

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	7
<u>CHAPITRE I : PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES</u>	8
Corps poreux : fissures, fractures, pores	8
<u>I. MIGRATION DES SOLVANTS</u>	9
1) Pesanteur, hydrostatique, hydrodynamique	9
a) Vases communicants	10
b) Siphons	10
2) Viscosité	11
3) Ecoulements laminaires et turbulents	13
4) Interaction aux surfaces	14
a) Tension superficielle	14
b) Mouillement	16
c) Structure de l'interface - substances tensioactives	16
d) Pression à l'intérieur d'une goutte - capillarité	18
e) Adsorption des gaz et des vapeurs, des liquides, par les solides, progression dans les corps poreux	22
5) Diffusion	23
a) Principe	23
b) Dialyse	24
c) Osmose	25
<u>II. EVAPORATION</u>	25
1) Pression ou tension de vapeur saturante	25
2) Ebullition	26
3) Chaleur latente d'évaporation	28
4) Conductibilité	30
5) Description de l'évaporation	31
6) Mesure de l'évaporation et de la rétention des solvants dans les peintures	35
<u>III. DISSOLUTION</u>	39
1) Introduction et définitions, solutions, dispersions colloïdales, gel, coacervats, sols	39

	<u>Pages</u>
2) Données thermodynamiques	40
a) Premier principe : conservation de l'énergie	40
b) Deuxième principe : entropie	41
c) Paramètre de solubilité	43
d) Triangle de solubilité	43
3) Interactions spécifiques	49
a) Attractions ou répulsions électriques entre ions	49
b) Attractions et répulsions entre molécules dipolaires	51
c) Actions entre molécules polaires et non polaires	54
d) Actions entre molécules non polaires	56
e) Liens d'hydrogène	56
f) Echanges d'électrons	57
<u>CHAPITRE II : DESCRIPTION DES PRINCIPAUX SOLVANTS UTILISES EN</u>	
<u>CONSERVATION</u>	59
<u>I. HYDROCARBURES SATURES</u>	59
1) Nomenclature et exemples	59
2) Migration - évaporation - dissolution	60
3) Toxicité	61
4) Utilisation	62
<u>II. HYDROCARBURES NON SATURES ETHYLENIQUES</u>	62
1) Nomenclature et exemples	62
2) Migration - évaporation - dissolution	63
3) Toxicité	63
<u>III. HYDROCARBURES AROMATIQUES</u>	64
1) Nomenclature et exemples	64
2) Migration - évaporation - dissolution	64
3) Toxicité	65
4) Utilisation	65
<u>IV. HYDROCARBURES HALOGENES</u>	66
1) Nomenclature et exemples	66
2) Migration - évaporation - dissolution	67
3) Toxicité	68
4) Utilisation	68

V. <u>ALCOOLS</u>	68
1) Nomenclature et exemples	68
2) Migration - évaporation - dissolution	70
3) Toxicité	72
4) Utilisation	72
Vbis. <u>GLYCOLS - POLYOLS</u>	73
1) Nomenclature et exemples	73
2) Migration - évaporation - dissolution	74
3) Toxicité	75
4) Utilisation	75
VI. <u>ETHERS - OXYDES</u>	76
1) Nomenclature et exemples	76
2) Migration - évaporation - dissolution	77
3) Toxicité	78
4) Utilisation	78
VII. <u>CETONES</u>	79
1) Nomenclature et exemples	79
2) Migration - évaporation - dissolution	80
3) Toxicité	81
4) Utilisation	81
VIII. <u>ESTERS</u>	82
1) Nomenclature et exemples	82
2) Migration - évaporation - dissolution	83
3) Toxicité	84
4) Utilisation	84
IX. <u>ACIDES CARBOXYLIQUES</u>	85
1) Nomenclature et exemples	85
2) Migration - évaporation - dissolution	85
3) Toxicité	88
4) Utilisation	88
X. <u>AMINES</u>	89
1) Nomenclature et exemples	89
2) Migration - évaporation - dissolution	90
3) Toxicité	92
4) Utilisation	92

