment for patinated bronze exposed to simulated natural environments ». In *Materials Chemistry and Physics*, N°141, 2013, p. 502-511.

Degrigny (éd.), 2001 : Degrigny, Christian (éd.). *Culture 2000 Protect our european outdoor bronze monuments – Good practice guide*. Bibliothèque HE-Arc, Technopolis, 2001, *non publié*.

Faltmeier, 1999 : Faltermeier, Robert B. « A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts ». *Studies in Conservation*, vol. 44, N° 2, 1999, p. 121-128.

Joseph *et al.*, 2013 : Joseph, Edith *et al.* « Assessment of a biological approach for the protection of copper alloys artefacts ». In *Metal 2013, 16th-20th september 2013, Interim meeting of the ICOM-CC metal working group conference proceedings*. S.e, Edimbourg, 2013, p. 203-207.

Joseph *et al.*, 2012 : Joseph, Edith *et al.* « Protection of metal artifacts with the formation of metal-oxalates complexes by *Beauveria bassiana* ». In *Frontiers in microbiology,* vol. 2, N°270, 2012, p. 1-8.

Joseph *et al.*, 2011 : Joseph, Edith *et al.* « Development of an analytical procedure for evaluation of the protective behaviour of innovative fungal patinas on archaeological and artistic metal artefacts ». In *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 399, 2011, p. 2899-2907.

Landolt, 1997 : Landolt, Didier. *Traité des matériaux : Corrosion et chimie des surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997.

Lascaux, 2014 [en ligne] : *Lascaux Colours & Restauro* [En ligne]. [Consulté le 01.07.2014]. http://lascaux.ch/pdf/en/produkte/restauro/58372_02_Synthetic_Resins_and_Varnishes.pdf.

Matthiesen et Stemann-Petersen, 2013 : Matthiesen H. et Stemann-Petersen K. « A fast and non-destructive method to document and quantify the efficiency of metals conservation ». In *Metal 2013, 16th-20th september 2013, Interim meeting of the ICOM-CC metal working group conference proceedings*. S.e, Edimbourg, 2013, p. 175-180.

Matthiesen, 2007 : Matthiesen, Henning. « A novel method to determine oxidation rates of heritage materials in vitro and in situ ». *Studies in Conservation*, vol. 52, N°4, 2007, p. 271-280.

Matthiesen et Wonsyld, 2010 : Matthiesen H. et Wonsyld K. *In situ measurement of oxygen consumption to estimate corrosion rates*. Corrosion Engineering, science and technology, vol. 45, N°5, 2010, p. 350-356.

Madsen, 1967 : Madsen, Brinch H. « A preliminary note on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects ». *Studies in Conservation*, vol. 12, N°4, 1967, p. 163-167.

Petit *et al.,* 2001 : Petit, Jean *et al. Encyclopédie de la peinture. Tome 2, Formuler, fabriquer, appliquer.* EREC éditeur, Puteaux, 2001.

Leblanc, 2014 [en ligne] : Leblanc, Bernard. « Colorimétrie ». In *Encyclopaedia Universalis* [En ligne]. Encyclopaedia Universalis France, [consulté le 16.07.14]. http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/colorimetrie/

Légende d'Automne, 2013 [en ligne] : Légende d'Automne [En ligne]. [Consulté le 09.0714]. http://www.legendedautomne.ch/fr/le-projet/

Larousse, 2014 [en ligne] : Larousse [En ligne]. Editions Larousse, [consulté le 17.07.14]. http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais

Rapp *et al.,* 2010 : Rapp, Guillaume *et al*. « The application of non-toxic corrosion inhibitors for the temporary protection of iron and copper alloy in uncontrolled environments ». In Mardikian, Paul (ed.). *Metal 2010 : Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC Metal Working Group.* S.e, Charleston, 2010, p. 185-190.

Rama, 1995 : Rama, Jean-Pierre. *Le bronze d'art et ses techniques*. Editions Vial, Dourdan, 1995.

Robbiola *et al.,* 1993 : Robbiola, Luc *et al*. « New Model of Outdoor Bronze Corrosion and Its Implication for Conservation. In *ICOM Committee for Conservation* 10th Triennial Meeting. Washington, 1993, p. 796-802.

Scott, 2002 : Scott, David A. *Copper and Bronze in art : Corrosion, Colorants, Conservation*. Getty Publications, Los Angeles, 2002.

Sease, 1978 : Sease, Catherine. « Benzotriazole : A review for conservators ». *Studies in Conservation,* Vol. 23, N°2, 1978, p. 76-85.

Semadeni, 2013 [en ligne] : *Semadeni* [En ligne]. Semadeni AG, 2013 [consulté le 11.06.2013]. http://eshop.semadeni.com/produkte/dosieren-messen-und-liquid-handling/messbecher/einweg-becher-50-ml-polypropylen-pp-02-07-002.html

Selwyn, 2004 : Selwyn, Lyndsie. *Métaux et corrosion. Un manuel pour le professionnel de la conservation*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2004.

Takeshita, 2014: Takeshita, Yukitoshi *et al.* « States of water absorbed in water-borne urethane/epoxy coatings ». *Polymer*, N°55, 2014, p. 2505-2513.

Tanaka *et al*., 1991 : Tanaka, H. *et al*. « Thermogravimetry of basic copper(II) sulphates obtained by titrating NaOH solution with CuSO4 solution ». *Thermochimica Acta*, N°182, 1991, p. 281-292.

Rapport-Gratuit.com

Tétreault, 2003 : Tétreault, Jean. *Polluants dans les musées et les archives : évaluation des risques, stratégies de contrôle et gestion de la préservation*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2003.

Trethewey et Chamberlain, 1995 : Trethewey, K. R. et Chamberlain, J. *Corrosion for Science and Engineering*. Longman Group Limited, Harlow, 1995, p. 281.

Volfovsky, 2001 : Volfovsky, Claude (dir.). *La conservation des métaux*. CNRS Editions, Paris, 2001.

Watkinson D. et Rimmer M., 2013 : Watkinson D. et Rimmer M. « Quantifying effectiveness of chloride desalination treatments for archaeological iron using oxygen measurement ». In *Metal 2013, 16th-20th september 2013, Interim meeting of the ICOM-CC metal working group conference proceedings*. S.e, Edimbourg, 2013, p. 95-101.

Zimmermann, 2007 : Zimmermann, Gisbert. « Review on safety of the entomopathogenic fungi Bauveria bassiana and Beauveria brongniartii ». In *Bicontrol Science and Technology*, volume 17, 2007, p. 553-596.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Liste des figures

Fig. 1 : le Penseur de Rodin, 1903 9
Fig. 2 : stratigraphie d'un bronze corrodé (jaune = bronze, rouge = cuprite, vert = brochantite). 10
Fig. 3 : schéma du processus électrochimique de corrosion. 11
Fig. 4 : représentation de la mesure par fibre optique 15
Fig. 5 : coupons sélectionnés comme référence 17
Fig. 6 : Répartition des échantillons à tester. 17
Fig. 7 : synthèse de la brochantite : solution de $CuSO_4.5H_20$ (bleue) suite à l'ajout d'une solution de NaOH. 18
Fig. 8 : presse hydraulique utilisée pour mettre en 18
Fig. 9 : coupons après l'application de Paraloïd B72 montrant une surface brillante 20
Fig. 10 : préparation des pré-cultures liquides de B. bassiana en condition stériles 20
Fig. 11 : dépose du gel nutritif à base de malt-agar sur une pastille 20
Fig. 12 : coupon après 1 mois de traitement 21
Fig. 13 : pastille après 1 mois de traitement 21
Fig. 14 : application du benztriazole sous une chapelle ventilée 21
Fig. 15 : trois coupons et trois pastilles durant traitement 21
Fig. 16 : pastilles de brochantite avant le traitement au benzotriazole 22
Fig. 17 : pastilles de brochantite après le traitement au benzotriazole 22
Fig. 18 : découpe de la plaque de Plexiglas® 23
Fig. 19 : boîtes pour coupon et pastille terminée 23
Fig. 20 : schéma des échanges d'air possible 24
Fig. 21 : vue d'ensemble des boîtes scellées 24
Fig. 22 : bocaux contenant les échantillons de gauche à droite : 11, 20 et 12 25
Fig. 23 : ensemble des boîtes après ouverture 27
Fig. 24 : couteau muni d'une pointe brise-verre 27
Fig. 25 : spectres FTIR du coupon 5 avant (en bleu) et après l'expérience (en rouge) 29
Fig. 26 : spectres FTIR de la pastille de brochantite 7 avant (en violet) et après l'expérience (en rouge) 29
Fig. 27 : spectre d'absorbance du coupon 1 après traitement biopatine avec les pics spécifiques à 1625, 1426, 1370 cm^{-1} 30
Fig. 28 : spectre d'absorbance du coupon 2 après traitement BTA avec les pics spécifiques à 1265, 1211 et 741 cm^{-1} 31
Fig. 29 : représentation sphérique des couleurs selon la norme CIELab 32
Fig. 30 : colorimétrie des coupons 5, 8 et 11 non traités avant et après l'expérience 33
Fig. 31 : colorimétrie des pastilles 7, 8 et 9 non traités avant et après l'expérience 33
Fig. 32 : graphique présentant les mesures des coupons durant la 1e semaine 36
Fig. 33 : mesures du taux d'oxygène des coupons 5, 8 et 11 (cercle rouge : corrélation taux d'oxygène-température) 38
Fig. 34 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les coupons 1, 6 et 9 39
Fig. 35 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les coupons 2, 7 et 12 40
Fig. 36 : graphique des moyennes par semaine des mesures du taux d'oxygène (coupons) 43
Fig. 37 : graphique des moyennes par semaine des mesures du taux d'oxygène (pastilles) 43
Fig. 38 : devis pour l'appareil Fibox 4 établi par le fournisseur Sysmatec 55
Fig. 39 : plan d'une boîte pour coupon 56
Fig. 40 : plan d'une boîte pour pastille 56
Fig. 41 : résultat des analyses colorimétriques pour les coupons du test d'Oddy 58
Fig. 42 : coupons 1, 6 et 9 après biopatine 59
Fig. 43 : pastilles 1, 2 et 3 après biopatine 59
Fig. 44 : coupons 1, 6 et 9 après expérience 59
Fig. 45 : pastilles 1, 2 et 3 après expérience 59
Fig. 46 : coupons 2, 7 et 12 avant benzotriazole 60
Fig. 47 : coupons 2, 7 et 12 après benzotriazole 60

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Fig. 48 : coupons 2, 7 et 12 après expérience 60
Fig. 49 : coupons 5, 8 et 11 avant expérience 61
Fig. 50 : coupons 5, 8 et 11 après expérience 61
Fig. 51 : pastilles 7, 8 et 9 avant expérience 61
Fig. 52 : pastilles 7, 8 et 9 après expérience 61
Fig. 53 : coupons référence avant test 62
Fig. 54 : coupons référence après test 62
Fig. 55 : Plexiglas® seul avant test 62
Fig. 56 : Plexiglas® seul après test 62
Fig. 57 : Silicone non corrosif sec sur Plexiglas® avant test 62
Fig. 58 : Silicone non corrosif sec sur Plexiglas® après test 62
Fig. 59 : Silicone non corrosif sec sur verre avant test 63
Fig. 60 : Silicone non corrosif sec sur verre après test 63
Fig. 61 : Araldite® Fusion sèche sur Plexiglas® avant test 63
Fig. 62 : Araldite® Fusion sèche sur Plexiglas® après test 63
Fig. 63 : Araldite® Fusion sèche sur verre avant test 63
Fig. 64 : Araldite® Fusion sèche sur verre après test 63
Fig. 65 : Silicone non corrosif frais sur Plexiglas® avant test 64
Fig. 66 : Silicone non corrosif frais sur Plexiglas® après test 64
Fig. 67 : Silicone non corrosif frais sur verre avant test 64
Fig. 68 : Silicone non corrosif frais sur verre après test 64
Fig. 69 : Araldite® Fusion fraiche sur Plexiglas® avant test 64
Fig. 70 : Araldite® Fusion fraiche sur Plexiglas® après test 64
Fig. 71 : Araldite® Fusion fraiche sur verre avant test 65
Fig. 72 : Araldite® Fusion fraiche sur verre après test 65
Fig. 73 : spectre FTIR de référence avec les pics caractéristiques de la brochantite synthétisée 65
Fig. 74 : spectres FTIR du coupon 8 (courbe rouge = avant test ; courbe orange = après test) 66
Fig. 75 : spectres FTIR du coupon 11 (courbe rouge = avant est ; courbe violette = après test) 66
Fig. 76 : spectres FTIR de la pastille 8 (courbe rouge = avant test ; courbe verte = après test) 67
Fig. 77 : spectres FTIR de la pastille 9 (courbe rouge = avant test ; courbe bleue = après test) 67
Fig. 78 : spectres FTIR du coupon 1 (courbe rouge = avant ; courbe violette = après) 68
Fig. 79 : spectres FTIR du coupon 6 (courbe rouge = avant ; courbe bleue = après) 68
Fig. 80 : spectres FTIR du coupon 9 (courbe rouge = avant ; courbe bleue = après) 69
Fig. 81 : spectres FTIR du coupon 1 (courbe rouge = après biopatine ; courbe violette = après test) 69
Fig. 82 : spectres FTIR du coupon 6 (courbe rouge = après biopatine ; courbe turquoise = après test) 70
Fig. 83 : spectres FTIR du coupon 9 (courbe bleue = après biopatine ; courbe rouge = après test) 70
Fig. 84 : spectres FTIR de la pastille 1 après traitement biopatine comparée au spectre de référence de la brochantite synthétisée (courbe rose = référence ; courbe rouge = après traitement) 71
Fig. 85 : spectres FTIR de la pastille 2 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après traitement) 71
Fig. 86 : spectres FTIR de la pastille 3 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après traitement) 72
Fig. 87 : spectres FTIR de la pastille 1 (courbe verte = après biopatine ; courbe rouge = après test) 72
Fig. 88 : spectres FTIR de la pastille 2 (courbe violette = après biopatine ; courbe rouge = après test) 73
Fig. 89 : spectres FTIR de la pastille 3 (courbe rose = après biopatine ; courbe rouge = après test) 73
Fig. 90 : spectres FTIR du coupon 2 (courbe bleue = avant ; courbe rouge = après) 74
Fig. 91 : spectres FTIR du coupon 7 (courbe bleue = avant ; courbe rouge = après) 74
Fig. 92 : spectres FTIR du coupon 12 (courbe rouge = avant ; courbe bleue = après) 75
Fig. 93 : spectres FTIR du coupon 2 (courbe orange = après BTA ; courbe rouge = après test) 75
Fig. 94 : spectres FTIR du coupon 7 (courbe rouge = après BTA ; courbe violette = après test) 76
Fig. 95 : spectres FTIR du coupon 12 (courbe rouge = après BTA ; courbe turquoise = après test) 76
Fig. 96 : spectres FTIR de la pastille 4 (courbe bleue = référence ; courbe rouge = après BTA) 77
Fig. 97 : spectres FTIR de la pastille 5 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après BTA) 77
Fig. 98 : spectres FTIR de la pastille 6 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après BTA) 78
Fig. 99 : spectres FTIR de la pastille 4 (courbe verte = après BTA ; courbe rouge = après test) 78
Fig. 100 : spectres FTIR de la pastille 5 (courbe rouge = après BTA ; courbe orange = après test) 79
Fig. 101 : spectres FTIR de la pastille 6 (courbe rose = après BTA ; courbe rouge = après test) 79

Fig. 102 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des coupons traités biopatine 80
Fig. 103 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des pastilles traitées biopatine 80
Fig. 104 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des coupons traités benzotriazole 81
Fig. 105 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des pastilles traitées benzotriazole 81
Fig. 106 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les pastilles non traitées 82
Fig. 107 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les pastilles traitées biopatine 82
Fig. 108 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les pastilles traitées benzotriazole 83
Fig. 109 : fiche technique du benzotriazole. Fournisseur : Merck KGaA 85
Fig. 110 : fiche technique des billes de Biloxit™. Fournisseur : Sandmaster AG 86
Fig. 111 : fiche technique de l'Araldite® Fusion. Fournisseur : Bostik 88
Fig. 112 : fiche technique du silicone non corrosif Loctite® 4105. Fournisseur : Henkel 89

Liste des tableaux

Tableau 1 : répartition des coupons selon critères selectionnés 19
Tableau 2 : Répartition des échantillons entre trois groupes dont la somme est proche de 60 points 19
Tableau 3 : ensemble des produits utilisés pour la fabrication des boîtes, soumis au test d'Oddy 25
Tableau 4 : résultats du test d'Oddy sur des échantillons de cuivre, argent et plomb 26
Tableau 5 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des coupons traités biopatine 34
Tableau 6 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des pastilles traitées biopatine 34
Tableau 7 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des coupons traités BTA 35
Tableau 8 : valeur Delta E représentant le changement de couleur des pastilles traitées BTA 35
Tableau 9 : grille d'évaluation de l'oxydation des coupons métalliques 57
Tableau 10 : grille d'évaluation pour l'utilisation des produits, selon Bramberger 57

Glossaire

Adsorption : *« Fixation de gaz ou de liquide en surface d'un corps solide ; ne pas confondre avec l'absorption, qui correspond à une pénétration »* (Volfovsky, 2001).

Fluorescent : *« propriété que possèdent certains matériaux d'absorber la lumière et de la réémettre sous forme de rayonnement de longueur d'onde plus grande »* (Larousse, 2014 [en ligne]).

Fraiser : *« usiner une pièce au moyen d'une fraise »* (Larousse, 2014 [en ligne]).

Incuber : *« phase de la culture des champignons au cours de laquelle le mycélium envahit l'ensemble du substrat »* (Larousse, 2014 [en ligne]).

Inhibiteur de corrosion : « *un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion* » (Landolt, 1997).

Inoculer : *« introduction volontaire d'un micro-organisme dans le corps, dans un milieu de culture »* (Larousse, 2014 [en ligne]).

Polluants atmosphériques : *« En préservation, le terme [polluant] désigne un gaz, une vapeur, un liquide ou une particule solide, d'origine anthropique ou naturelle, qui a des effets nuisibles connus sur les biens culturels »* (Tétreault, 2003).

Polymérisation : *« réaction de formation des chaînes macromoléculaires à partir d'entités plus légères »* (Larousse, 2014 [en ligne]).

Processus électrochimique : *« La corrosion est un procédé électrochimique qui consiste en un transfert d'électrons d'une espèce ou d'un métal à un ou une autre au cours de réactions simultanées dites réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent dans une solution, ou électrolyte »* (Selwyn, 2004).

Technique de la « cire perdue » : *« Ce procédé de moulage est connu et utilisé depuis la plus haute antiquité. Il s'agit le plus souvent d'exécuter la réplique fidèle évidée, creuse, en cire d'une statue complète ou d'éléments séparés d'une œuvre. […] Cette statue creuse, en cire sera ensuite remplie par un mélange réfractaire pour réaliser le noyau. »* (Rama, 1995).

Annexes

1. Caractéristiques techniques de l'appareil Fibox 4

Le modèle d'appareil de mesure que nous avons utilisé est le Fibox 4 du fournisseur *PreSens*. Il permet de mesurer la quantité d'oxygène dans un volume donné et dans différentes unités de mesure. Nous avons utilisé des senseurs d'oxygène de type PSt3 ayant une limite de détection de 0,03 % d'oxygène. Chaque senseur (environ 5-10 mm de diamètre) est fourni avec un code-barres permettant de l'identifier et contenant les informations de calibration. En effet, tous les senseurs ont été calibrés par le fournisseur, il nous a suffi de scanner les codes-barres (voir attestation en annexe). Dans les réglages de l'appareil, nous avons choisi le mode de compensation automatique de la température. Cela signifie que la température est mesurée en degré Celsius par le capteur Pt100. Nous avons également choisi le mode de compensation automatique pour la pression car l'appareil de mesure est équipé d'un capteur de pression atmosphérique. Parmi les autres réglages possibles, l'appareil est réglé en mode humide puisque nous travaillons à 100 % d'humidité relative. Toutes les mesures sont prises ponctuellement (pas d'intervalle de mesure) et sont directement enregistrées à la suite dans la mémoire de l'appareil (4GB).