	<u>Pages</u>
XI. <u>AMIDES CARBOXYLIQUES</u>	93
1) Nomenclature et exemples	93
2) Migration - évaporation - dissolution	94
3) Toxicité	96
4) Utilisation	96
XII. <u>NITRILES</u>	97
1) Nomenclature et exemples	97
2) Migration - évaporation - dissolution	98
3) Toxicité	98
4) Utilisation	99
XIII. <u>DERIVES NITRO-</u>	99
1) Nomenclature et exemples	99
2) Migration - évaporation - dissolution	100
3) Toxicité	100
4) Utilisation	101
XIV. <u>COMPOSES DU SOUFRE</u>	101
1) Nomenclature et exemples	101
2) Migration - évaporation - dissolution	102
3) Toxicité	103
4) Utilisation	103
<u>CHAPITRE III : APPLICATIONS</u>	104
I. <u>CRITERES DE SELECTION DES SOLVANTS</u>	104
1) L'objet d'art	104
2) L'opérateur	104
3) Le but	105
II. <u>CLASSEMENT DES SOLVANTS</u>	107
1) Pouvoir de pénétration - rétention	107
2) Interactions spécifiques	109
3) Utilisation pratique	111
III. <u>EXEMPLES</u>	114
1) Elimination des souillures	114
a) Peinture	114
b) Sculpture	116
c) Peinture murale, papiers peints, cuirs	117
d) Matériaux pierreux	117

	<u>Pages</u>
2) Enlèvement d'un vernis	118
a) Peintures	118
b) Sculptures	120
3) Enlèvement des surpeints	120
a) Peintures	120
b) Sculptures	122
3) Divers	122
a) Taches de bitumes	122
b) Taches d'acide sulfurique	123
c) Taches de colles	123
 IV. <u>RECHERCHES RECENTES</u>	 125
 BIBLIOGRAPHIE	 127

I N T R O D U C T I O N

Un peu partout dans le monde, les restaurateurs abandonnent les solvants traditionnels, térébenthine, aspic, salive, etc. pour les produits les plus divers, alcools, cétones, esters, etc. en mélanges compliqués souvent issus d'un empirisme peu fiable.

La pratique des solvants en conservation exige une très grande prudence tenant compte non seulement des effets immédiats et visibles, mais aussi des effets à longue échéance plus difficilement maîtrisables.

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, il n'est pas simple du tout d'expliquer ce qui se passe quant on frotte un tampon imbibé de solvants sur la surface d'un tableau. Les phénomènes physiques et chimiques ainsi déclanchés sont déjà très complexes quand on se limite aux mieux connus d'entre eux, mais l'on éprouve une certaine inquiétude en songeant à tout ce que l'on ignore encore.

Le nettoyage d'un objet d'art (peinture, sculpture, textile, ...) fait intervenir des préalables d'ordre esthétique qui ne seront pas développés ici. Notre présente intervention se situe au moment où le nettoyage a été jugé nécessaire pour la conservation de l'oeuvre dans son intégrité esthétique et matérielle. Notre mission consiste à rendre cette opération délicate et toujours périlleuse aussi contrôlable que possible.

CHAPITRE I

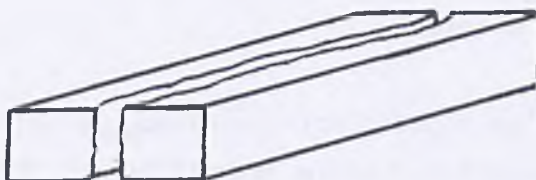
PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Bien qu'il ne faille jamais perdre de vue au cours du nettoyage que l'on traite une oeuvre d'art, nous allons ici nous permettre très prosaïquement de considérer que la plupart des matériaux constitutifs sont des CORPS POREUX.

Les différents types de pores sont d'habitude classés en deux grandes catégories (1) :

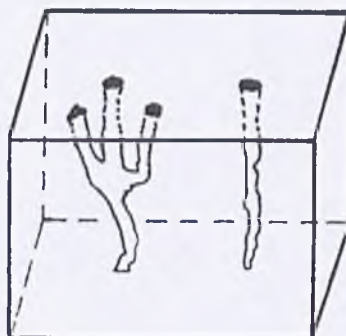
1. LES FISSURES ET FRACTURES

caractérisées par le fait que deux de leurs dimensions sont très grandes par rapport à la troisième.



2. LES PORES

dont une dimension est beaucoup plus grande que les deux autres.



Quelle que soit la forme des trous, remarquons qu'il existe toujours la possibilité de donner lieu à des phénomènes de capillarité (cf. p. 19).