2. Devis pour un appareil Fibox 4

Description

1. Mesure de O2 par 'spots'

Spectrophotomètre Fibox 3, logiciel en anglais pour PC inclus	7490 CHF
Spectrophotomètre Fibox 3 trace, logiciel en anglais pour PC inclus	10224 CHF
Spectrophotomètre Fibox 4 (nouveau), Comme le Fibox 3, mais autonome avec écran digital (pas de logiciel comme pour le Fibox3)	5450 CHF
Spectrophotomètre Fibox 4 Trace (nouveau), Comme le Fibox 3 trace, mais autonome avec écran digital (pas de logiciel comme pour le Fibox3)	6810 CHF
Fibre optique, 2.5 m de long, 1 connecteur SMA (réf. POF-L2.5-1SMA)	68 CHF
Fibre optique, 2.5 m de long, 2 connecteurs SMA (réf. POF-L2.5-1SMA	82 CHF
Spot SP-PSt3-NAU-D5-YOP, 5 mm de diamètre environ, gamme O2 0-100 % à coller soi-même 10 pièces	410 CHF
Spot SP-PSt6-NAU-D5-YOP, 5 mm de diamètre environ, gamme O2 0-4.2 % temps de réponse environ 30 secondes 10 pièces	410 CHF
Colle silicone SG1	27 CHF
Colle silicone Kwiksil, sans acide acétique	123 CHF

Oberdorfstrasse 51
CH 3930 Eyholz
www.sysmatec.ch

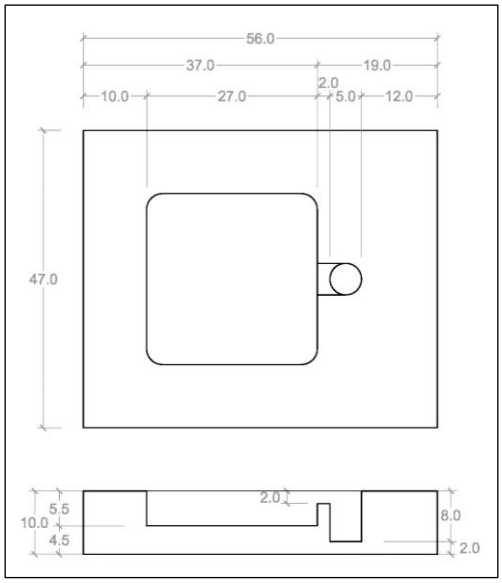
Tel: + 41-27-946-80-18
Fax:+41-27-946-86-42
e-mail: info@sysmatec.ch

Fig. 38 : devis pour l'appareil Fibox 4 établi par le fournisseur Sysmatec

3. Protocole de synthèse de la brochantite

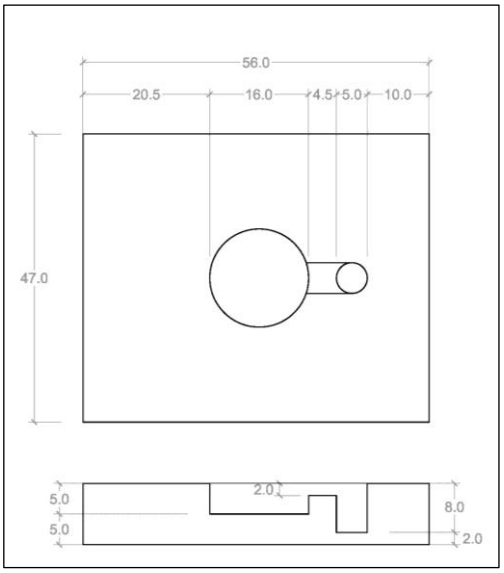
Nous avons rempli de moitié un erlenmeyer (100 ml) avec de l'eau déminéralisée et nous y avons ajouté 4,99 g de sulfate de cuivre ($CuSO_4$). Après avoir agité la solution, nous avons rajouté de l'eau déminéralisée pour arriver à 100 ml. De la même manière, nous avons ajouté 1,19 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans un erlenmeyer de 50 ml. La solution de sulfate de cuivre a ensuite été transvasée dans un becher sur un agitateur. Une burette a été fixée au-dessus de ce dernier, au moyen d'un support vertical, afin d'ajouter au goutte à goutte la solution d'hydroxyde de sodium. Puis, nous avons laissé reposer afin que la brochantite précipite au fond du becher. Nous avons extrait une partie de l'eau au moyen d'une seringue et nous en avons vérifié le pH avec du papier pH. Il est important qu'il passe de basique à neutre. Pour ce faire, nous avons aspiré à trois reprises l'eau en surface pour ajouter de l'eau déminéralisée propre. La dernière étape consistait à filtrer, avec du papier filtrant, la solution pour séparer la brochantite de l'eau et la laisser sécher à l'air[65].

4. Plans des boîtes pour les échantillons



©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Fig. 39 : plan d'une boîte pour coupon



©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Fig. 40 : plan d'une boîte pour pastille

[65] Tanaka *et al.*, 1991.

5. Protocole du test d'Oddy

- Nous avons dégraissé à l'éthanol deux blocs de Plexiglas® ainsi que deux lames de verre. Environ 0,35 g (± 0,03 g) d'Araldite® et 0,22 g (± 0,05 g) de silicone ont été ajoutés sur chaque support le 28 mai 2014 afin d'avoir des échantillons secs pour le début du test d'Oddy. Nous avons préparé de la même manière les adhésifs frais le jour du début du test
- Douze coupons de cuivre, d'argent et de plomb, ont été nettoyés par micro-sablage avec des billes de Biloxit™ (oxydes d'aluminium[66]). Cela permet d'augmenter la surface d'oxydation.
- Tous les bocaux en verre utilisés pour le test ont été nettoyés avec de l'eau et du savon, puis rincé à l'eau déminéralisée.
- Tous les échantillons ont été placés dans les bocaux en verre avec 1 ml d'eau déminéralisée pour obtenir plus de 50 % d'humidité relative
- Un coupon de chaque métal a été suspendu sur une tige en alliage cuivreux et placé à l'intérieur de chaque bocal avant de visser au maximum le bouchon.
- Les bocaux ont été placés dans une étuve chauffée à 60 °C pendant 28 jours.

6. Grilles d'évaluation du test d'Oddy

Oxydation de surface	Valeur	Corrosion de la matière	Valeur
Légère	1	Légère	1
Moyenne	2	Moyenne	2
Prononcée	3	Prononcée	3

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Tableau 9 : grille d'évaluation de l'oxydation des coupons métalliques

Total des valeurs	Utilisation
0 à 2	Permanente
3 à 4	Temporaire
5 à 7	Proscrite

©Bramberger, 1999

Tableau 10 : grille d'évaluation pour l'utilisation des produits, selon Bramberger

[66] Voir fiche technique du produit en annexe 12.2, p. 86.

7. Valeurs colorimétriques du test d'Oddy

Echantillons	Métal	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	DELTA E
11	argent	73.6	3.2	20.1	8.4
12	argent	73.1	2.5	19.3	7.7
13	argent	70.9	4.0	20.1	9.7
14	argent	70.1	3.8	22.8	12.2
15	argent	72.6	3.9	19.9	8.7
16	argent	72.6	2.9	19.8	8.5
17	argent	73.7	3.0	18.3	6.7
18	argent	71.8	4.2	22.3	11.2
19	argent	72.7	4.2	20.1	8.9
20	argent	71.8	3.6	17.0	6.6
11	cuivre	45.5	27.3	28.1	13.6
12	cuivre	46.2	27.7	29.8	14.9
13	cuivre	42.1	30.5	26.0	16.0
14	cuivre	42.7	26.9	24.9	12.5
15	cuivre	45.0	27.1	26.4	12.5
16	cuivre	41.3	30.8	27.0	17.0
17	cuivre	48.1	25.4	27.7	11.6
18	cuivre	34.4	29.0	14.7	18.6
19	cuivre	36.2	25.8	14.3	15.5
20	cuivre	36.7	18.0	14.1	13.0
11	plomb	44.7	-0.3	-5.6	8.4
12	plomb	43.8	0.8	-3.8	6.6
13	plomb	45.9	1.1	1.4	1.4
14	plomb	43.6	-1.1	-6.9	9.9
15	plomb	39.6	2.3	-3.1	8.3
16	plomb	40.2	0.0	-1.2	6.6
17	plomb	41.4	0.1	-2.7	6.8
18	plomb	44.4	-1.0	-9.4	12.3
19	plomb	41.6	-0.2	-7.6	11.0
20	plomb	64.5	-1.6	4.1	19.2

©HE-Arc CR, S.Uldry, 2014

Fig. 41 : résultat des analyses colorimétriques pour les coupons du test d'Oddy

Rapportgratuit.com

8. Photographies

8.1. Coupons 1, 6, 9 et pastilles 1, 2, 3 après biopatine, après expérience

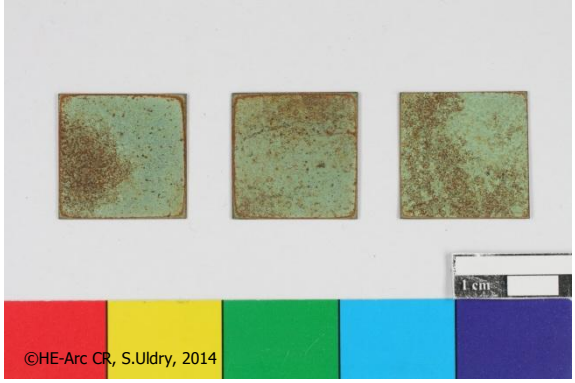


Fig. 42 : coupons 1, 6 et 9 après biopatine

Fig. 43 : pastilles 1, 2 et 3 après biopatine

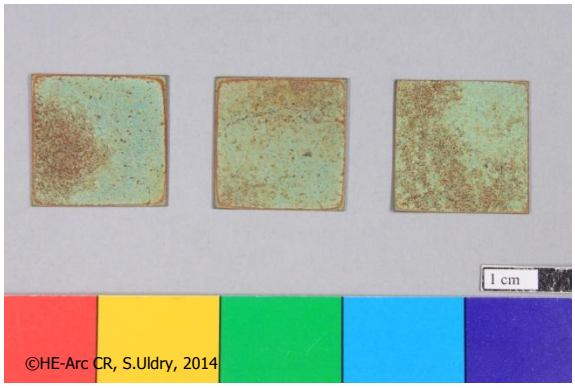


Fig. 44 : coupons 1, 6 et 9 après expérience

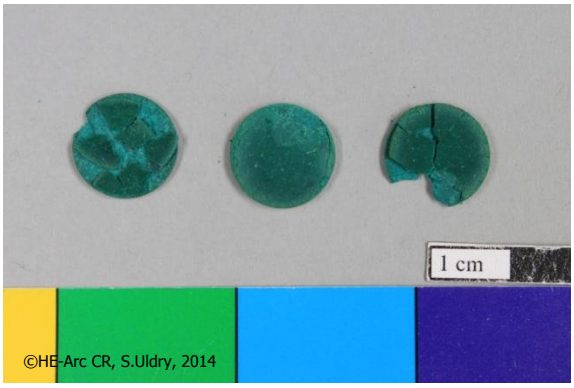


Fig. 45 : pastilles 1, 2 et 3 après expérience

8.2. Coupons 2, 7 et 12 avant et après benzotriazole, après expérience

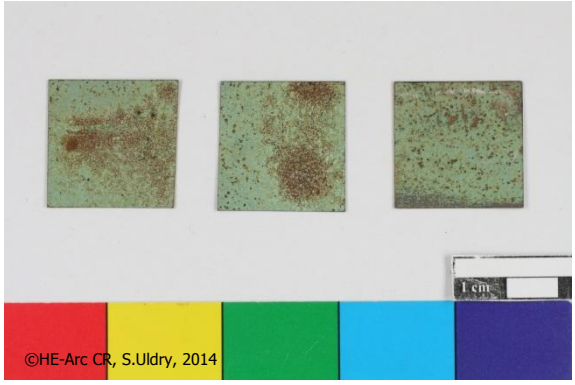


Fig. 46 : coupons 2, 7 et 12 avant benzotriazole

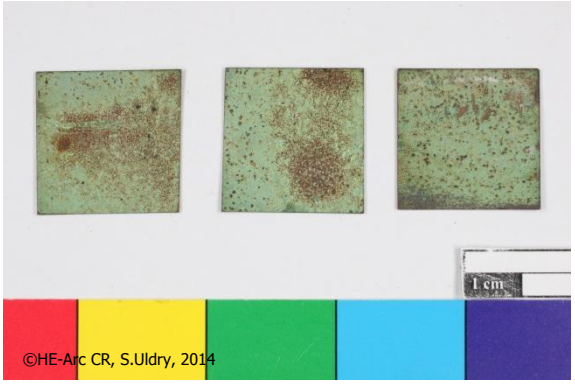


Fig. 47 : coupons 2, 7 et 12 après benzotriazole

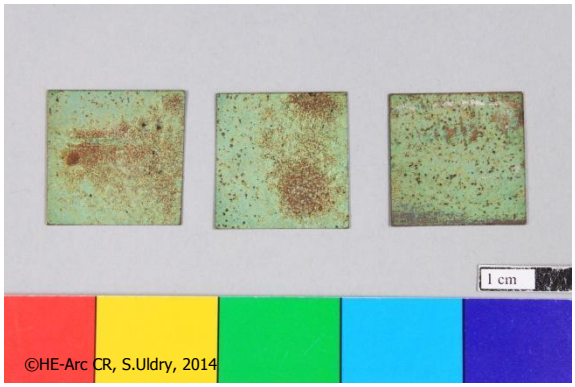


Fig. 48 : coupons 2, 7 et 12 après expérience

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

8.3. Coupons 5, 8 et 11 et pastilles 7, 8 et 9 non traités

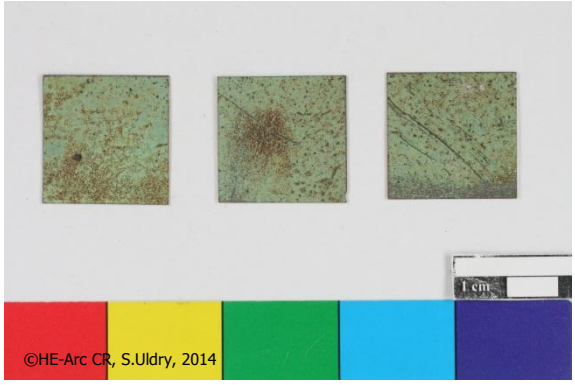


Fig. 49 : coupons 5, 8 et 11 avant expérience

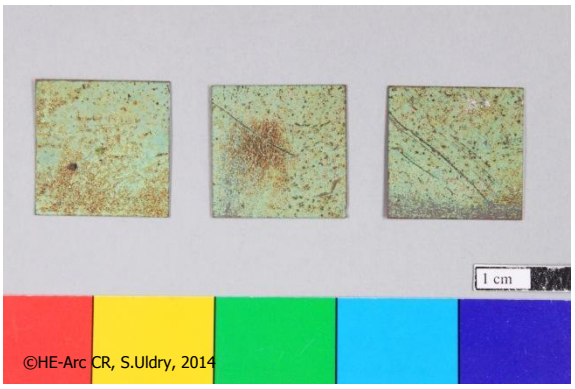


Fig. 50 : coupons 5, 8 et 11 après expérience

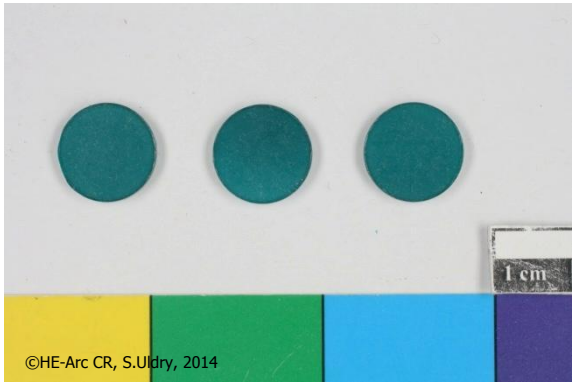


Fig. 51 : pastilles 7, 8 et 9 avant expérience

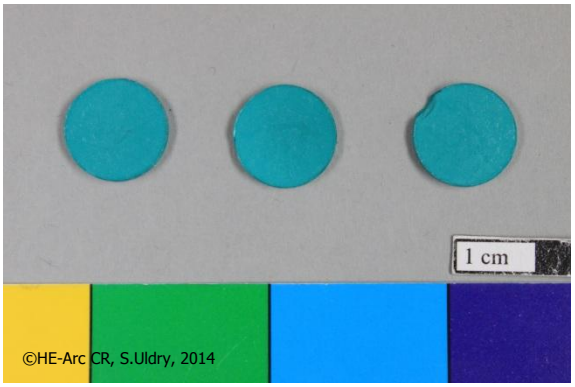


Fig. 52 : pastilles 7, 8 et 9 après expérience

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

8.4. Echantillons test d'Oddy

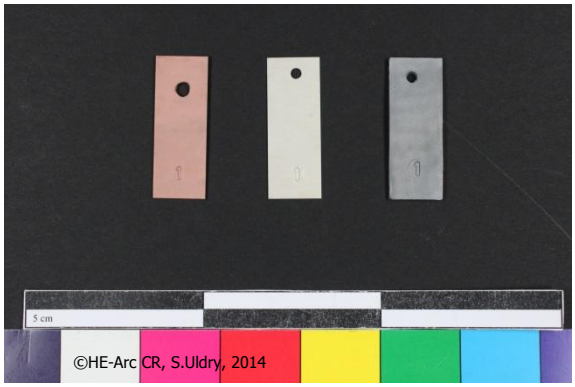


Fig. 53 : coupons référence avant test

Fig. 54 : coupons référence après test

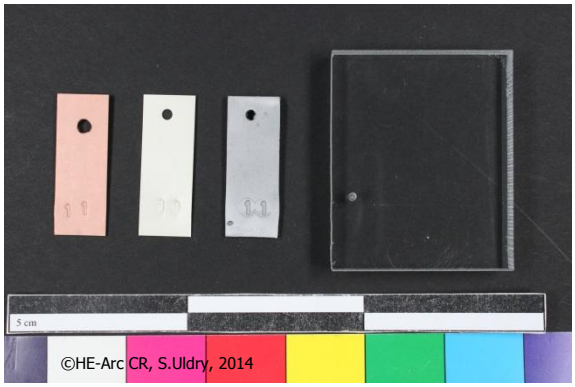


Fig. 55 : Plexiglas® seul avant test

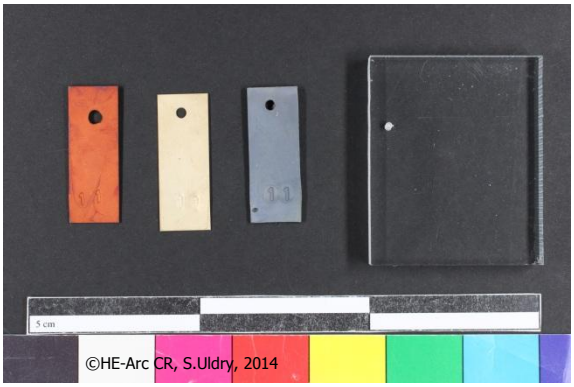


Fig. 56 : Plexiglas® seul après test

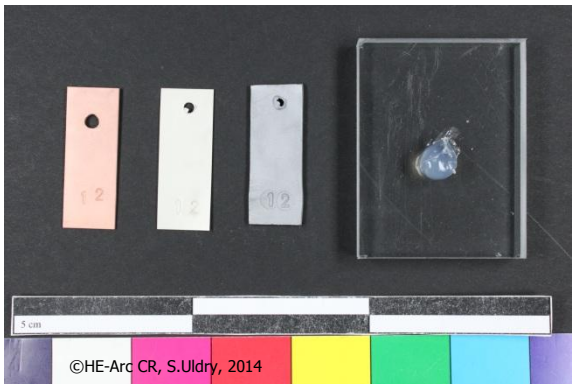


Fig. 57 : Silicone non corrosif sec sur Plexiglas® avant test

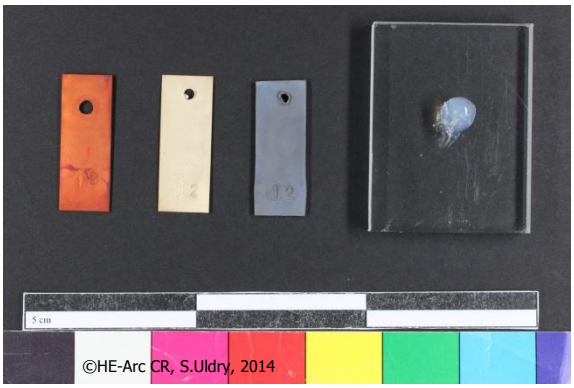


Fig. 58 : Silicone non corrosif sec sur Plexiglas® après test

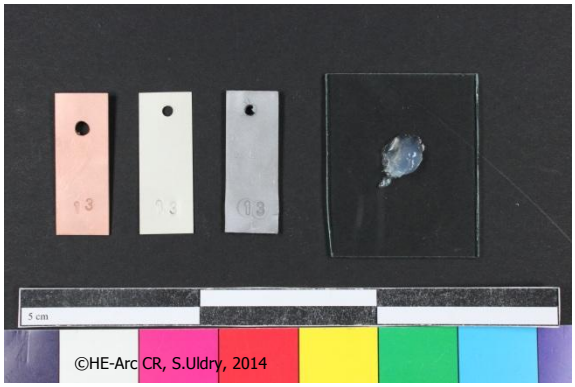


Fig. 59 : Silicone non corrosif sec sur verre avant test

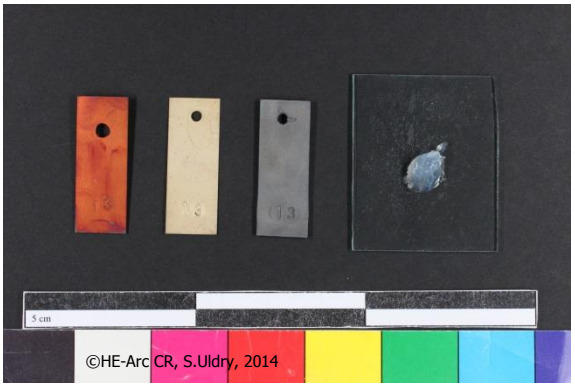


Fig. 60 : Silicone non corrosif sec sur verre après test

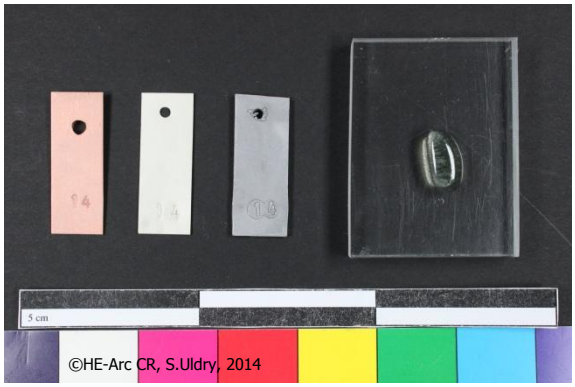


Fig. 61 : Araldite® Fusion sèche sur Plexiglas® avant test

Fig. 62 : Araldite® Fusion sèche sur Plexiglas® après test

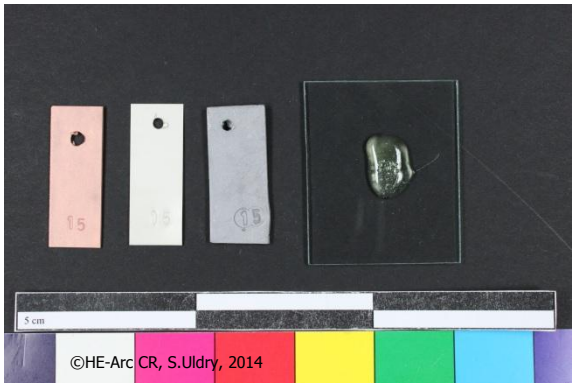


Fig. 63 : Araldite® Fusion sèche sur verre avant test

Fig. 64 : Araldite® Fusion sèche sur verre après test

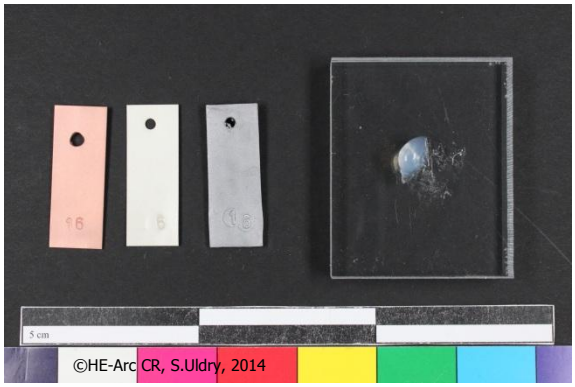


Fig. 65 : Silicone non corrosif frais sur Plexiglas® avant test

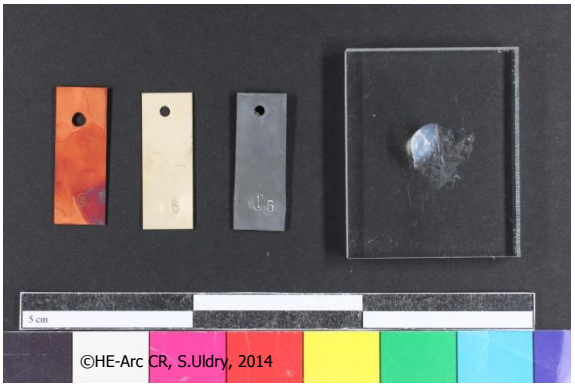


Fig. 66 : Silicone non corrosif frais sur Plexiglas® après test

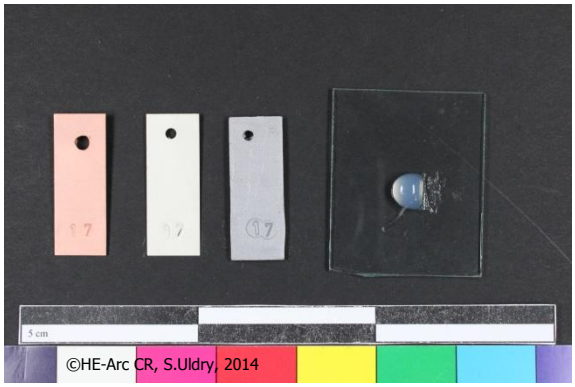


Fig. 67 : Silicone non corrosif frais sur verre avant test

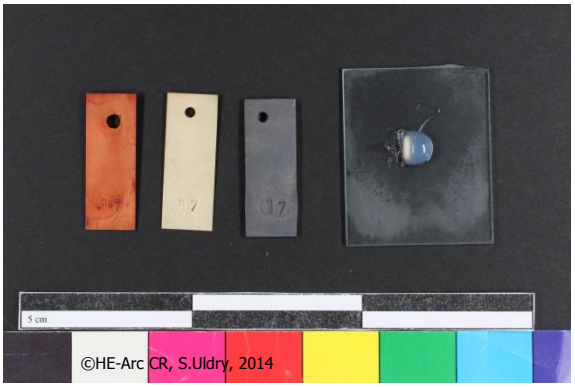


Fig. 68 : Silicone non corrosif frais sur verre après test

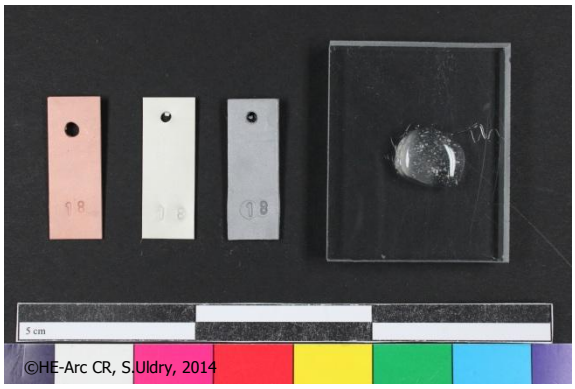


Fig. 69 : Araldite® Fusion fraiche sur Plexiglas® avant test

Fig. 70 : Araldite® Fusion fraiche sur Plexiglas® après test

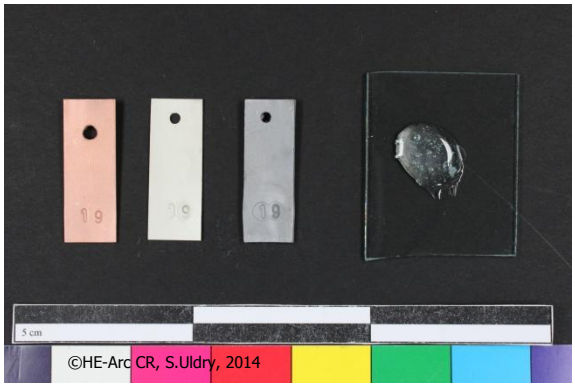


Fig. 71 : Araldite® Fusion fraiche sur verre avant test

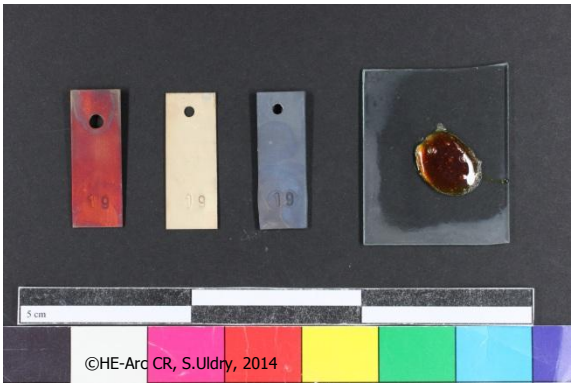


Fig. 72 : Araldite® Fusion fraiche sur verre après test

9. Spectres

9.1. Référence de la brochantite synthétisée

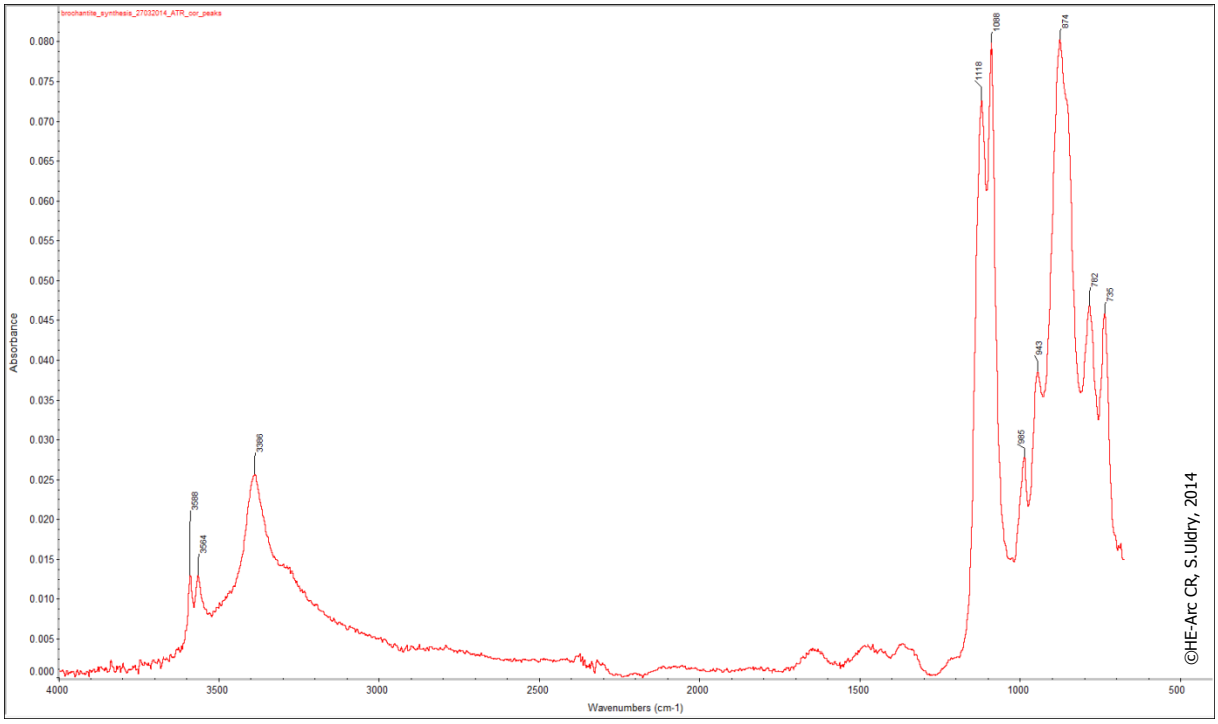


Fig. 73 : spectre FTIR de référence avec les pics caractéristiques de la brochantite synthétisée

9.2. Coupons 8 et 11 non traités avant et après l'expérience

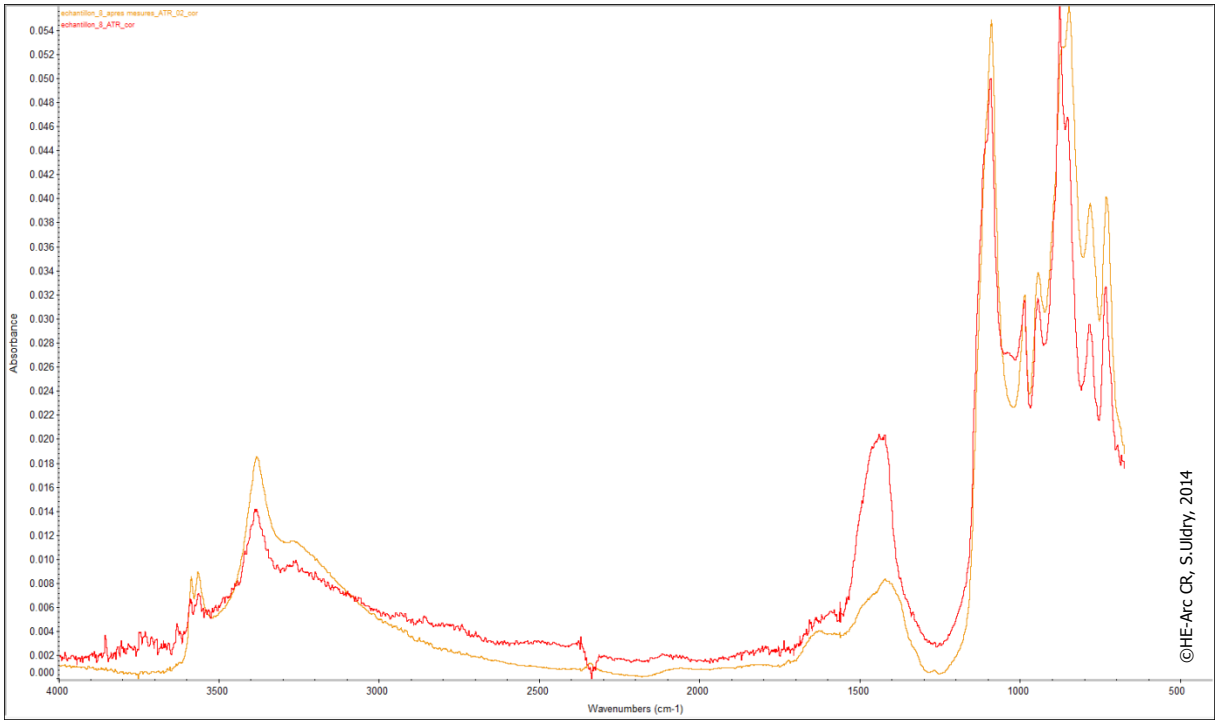


Fig. 74 : spectres FTIR du coupon 8 (courbe rouge = avant test ; courbe orange = après test)

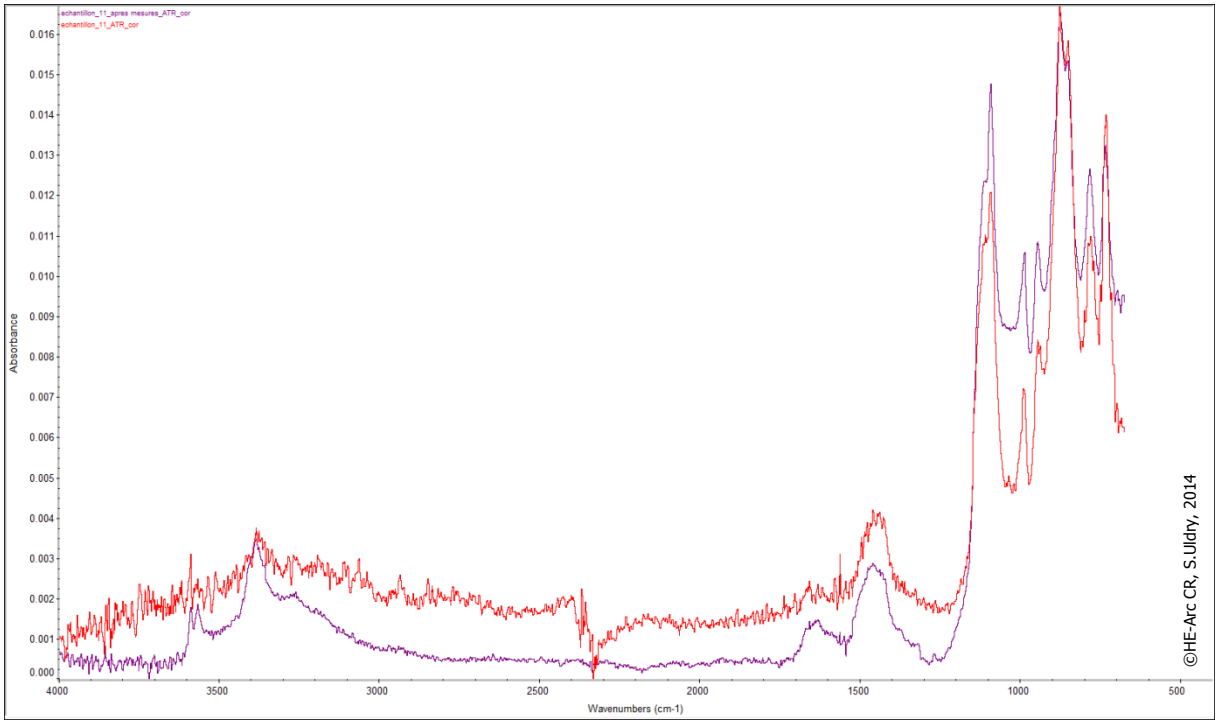


Fig. 75 : spectres FTIR du coupon 11 (courbe rouge = avant est ; courbe violette = après test)

9.3. Pastilles de brochantite 8 et 9 non traitées avant et après l'expérience

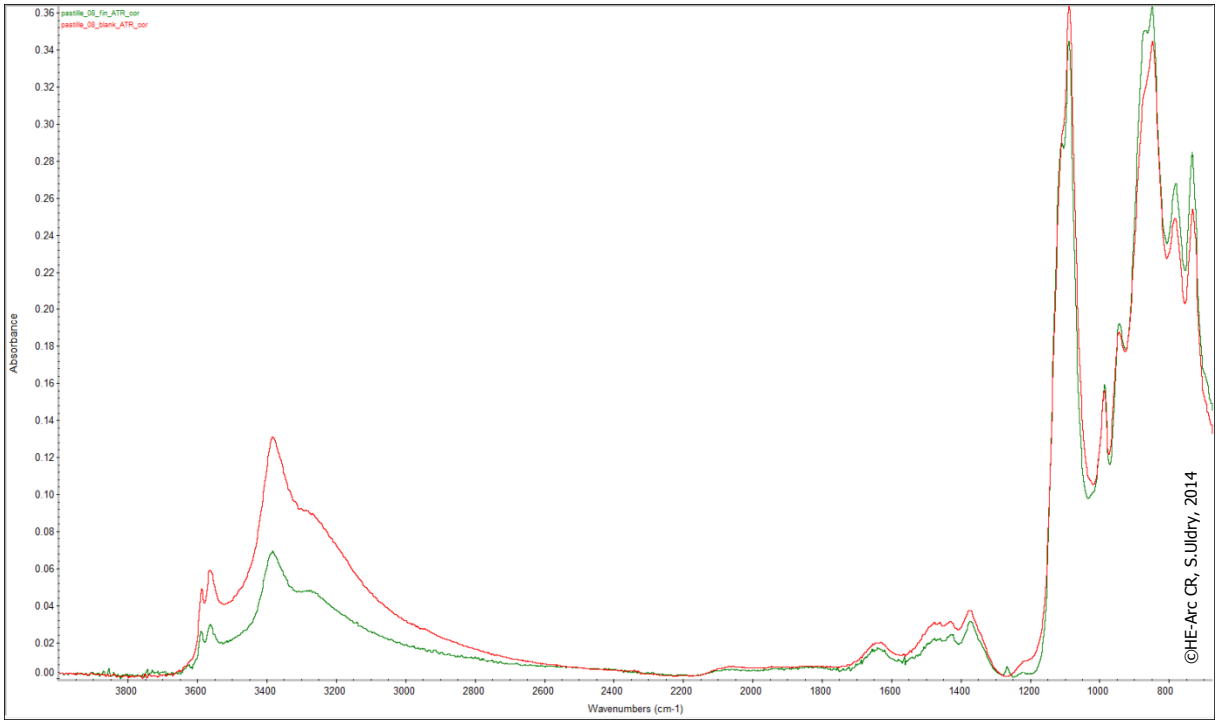


Fig. 76 : spectres FTIR de la pastille 8 (courbe rouge = avant test ; courbe verte = après test)

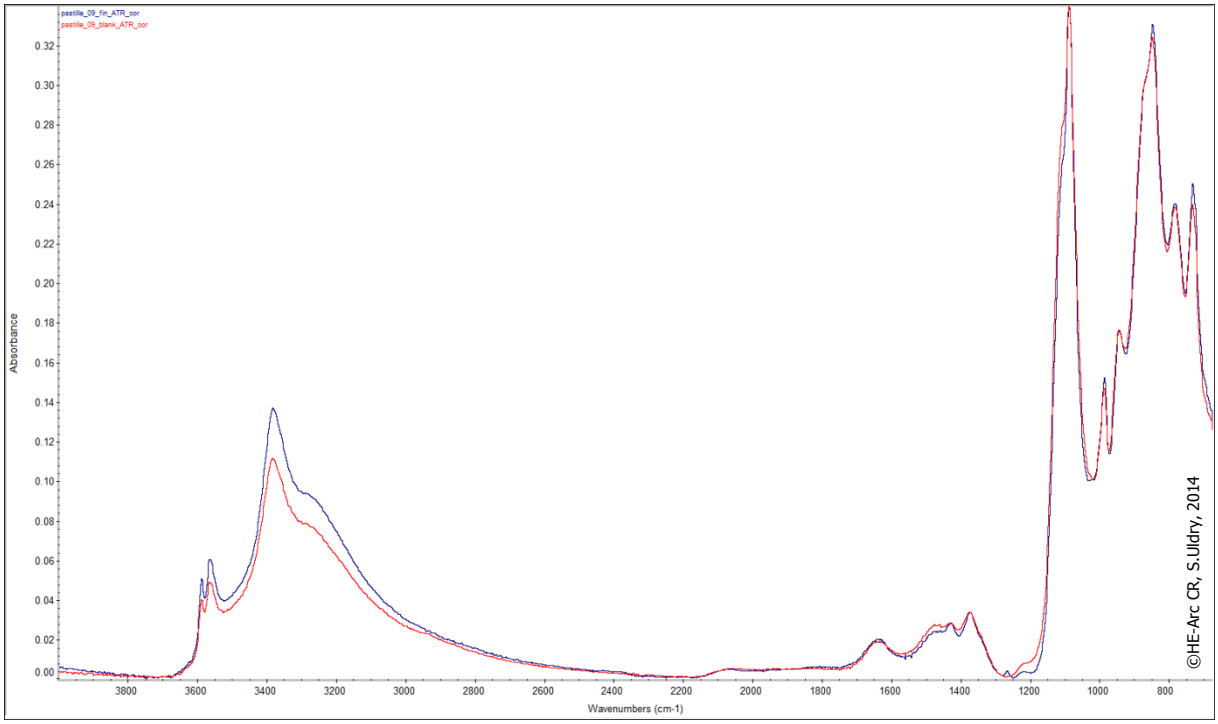


Fig. 77 : spectres FTIR de la pastille 9 (courbe rouge = avant test ; courbe bleue = après test)

9.4. Coupons 1, 6, 9 avant et après biopatine

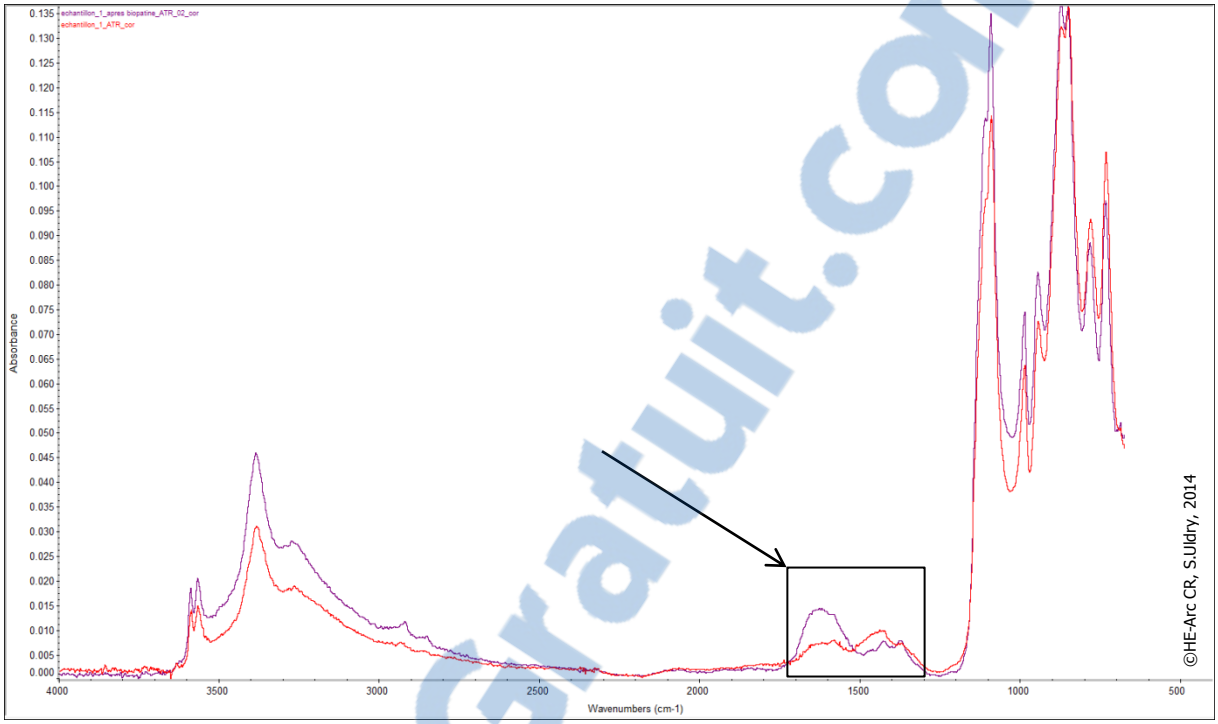


Fig. 78 : spectres FTIR du coupon 1 (courbe rouge = avant ; courbe violette = après)

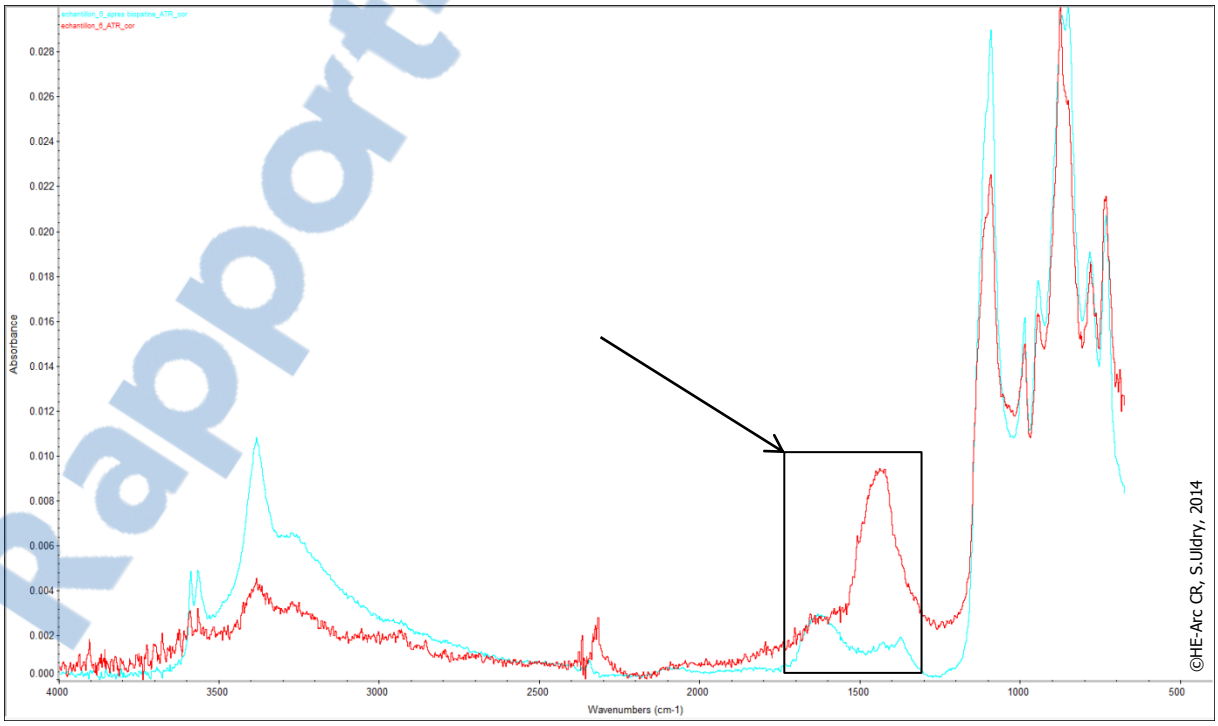


Fig. 79 : spectres FTIR du coupon 6 (courbe rouge = avant ; courbe bleue = après)

Rapport-Gratuit.com

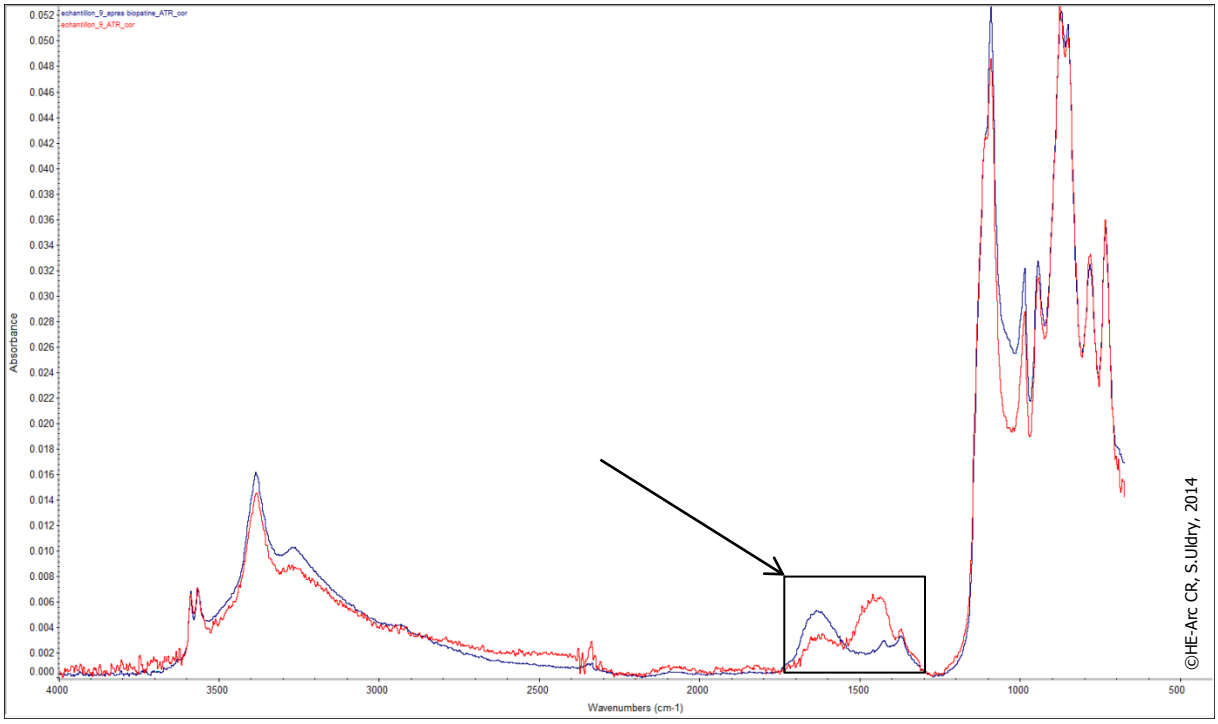


Fig. 80 : spectres FTIR du coupon 9 (courbe rouge = avant ; courbe bleue = après)

9.5. Coupons 1, 6, 9 après biopatine et après expérience

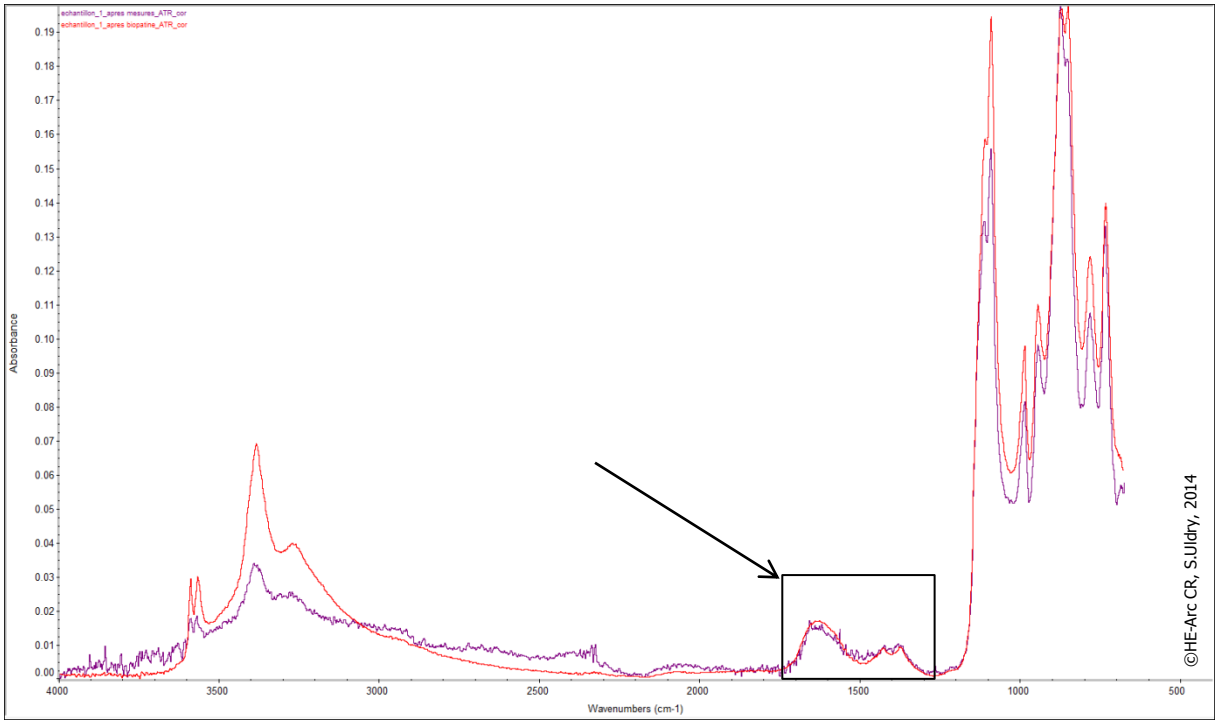


Fig. 81 : spectres FTIR du coupon 1 (courbe rouge = après biopatine ; courbe violette = après test)

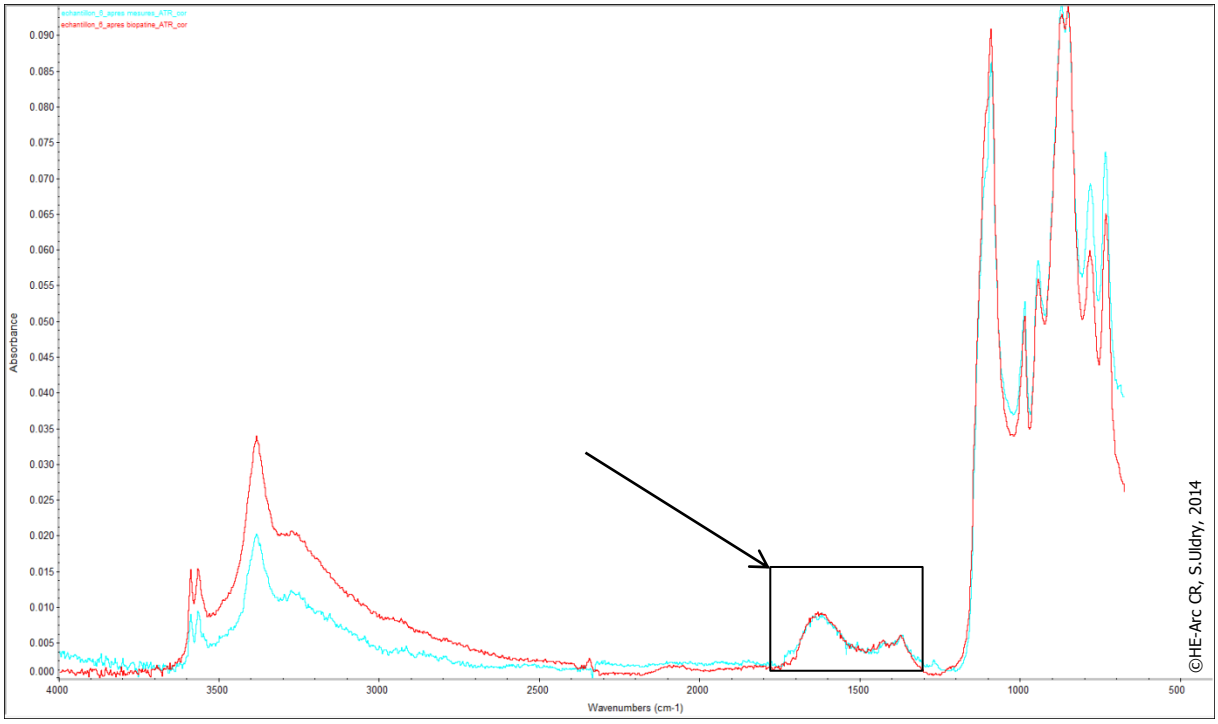


Fig. 82 : spectres FTIR du coupon 6 (courbe rouge = après biopatine ; courbe turquoise = après test)

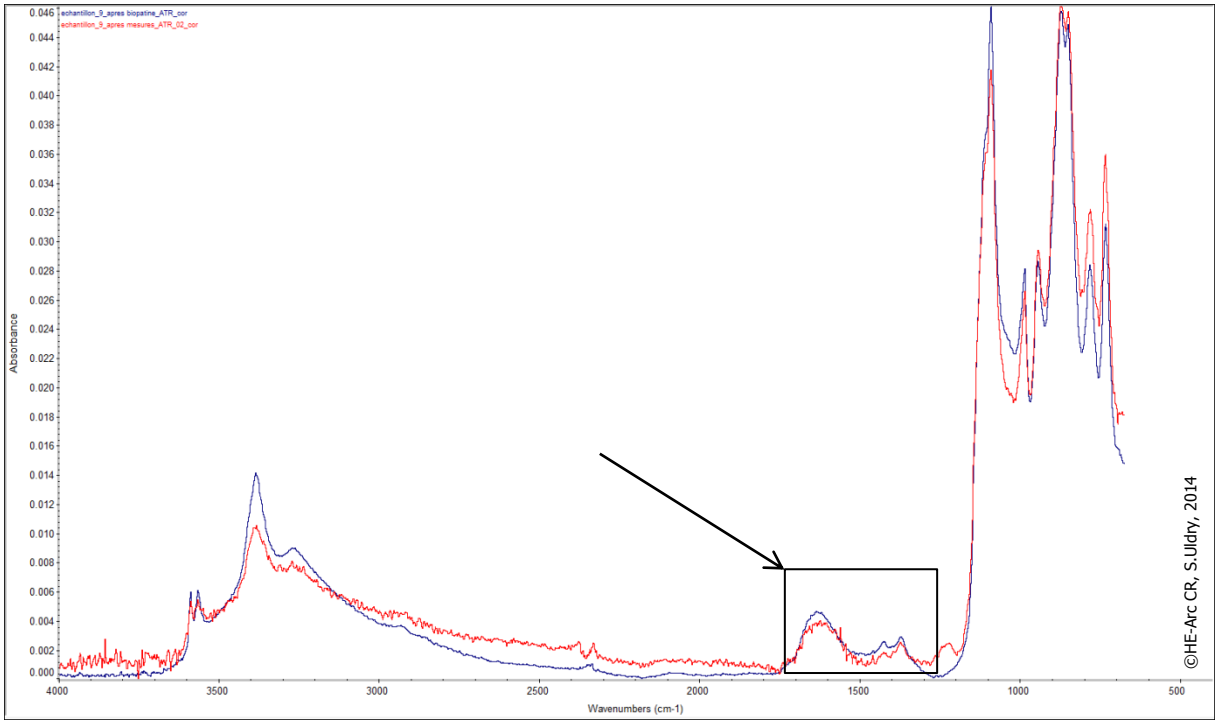


Fig. 83 : spectres FTIR du coupon 9 (courbe bleue = après biopatine ; courbe rouge = après test)

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

9.6. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 avant et après biopatine

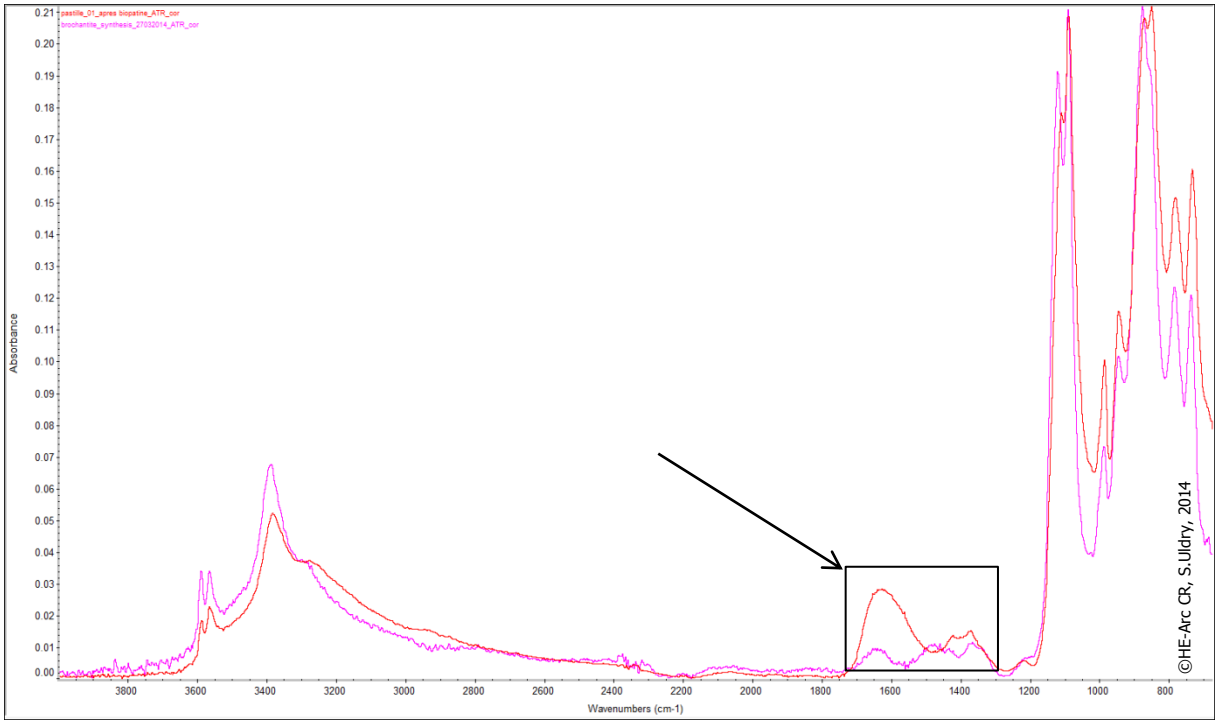


Fig. 84 : spectres FTIR de la pastille 1 après traitement biopatine comparée au spectre de référence de la brochantite synthétisée (courbe rose = référence ; courbe rouge = après traitement)

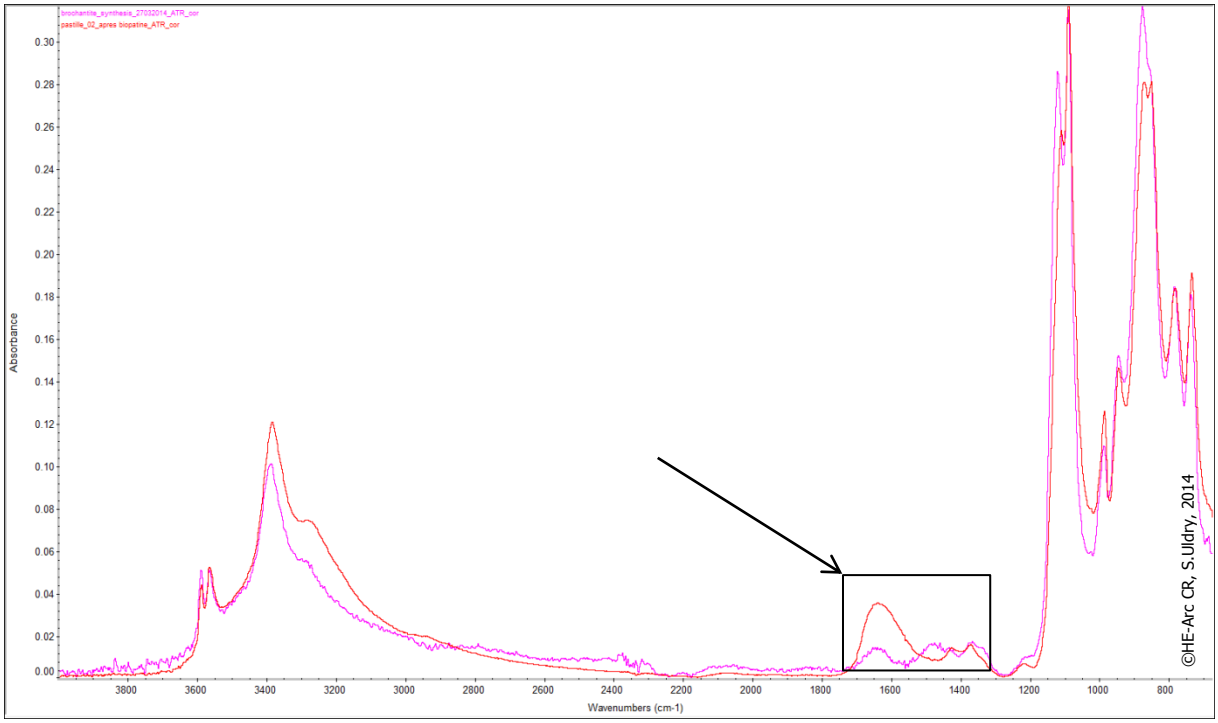


Fig. 85 : spectres FTIR de la pastille 2 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après traitement)

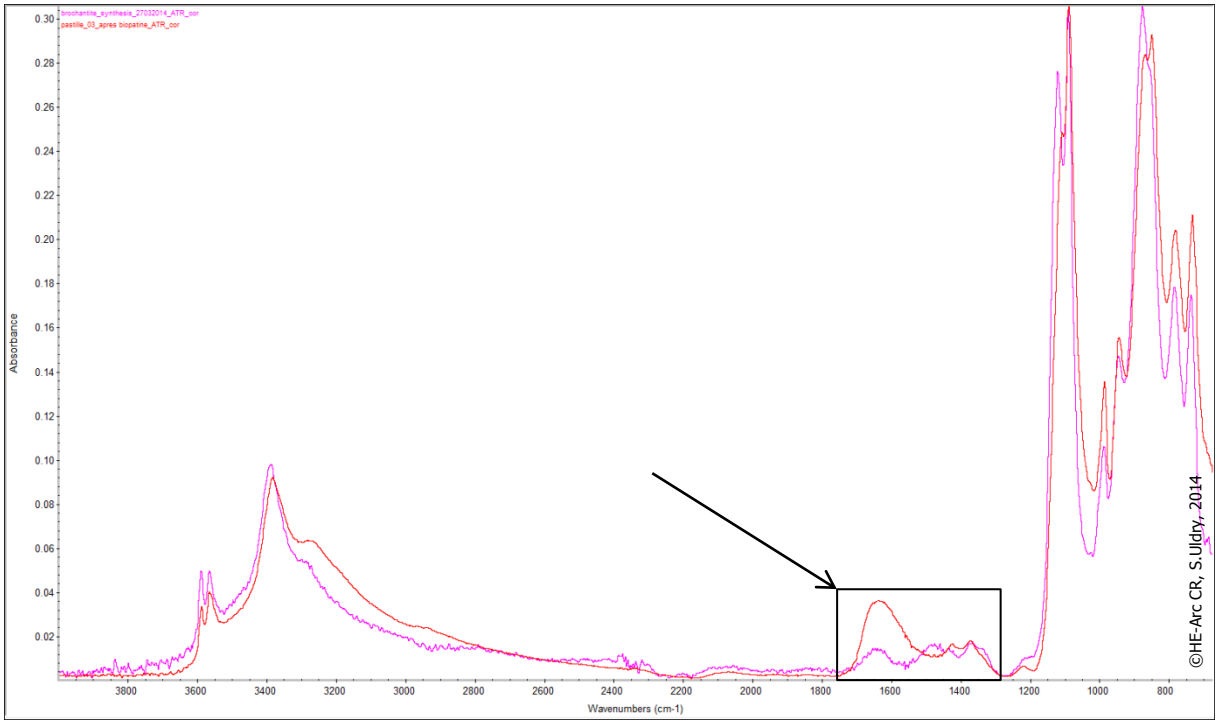


Fig. 86 : spectres FTIR de la pastille 3 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après traitement)

9.7. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 après biopatine et après expérience

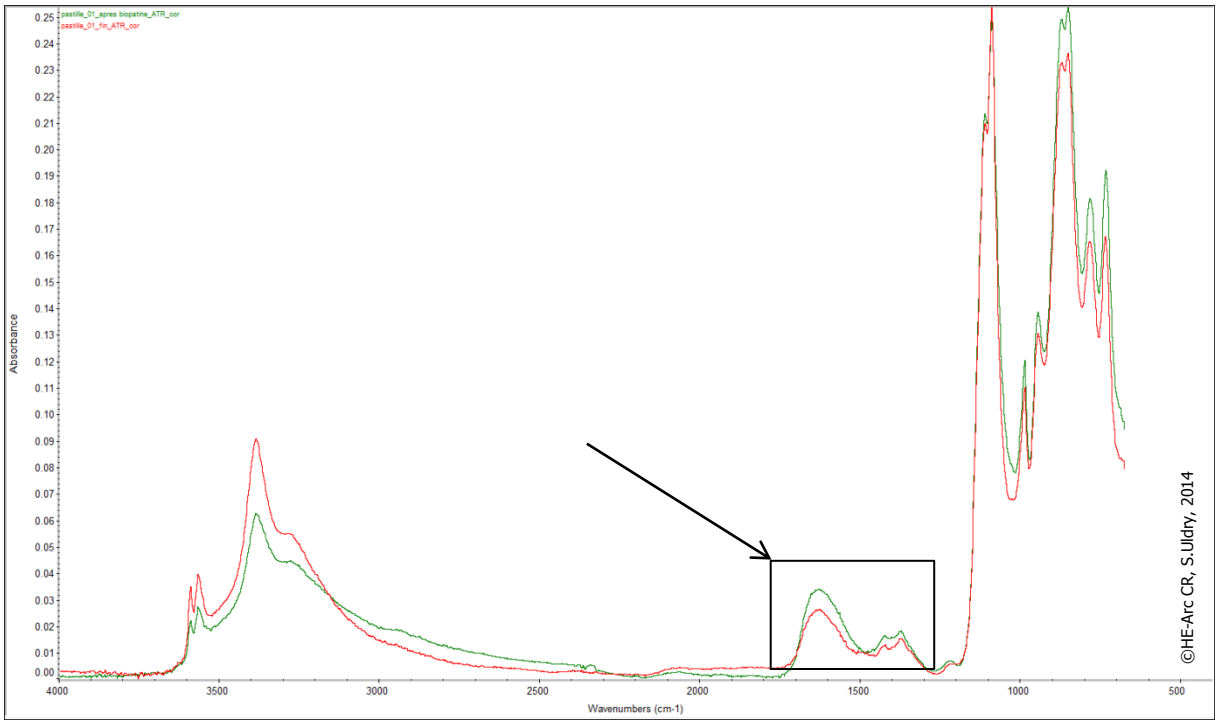


Fig. 87 : spectres FTIR de la pastille 1 (courbe verte = après biopatine ; courbe rouge = après test)

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

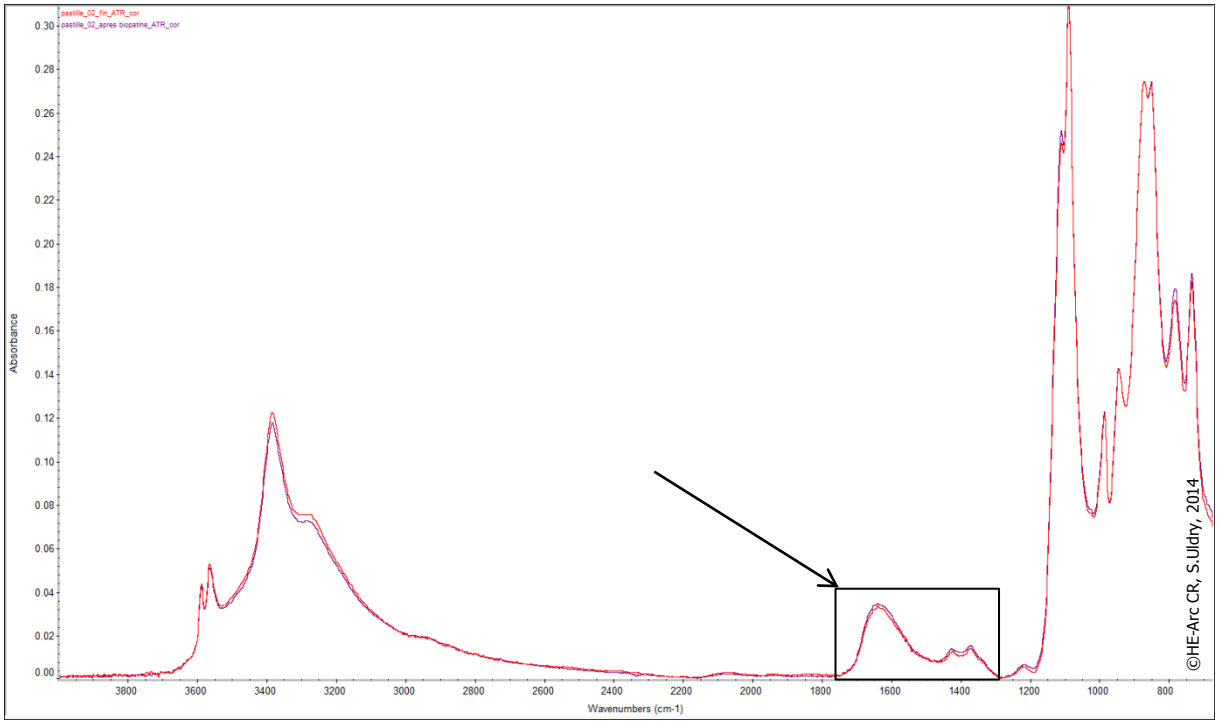


Fig. 88 : spectres FTIR de la pastille 2 (courbe violette = après biopatine ; courbe rouge = après test)

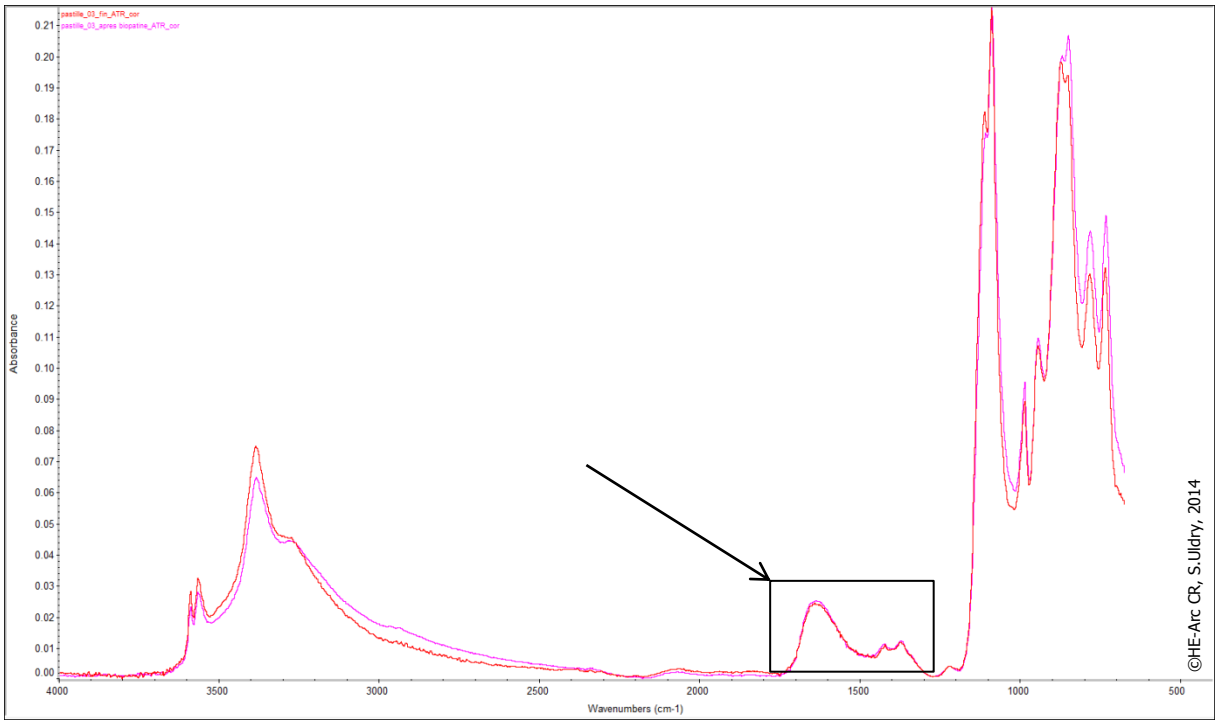


Fig. 89 : spectres FTIR de la pastille 3 (courbe rose = après biopatine ; courbe rouge = après test)

9.8. Coupons 2, 7, 12 avant et après benzotriazole

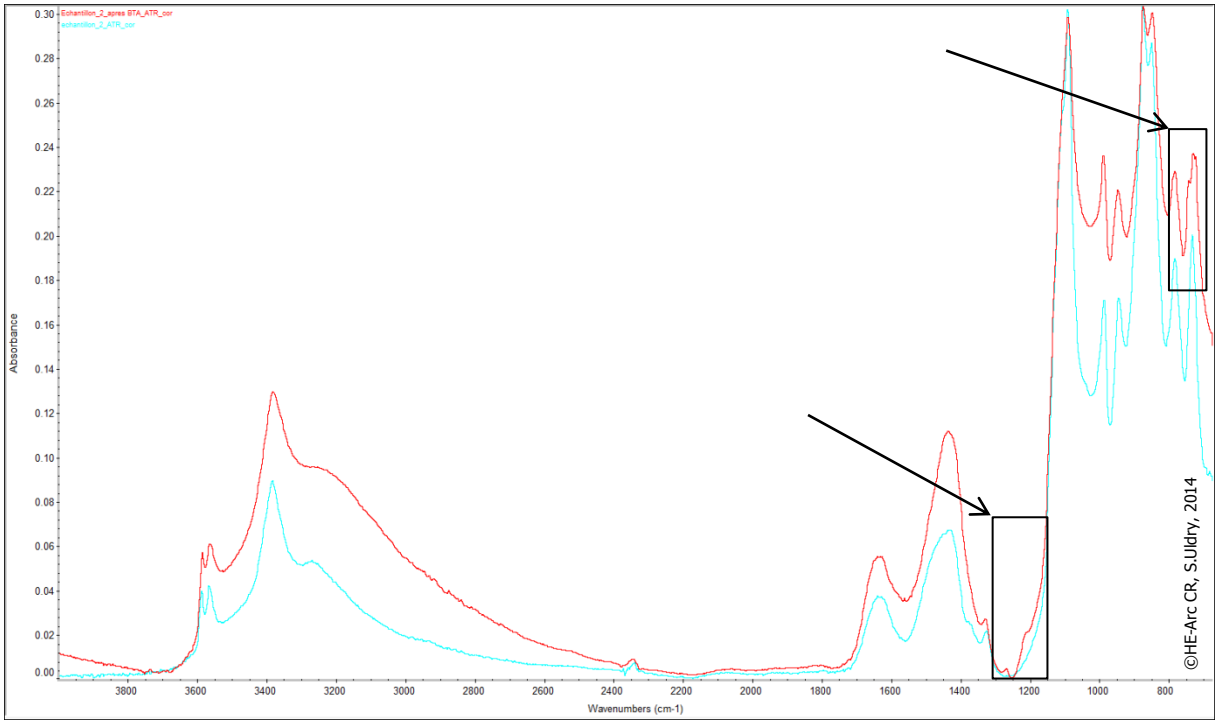


Fig. 90 : spectres FTIR du coupon 2 (courbe bleue = avant ; courbe rouge = après)

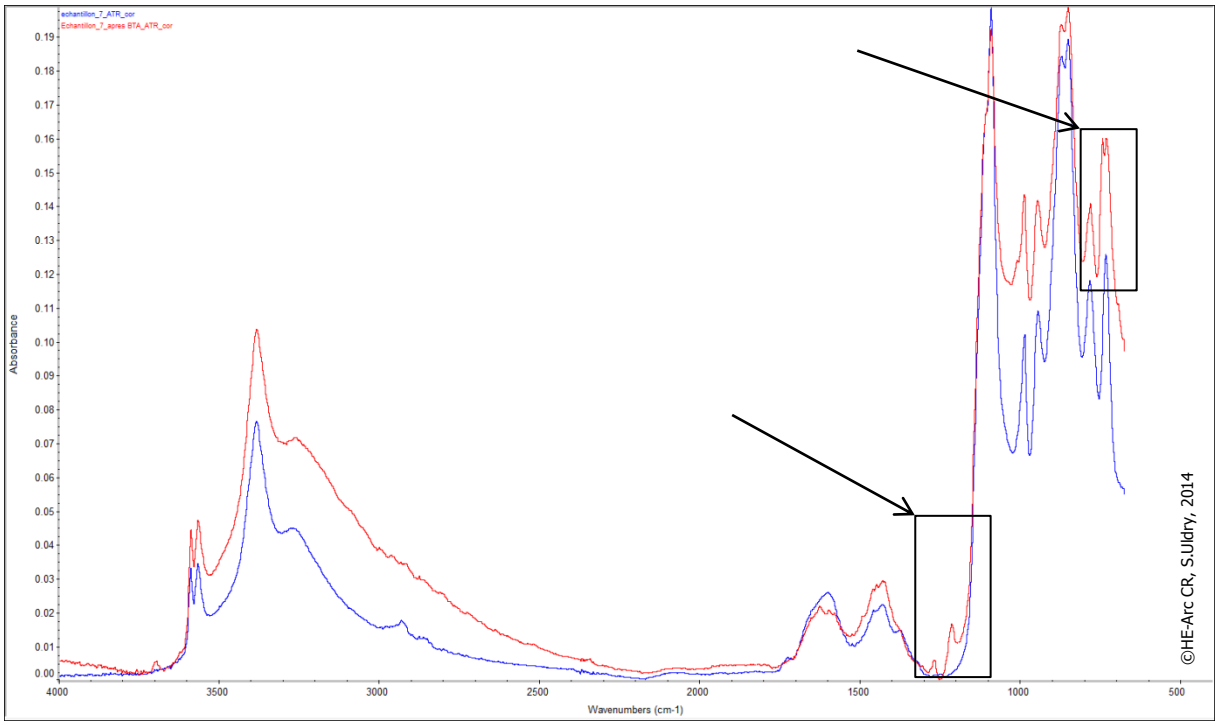


Fig. 91 : spectres FTIR du coupon 7 (courbe bleue = avant ; courbe rouge = après)

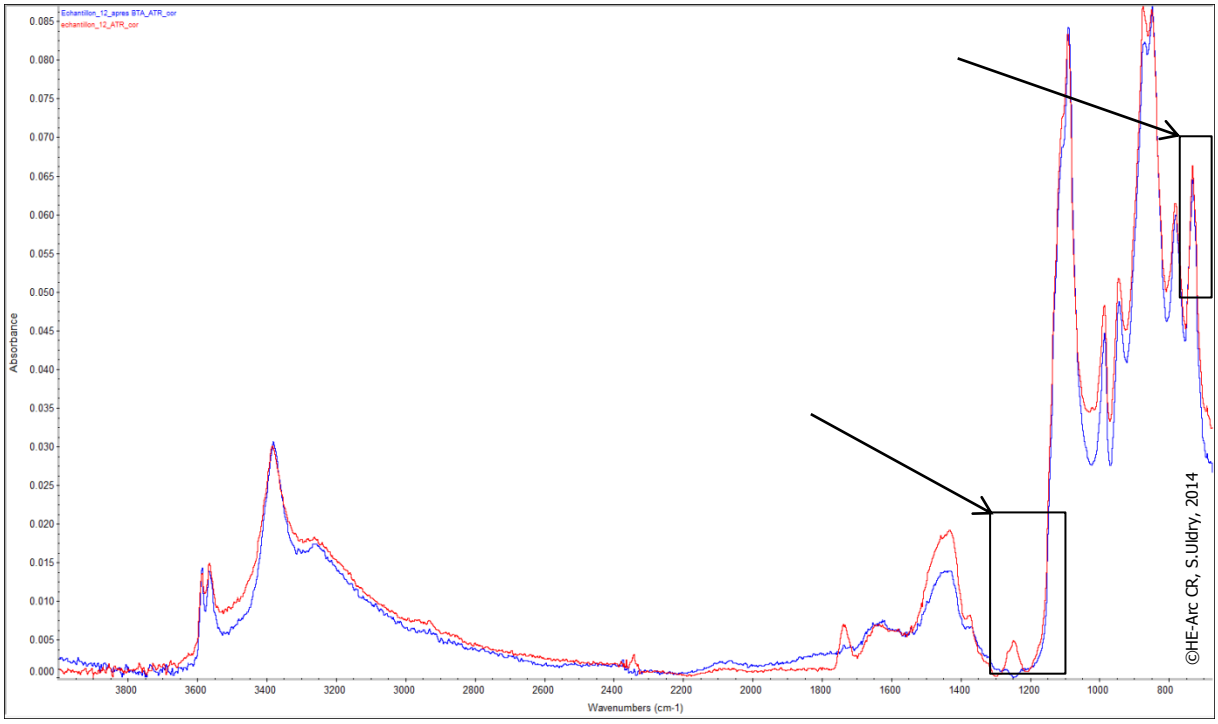


Fig. 92 : spectres FTIR du coupon 12 (courbe rouge = avant ; courbe bleue = après)

9.9. Coupons 2, 7, 12 après benzotriazole et après expérience

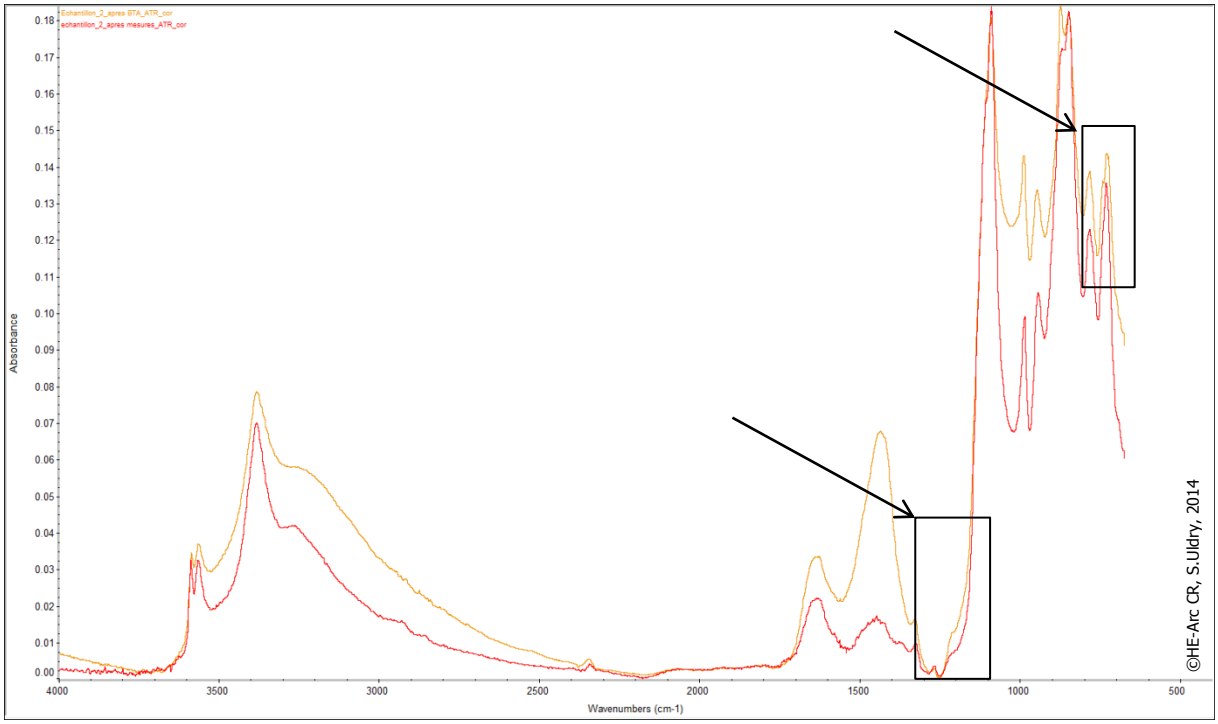


Fig. 93 : spectres FTIR du coupon 2 (courbe orange = après BTA ; courbe rouge = après test)

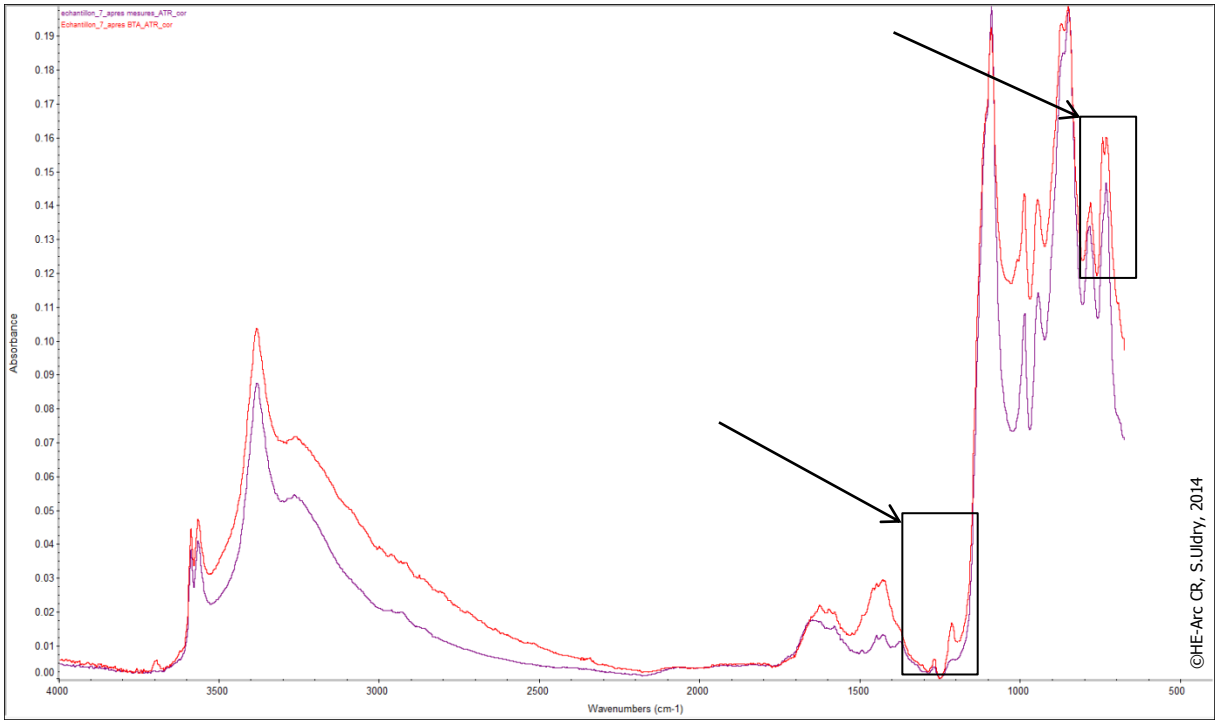


Fig. 94 : spectres FTIR du coupon 7 (courbe rouge = après BTA ; courbe violette = après test)

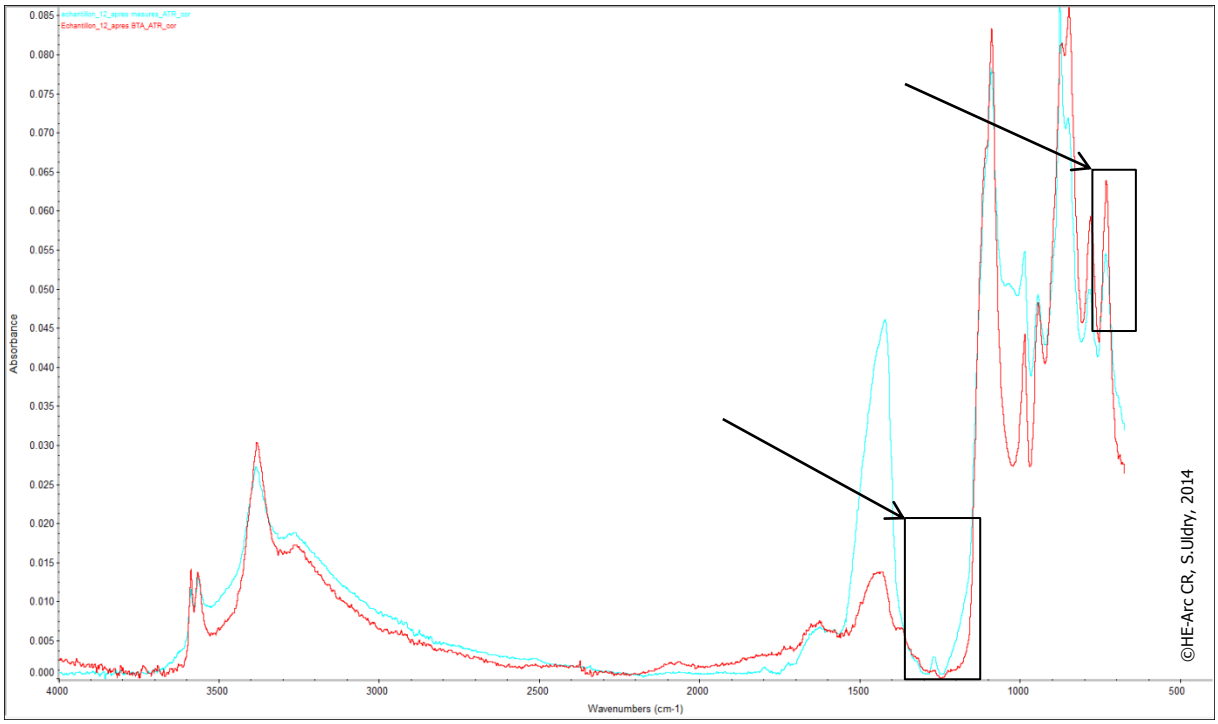


Fig. 95 : spectres FTIR du coupon 12 (courbe rouge = après BTA ; courbe turquoise = après test)

9.10. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 avant et après benzotriazole

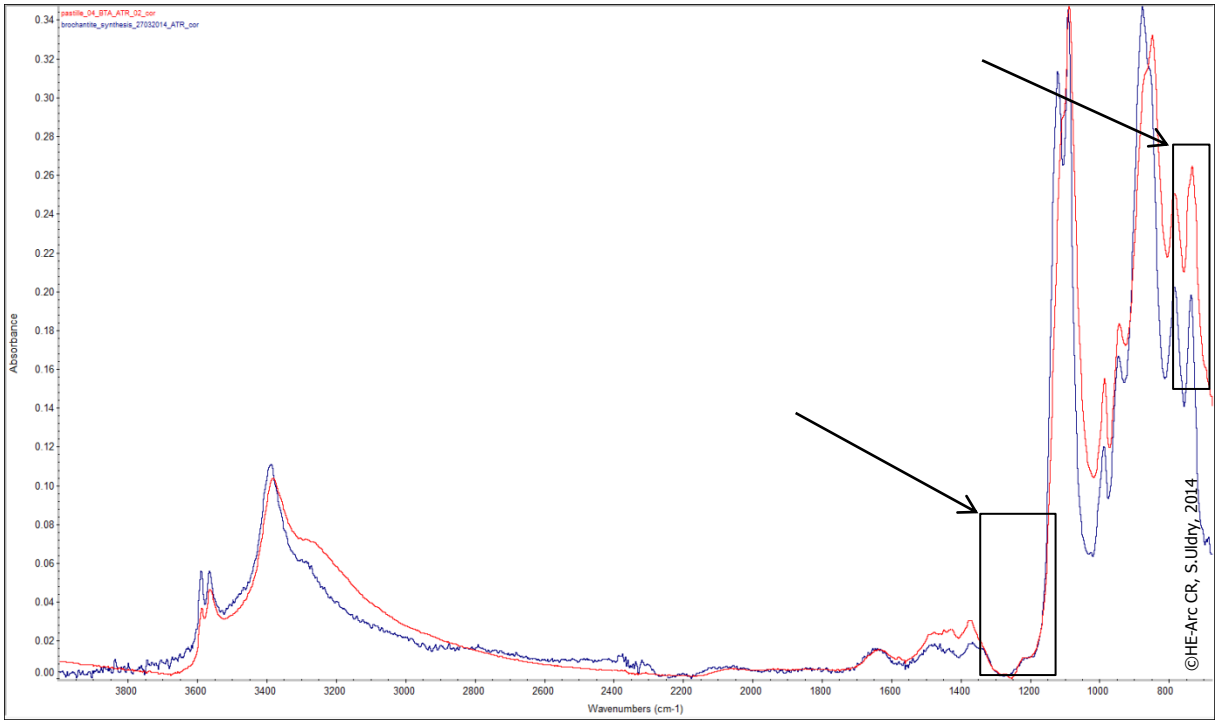


Fig. 96 : spectres FTIR de la pastille 4 (courbe bleue = référence ; courbe rouge = après BTA)

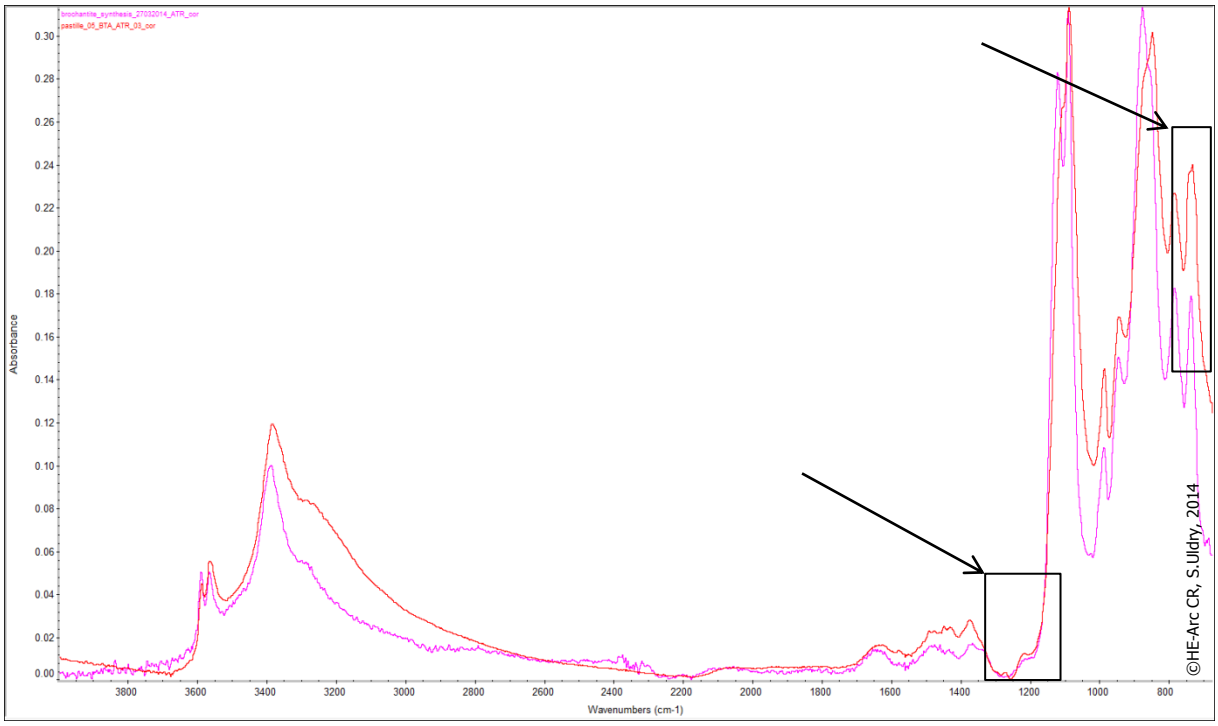


Fig. 97 : spectres FTIR de la pastille 5 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après BTA)

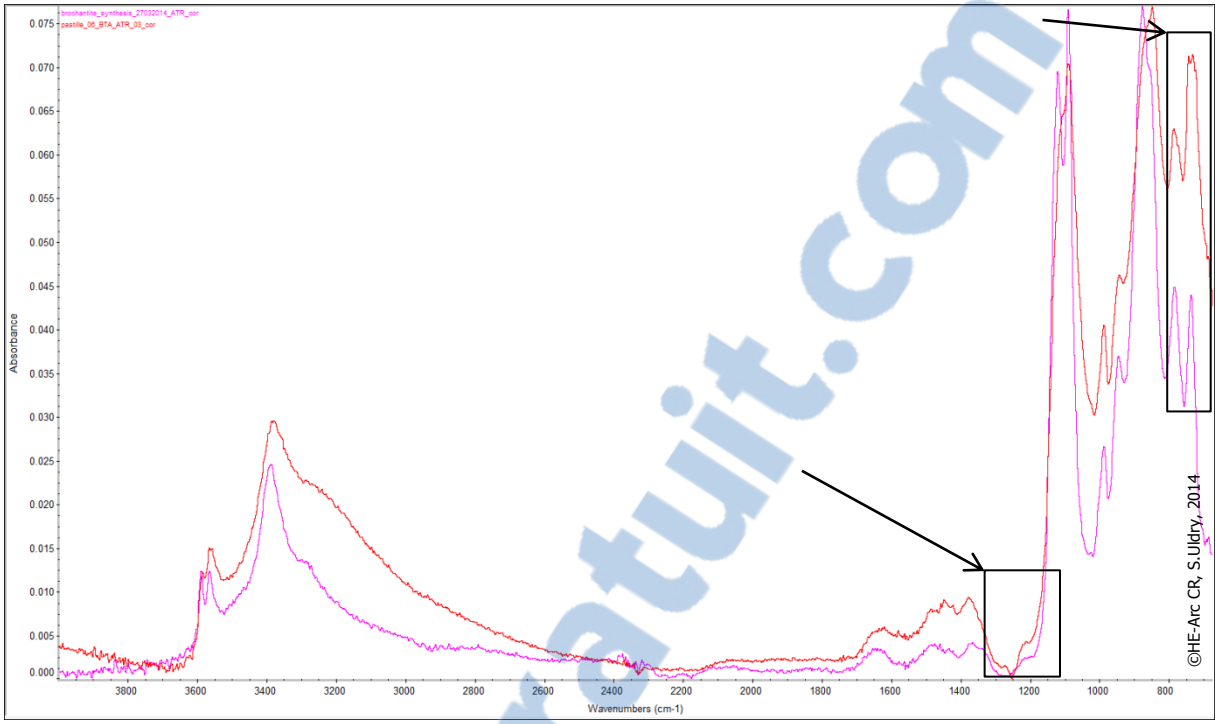


Fig. 98 : spectres FTIR de la pastille 6 (courbe rose = référence ; courbe rouge = après BTA)

9.11. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 après benzotriazole et après expérience

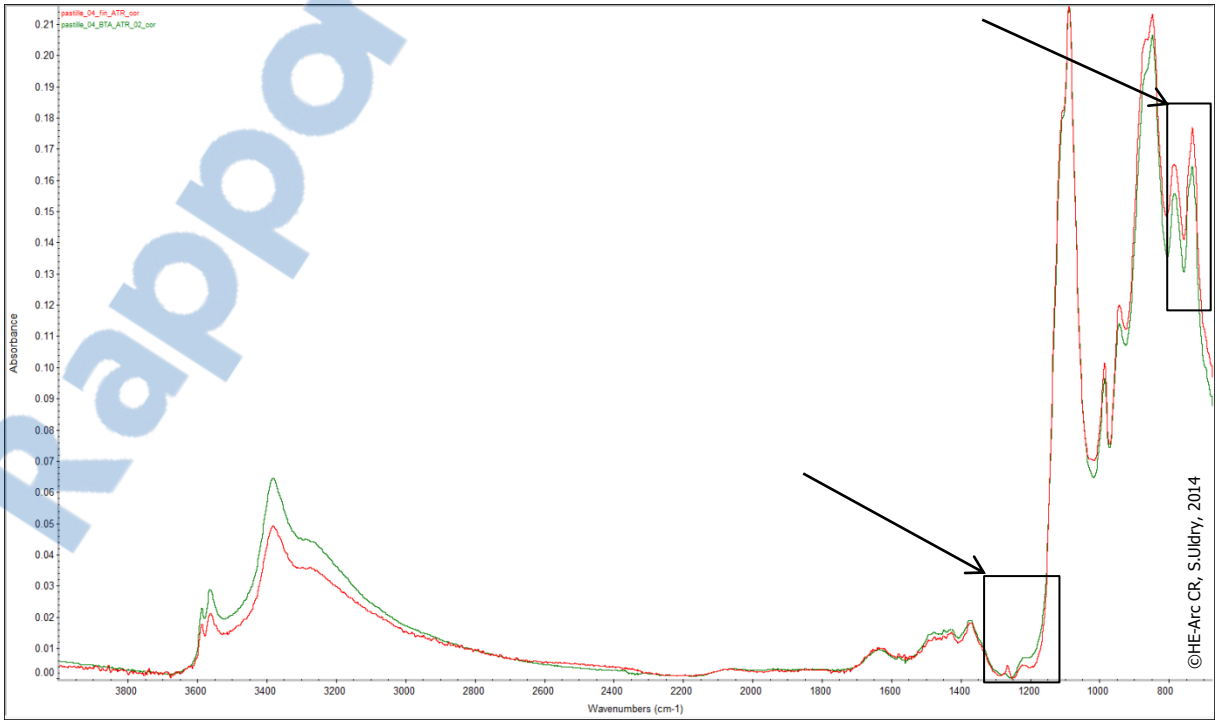


Fig. 99 : spectres FTIR de la pastille 4 (courbe verte = après BTA ; courbe rouge = après test)

Rapport-Gratuit.com

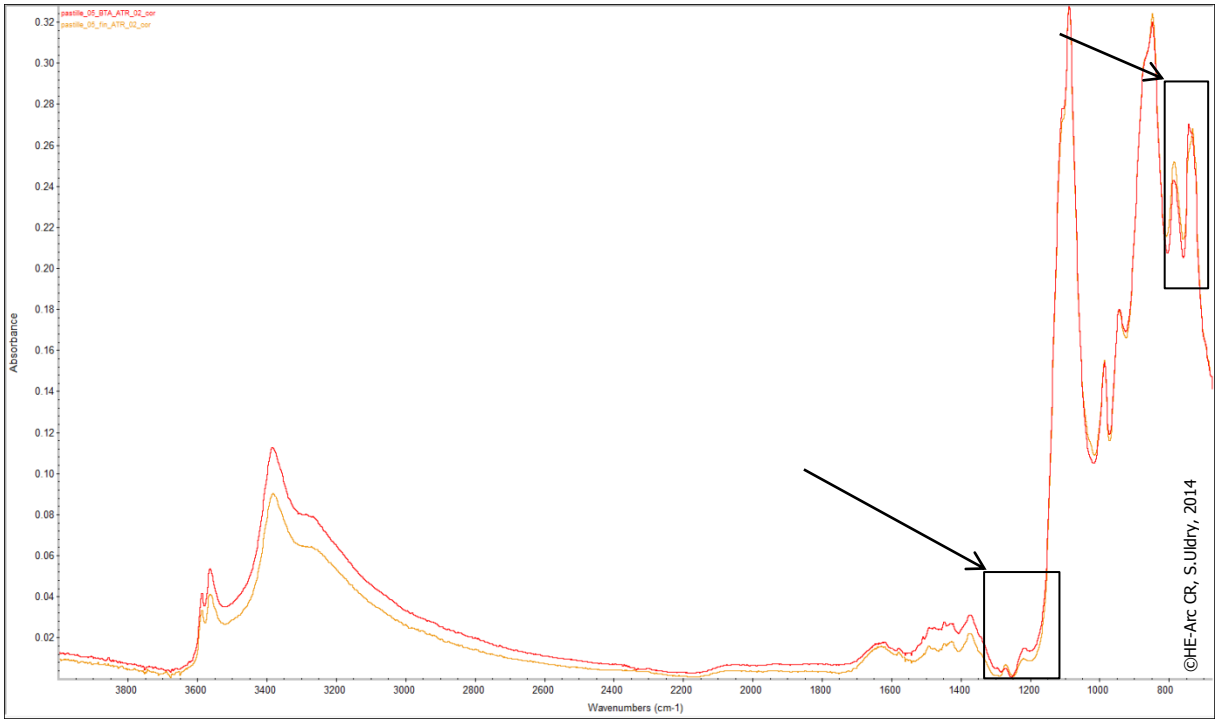


Fig. 100 : spectres FTIR de la pastille 5 (courbe rouge = après BTA ; courbe orange = après test)

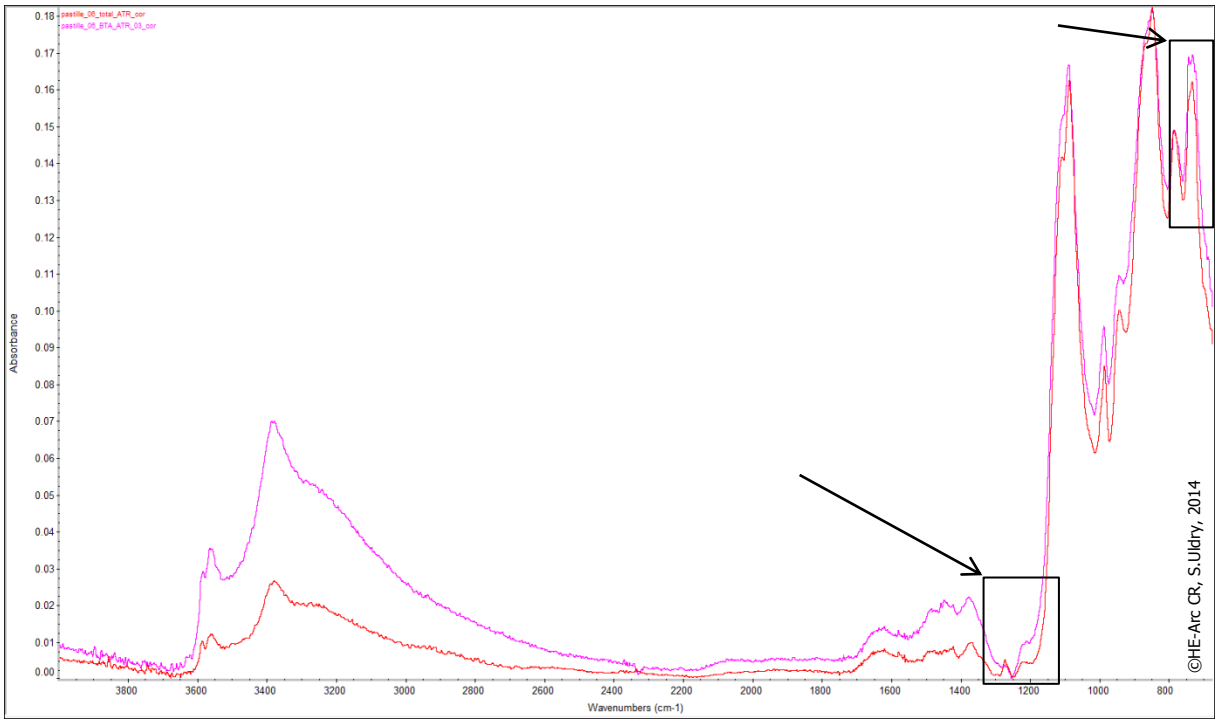


Fig. 101 : spectres FTIR de la pastille 6 (courbe rose = après BTA ; courbe rouge = après test)

10. Colorimétrie

10.1. Coupons 1, 6, 9 traités avec la biopatine

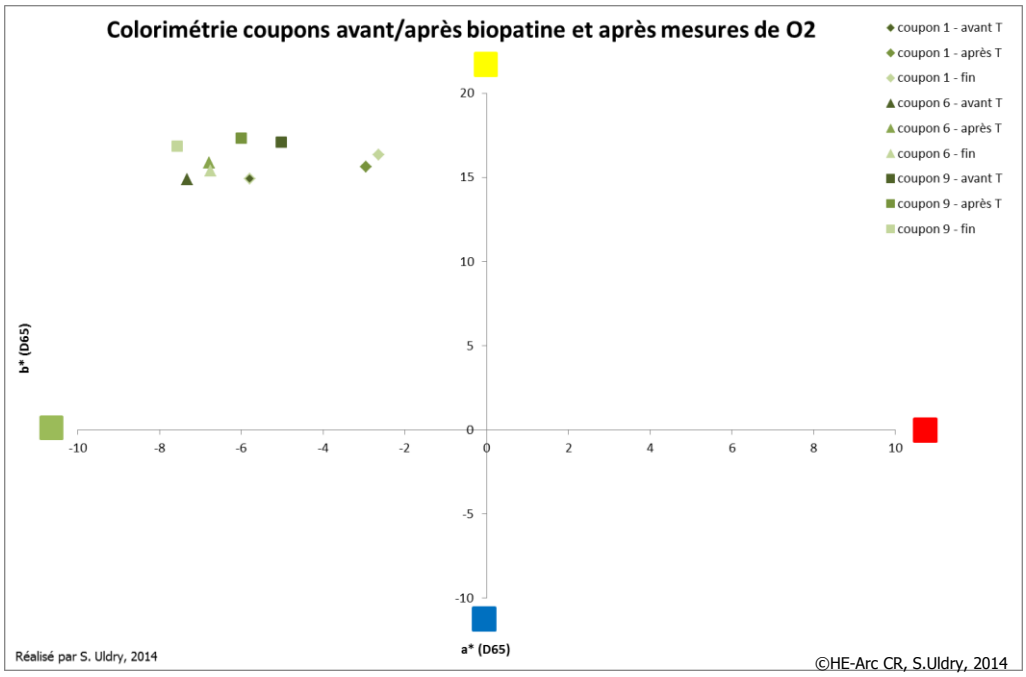


Fig. 102 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des coupons traités biopatine

10.2. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 traités avec la biopatine

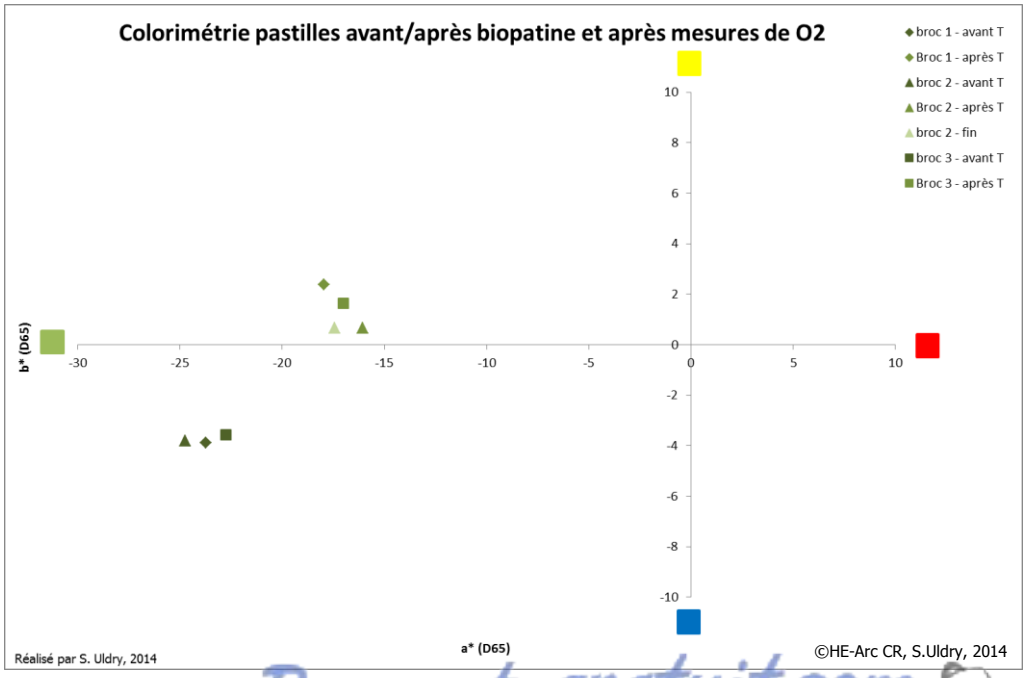


Fig. 103 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des pastilles traitées biopatine

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

10.3. Coupons 2, 7, 12 traités au benzotriazole

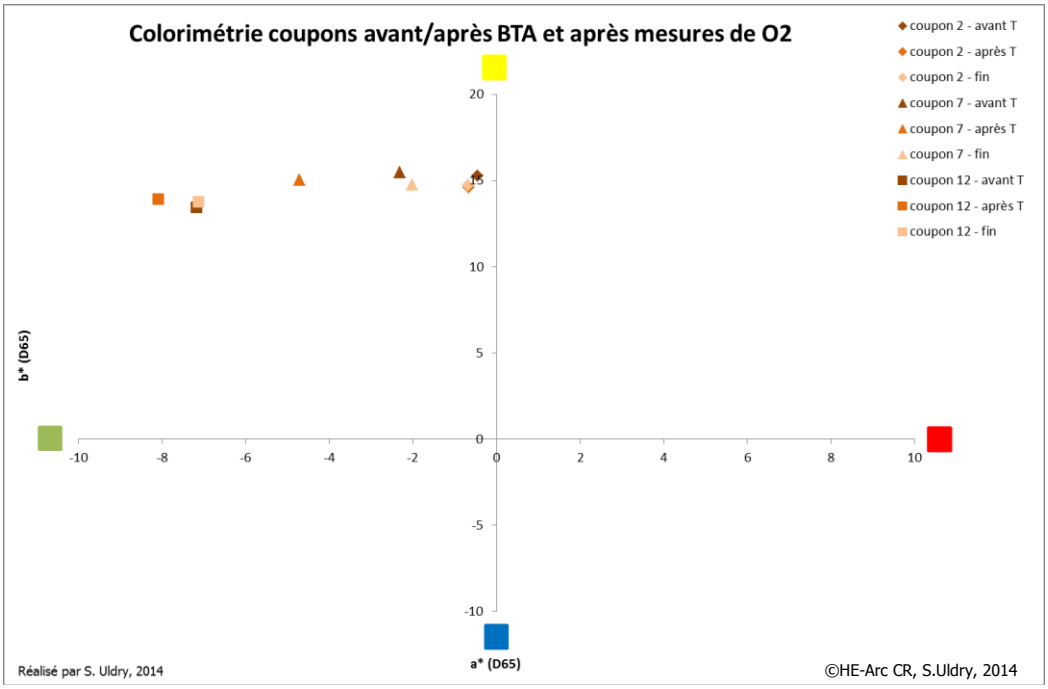


Fig. 104 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des coupons traités benzotriazole

10.4. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 traités au benzotriazole

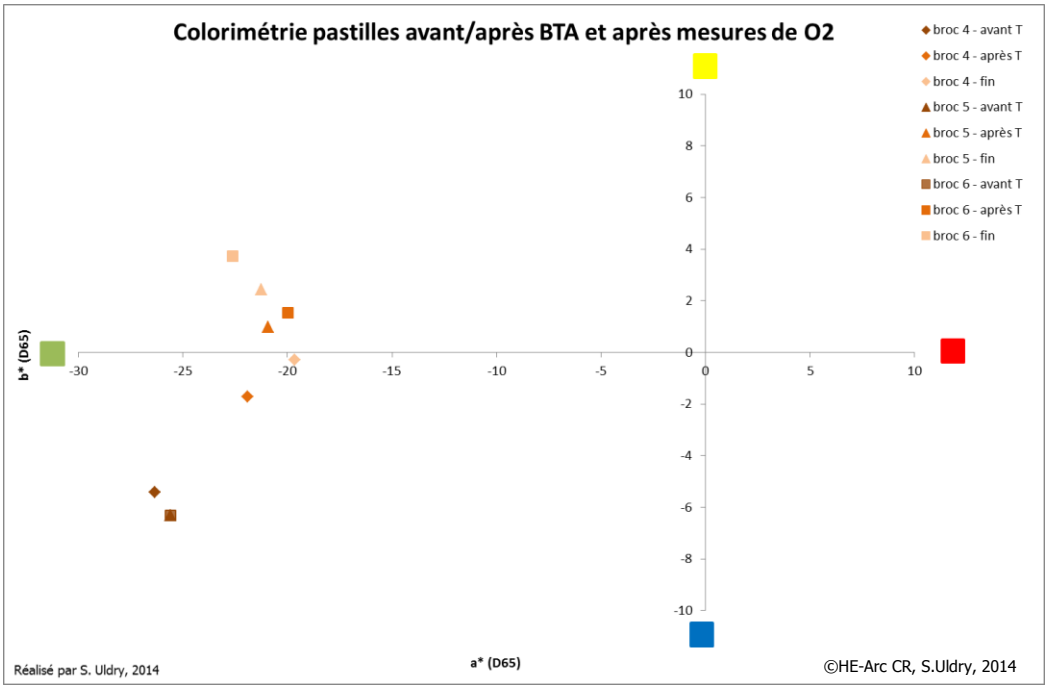


Fig. 105 : graphique présentant les valeurs colorimétriques des pastilles traitées benzotriazole

11. Mesures du taux d'oxygène

11.1. Pastilles de brochantite 7, 8, 9 non traitées

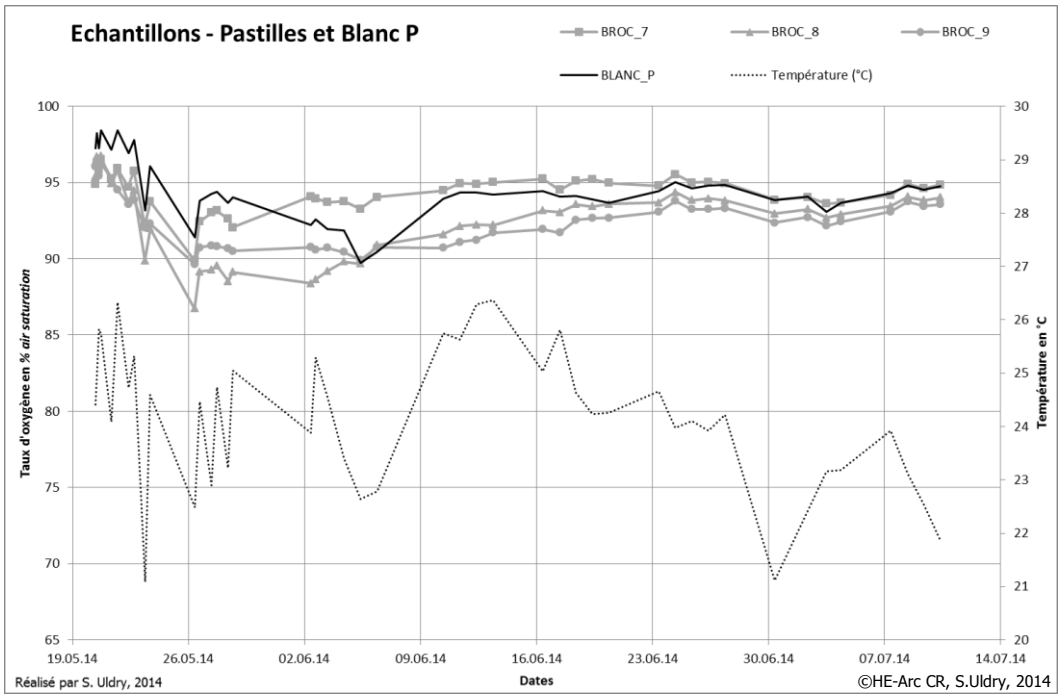


Fig. 106 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les pastilles non traitées

11.2. Pastilles de brochantite 1, 2, 3 traitées biopatine

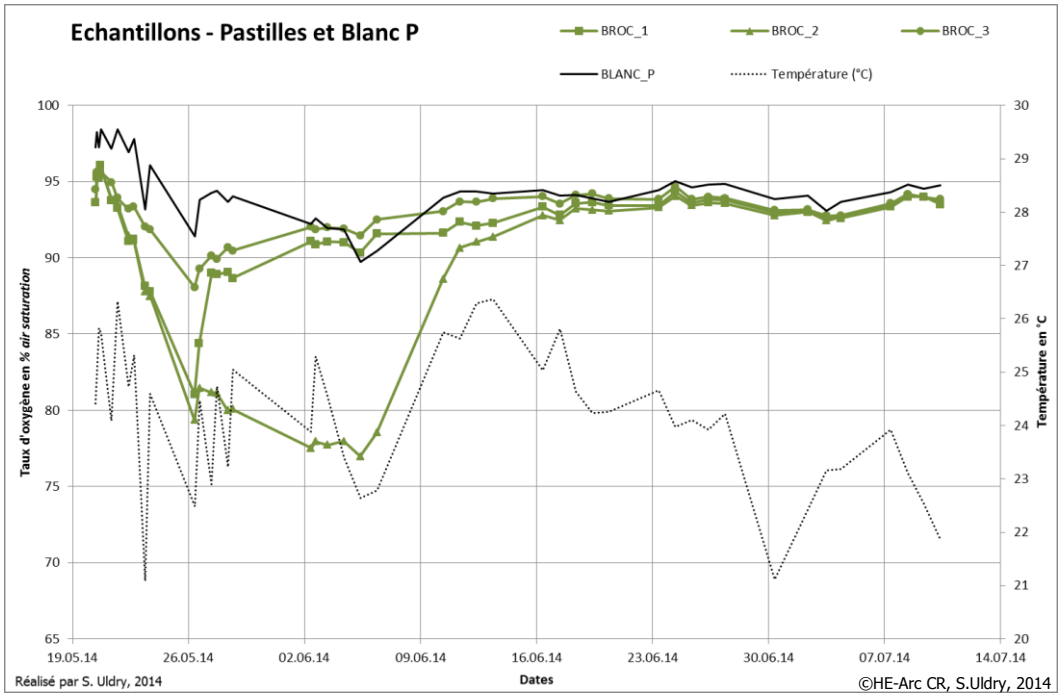


Fig. 107 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les pastilles traitées biopatine

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

11.3. Pastilles de brochantite 4, 5, 6 traitées benzotriazle

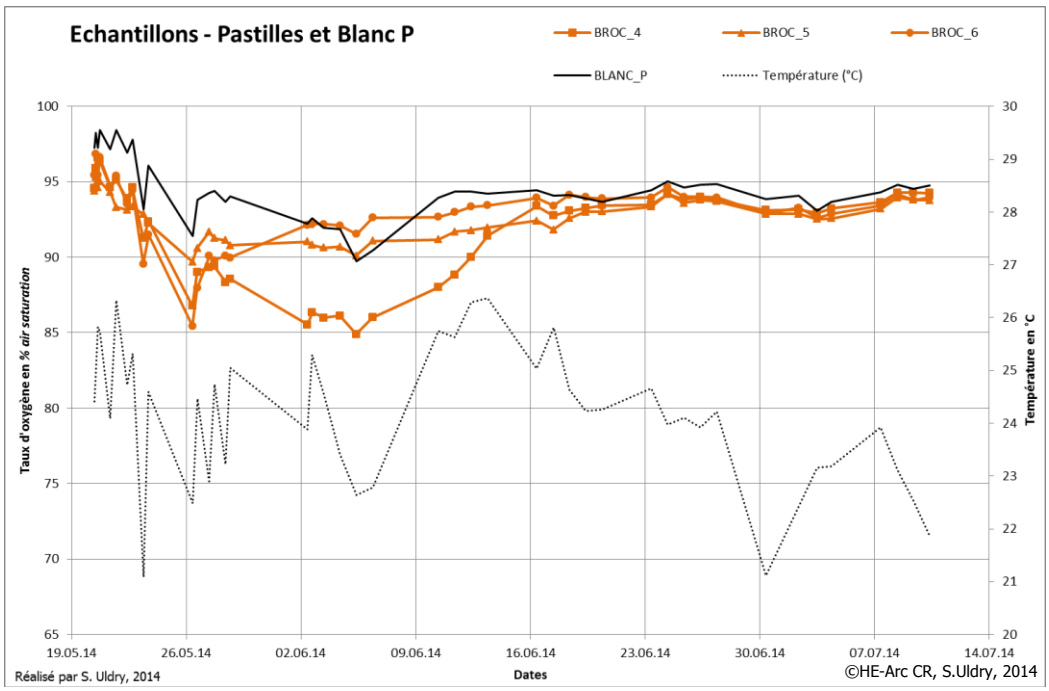


Fig. 108 : graphique des mesures du taux d'oxygène pour les pastilles traitées benzotriazole

12. Fiches techniques des produits utilisés

12.1. Benzotriazole

822315 1H-Benzotriazole
pour la synthèse

Pour les questions d'ordre général, veuillez contacter notre Service Clients :

Merck KGaA
Frankfurter Str. 250
64293 Darmstadt
Germany
Téléphone : +49 6151 72-0
Fax : +49 6151 72 2000

10 juin 2014

Numéro d'article	Conditionnement	Qté	Prix
8223150100	Flacon en verre	100 g	prix sur demande
8223150500	Flacon en verre	500 g	prix sur demande
8223151000	Flacon en verre	1 kg	prix sur demande

Les prix peuvent être modifiés sans préavis.

Informations produit

Formule brute (selon Hill)	$C_6H_5N_3$
Numéro SH	2933 99 80
Numéro CE	202-394-1
Masse molaire	119.12 g/mol
Numéro CAS	95-14-7

Données physiques et chimiques

Température d'ignition	400 °C
Solubilité dans l'eau	19 g/l (20 °C)
Point de fusion	99 °C
Masse molaire	119.12 g/mol
Densité	1.36 g/cm^3 (20 °C)
Bulk density	500 kg/m^3
Valeur pH	6.0 - 7.0 (100 g/l, H_2O, 20 °C) suspension
Point d'ebullition	350 °C (1013 hPa)

Pression de vapeur	0.053 hPa (20 °C)
Point d'inflammation	212 °C

Informations de sécurité selon GHS

Hazard Statement(s)	H228: Matière solide inflammable. H302 + H332: Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H412: Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Precautionary Statement(s)	P210: Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer. P273: Éviter le rejet dans l'environnement. P304 + P340: EN CAS D'INHALATION: transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer. P305 + P351 + P338: EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. P370 + P378: En cas d'incendie: utiliser sable pour l'extinction.
Signal Word	Danger
Hazard Pictogram(s)	
RTECS	DM1225000
Classe de stockage	4.1B Matières dangereuses solides inflammables
WGK	WGK 1 pollue faiblement l'eau
Disposal	3 Les réactifs organiques liquides relativement stables du point de vue chimique sont rassemblés dans le récipient A. S'ils contiennent des halogènes, les mettre dans le récipient B. Résidus solides: récipient C.

Informations de sécurité

Phrase R	R 20/22-36-52/53 Nocif par inhalation et par ingestion.Irritant pour les yeux.Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
Caractéristiques de danger	nocif, irritant, dangereux pour l'environnement
Hazard Symbol	Harmful

Informations de transport

Classification (rail et route) ADR, RID	UN 1325 Entzündbarer organischer fester Stoff, n.a.g.(1 H-BENZOTRIAZOL), 4.1, II

Fig. 109 : fiche technique du benzotriazole. Fournisseur : Merck KGaA

12.2. Billes de Biloxit™

Sandmaster AG
Mühlethalstrasse 67
4800 Zofingen
Suisse

Téléphone +41 62 746 92 02
Téléfax +41 62 746 92 05

info@sandmaster-technology.com
www.sandmaster-technology.com

CHE-107.974.820 TVA

sandmaster

Complémentaire à la feuille de sécurité ISO 11014

Maison	Sandmaster AG, 4800 Zofingen			
Nom commercial	Biloxit - Cristalba Corindon, blanc Al_2O_3 Pureté absolue			
Forme	granuleux, dur et sec			
Analyse directive	Na_2O	0.014 %	-	0.350 %
	SiO_2	0.010 %	-	0.100 %
	Fe_2O_3	0.020 %	-	0.030 %
	Al_2O_3	99.500 %	-	99.800 %
	TiO_2	0.008 %		
	CaO	0.010 %		
	MgO	0.010 %		
Température de fusion	2050 °C			
Masse volumique apparente	1.0 – 2.0 kg/m^3			
Elimination	Si on respecte les règles de l'endroit, peut être emmagasiné avec les ordures ménagères. N'est pas soumis à l'obligation d'évidence par loi selon loi de déchets.			
Indications par rapport à la toxicologie	Pas d'irritations de la peau et des yeux.			
D'autres indications	Pas de matériel dangereux selon Arb. Stoff V §1			
Indications par rapport à l'écologie	Peut être séparé à la mécanique, insoluble dans l'eau.			

K:\Strahlmittel\Datenblaetter\Biloxit\ISO_Biloxit_fr_allg.doc 15.11.12/anm Page 1 / 1

Fig. 110 : fiche technique des billes de Biloxit™. Fournisseur : Sandmaster AG

12.3. Araldite® Fusion, résine et durcisseur

Revision Date March 2013 SDS No. 16448
Revision 4

Bostik
Stronger Bonds, Better Life

SAFETY DATA SHEET
ARALDITE FUSION RESIN

According to Regulation (EC) No 1907/2006

SECTION 1: IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

1.1. Product identifier

Product name	ARALDITE FUSION RESIN
Product No.	808300, 808409x, 808416x, 808423x

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Supplier	BOSTIK LIMITED COMMON ROAD STAFFORD STAFFORDSHIRE ST16 3EH +44 1785 272625 sds.uk@bostik.com

1.4. Emergency telephone number

+44 1785 272650 (24 Hours)

SECTION 2: HAZARDS IDENTIFICATION

2.1. Classification of the substance or mixture

Classification (1999/45/EEC)	Xi;R36/38. R43. N;R51/53.

2.2. Label elements

Contains	BISPHENOL A-EPICHLOROHYDRIN EPOXY RESIN (NUMBER AV MW<700) BISPHENOL F EPOXY RESIN

Labelling

Irritant

Dangerous for the environment

Risk Phrases

R36/38	Irritating to eyes and skin.
R43	May cause sensitisation by skin contact.
R51/53	Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

Safety Phrases

S2	Keep out of the reach of children.
S24/25	Avoid contact with skin and eyes.
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
S29/56	Do not empty into drains, dispose of this material and its container at hazardous or special waste collection point.
S36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.
S46	If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label.
S61	Avoid release to the environment. Refer to special instructions/safety data sheets.

1 / 5

Revision Date November 2011 SDS No. 16447

Revision 3

Bostik

The Adhesive Company

SAFETY DATA SHEET
ARALDITE FUSION HARDENER

SECTION 1: IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

1.1. Product identifier

Product name	ARALDITE FUSION HARDENER
Product No.	808300, 808409, 808416, 808423

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet

Supplier	BOSTIK LIMITED COMMON ROAD STAFFORD STAFFORDSHIRE ST16 3EH +44 1785 272625 sds.uk@bostik.com

1.4. Emergency telephone number

SECTION 2: HAZARDS IDENTIFICATION

2.1. Classification of the substance or mixture

Classification (1999/45/EEC) Xi;R36/38.

2.2. Label elements

Labelling

Irritant

Risk Phrases

R36/38	Irritating to eyes and skin.

Safety Phrases

S2	Keep out of the reach of children.
S24/25	Avoid contact with skin and eyes.
S26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
S36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection.
S46	If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label.
S56	Dispose of this material and its container to hazardous or special waste collection point.

2.3. Other hazards

SECTION 3: COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.2. Mixtures

Fig. 111 : fiche technique de l'Araldite® Fusion. Fournisseur : Bostik

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

12.4. Silicone non corrosif

Technical Data Sheet

LOCTITE®

LOCTITE® 4105

May 2004

PRODUCT DESCRIPTION

LOCTITE® 4105 provides the following product characteristics:

Technology	Cyanoacrylate
Chemical Type	Ethyl cyanoacrylate
Appearance (uncured)	Black liquid[LMS]
Components	One part - requires no mixing
Viscosity	High
Cure	Humidity
Application	Bonding
Key Substrates	Metals, Plastics and Rubbers

LOCTITE® 4105 is a rubber toughened adhesive with increased flexibility and peel strength along with enhanced resistance to shock.

TYPICAL PROPERTIES OF UNCURED MATERIAL

Specific Gravity @ 25 °C	1.10
Viscosity, Brookfield - RVT, 25 °C, mPa·s (cP):	
Spindle 3, speed 20 rpm	4,000 to 7,000[LMS]
Flash Point - See MSDS	

TYPICAL CURING PERFORMANCE

Under normal conditions, the atmospheric moisture initiates the curing process. Although full functional strength is developed in a relatively short time, curing continues for at least 24 hours before full chemical/solvent resistance is developed.

Cure Speed vs. Substrate

The rate of cure will depend on the substrate used. The table below shows the fixture time achieved on different materials at 22 °C / 50 % relative humidity. This is defined as the time to develop a shear strength of 0.1 N/mm² .

Fixture Time, ISO 4587, seconds:

Steel (degreased)	60 to 120
Aluminum	10 to 30
Neoprene	15 to 25
Rubber, Nitrile	15 to 25
ABS	20 to 50
PVC	50 to 100
Polycarbonate	30 to 90
Phenolic	20 to 60

Cure Speed vs. Bond Gap

The rate of cure will depend on the bondline gap. Thin bond lines result in high cure speeds, increasing the bond gap will decrease the rate of cure.

Cure Speed vs. Activator

Where cure speed is unacceptably long due to large gaps, applying activator to the surface will improve cure speed. However, this can reduce ultimate strength of the bond and therefore testing is recommended to confirm effect.

TYPICAL PROPERTIES OF CURED MATERIAL

After 24 hours @ 22 °C

Physical Properties:

Coefficient of Thermal Expansion, ASTM D 696, K^{-1}	80×10^{-6}
Coefficient of Thermal Conductivity, ASTM C 177, W/(m·K)	0.10
Glass Transition Temperature, ASTM E 228, °C	120

Electrical Properties:

Dielectric Constant / Dissipation Factor, ASTM D 150:	
0.05 kHz	2.30 / <0.02
1 kHz	2.30 / <0.02
1,000 kHz	2.30 / <0.02
Volume Resistivity, ASTM D 257, Ω·cm	10×10^{15}
Dielectric Breakdown Strength, ASTM D 149, kV/mm	25

TYPICAL PERFORMANCE OF CURED MATERIAL

Adhesive Properties

After 24 hours @ 22 °C

Lap Shear Strength, ISO 4587:

Steel (grit blasted)	N/mm²	22
	(psi)	(3,190)
Aluminum (etched)	N/mm²	15
	(psi)	(2,175)
ABS	N/mm²	>6
	(psi)	(>870)
PVC	N/mm²	>6
	(psi)	(>870)
Polycarbonate	N/mm²	>5
	(psi)	(>725)
Phenolic	N/mm²	10
	(psi)	(1,450)
Neoprene	N/mm²	>10
	(psi)	(>1,450)
Nitrile	N/mm²	>10
	(psi)	(>1,450)

Tensile Strength, ISO 6922:

Steel (grit blasted)	N/mm²	18.50
	(psi)	(2,700)

Cured for 48 hours @ 22 °C

Lap Shear Strength, ISO 4587:

Steel (grit blasted)	N/mm²	≥13.00[LMS]
	(psi)	(≥1,885)

Cured for 24 hours @ 22 °C, followed by 24 hours @ 121 °C, tested @ 22 °C

Lap Shear Strength, ISO 4587:

Steel (grit blasted)	N/mm²	≥13.00[LMS]
	(psi)	(≥1,885)

TYPICAL ENVIRONMENTAL RESISTANCE

After 1 week @ 22 °C

Lap Shear Strength, ISO 4587:

Mild steel (grit blasted)

Henkel Technologies

Fig. 112 : fiche technique du silicone non corrosif Loctite® 4105. Fournisseur : Henkel