Déposons une goutte de solvant à la surface d'un corps poreux, par exemple une peinture, et observons au microscope :

- I) une partie de la goutte disparaît dans les pores et fissures,
- II) une autre partie s'évapore plus ou moins rapidement,
- III) une partie peut parfois exercer une action dissolvante ; prenons le cas d'un vernis : il y a gonflement puis migration du matériau solubilisé. Le solvant s'évapore et il se forme une auréole.

Nous allons tenter de suivre ces trois pistes.

I. MIGRATION DES SOLVANTS

1. Pesanteur, hydrostatique, hydrodynamique (2)

Les liquides sont constitués de molécules distantes l'une de l'autre d'environ 10 Å. Cette distance correspond à des interactions non négligeables, mais qui leur permettent de rouler les unes sur les autres tout en restant néanmoins prisonnières de l'ensemble. C'est pour cette raison que les liquides épousent la forme des récipients qui les contiennent.

Cette distance de 10 Å est suffisamment petite pour qu'il soit difficile de comprimer davantage les molécules les unes sur les autres. Les liquides sont donc pratiquement incompressibles. C'est ce qui explique le principe de Pascal : "Toute pression exercée à la surface d'un fluide se transmet intégralement dans tous les sens".

Ainsi, la pression exercée par un tampon d'ouate à la surface d'une peinture sera transmise dans tous les sens par le solvant, ce qui peut éventuellement provoquer des soulèvements à distance.

La fixation des écaillages doit bien évidemment précéder le nettoyage.

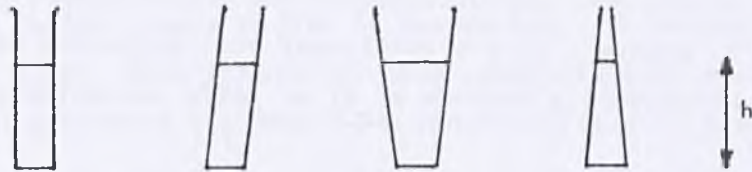
Le fond d'une craquelure emplie de solvant subit une pression p proportionnelle à la hauteur de la colonne de liquide :

$$p = h \times q \times g$$

p = pression, h = hauteur, q = masse volumique du liquide,

g = module du vecteur champ de pesanteur terrestre.

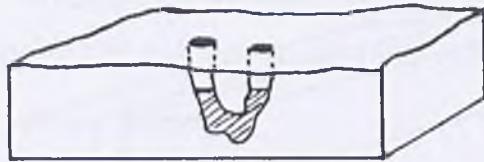
Cette pression ne dépend que de la hauteur et non de la forme de la colonne, c'est-à-dire de la craquelure, mais la force exercée sur le fond est égale au poids de la colonne de liquide qui le surmonte, ce qui veut dire que la surface du fond intervient, $F = p \times S$, S = surface du fond.



Cette pression est généralement très faible et tout à fait anodine pour la peinture, mais elle régit certains mouvements des solvants :

a) Vases communicants

Lorsque des craquelures communiquent, les solvants passent de l'une à l'autre de manière à ce que les niveaux et les pressions soient égales dans les différentes branches.



b) Siphons

Des crevasses situées dans des couches profondes peuvent se remplir de solvant grâce à l'établissement de siphons.



Dès que le tube C (qui peut être une craquelure) est rempli de liquide, il y a transfert du liquide de A en B, tant que le niveau en A reste supérieur au niveau en B. Le liquide s'écoule de A en B afin d'égaliser les niveaux et les pressions.

2. Viscosité

Les molécules d'un fluide peuvent glisser les unes sur les autres, mais ce n'est que dans les fluides dits "parfaits" qu'elles le font sans frottement.

De fait, les liquides présentent toujours un certain frottement : ils sont dits "visqueux". On peut considérer que dans un fluide qui s'écoule il y a une série de lames parallèles glissant les unes sur les autres avec frottement et entraînement mutuel.



Dans une craquelure, les molécules les plus proches des parois sont freinées ; la vitesse est maximale au centre du conduit. Dans une canalisation de faible section, la viscosité provoque une diminution progressive de la pression du liquide. On dit qu'il y a perte de charge.

Ce sont les solvants les plus visqueux qui seront le plus freinés, ce qui entravera leur pénétration.

Nous avons mesuré la viscosité de quelques solvants courants (3). Ils peuvent être classés en solvants visqueux (plus de 10 cp), intermédiaires (de 2 à 10 cp) et fluides (moins de 2 cp à 20°C). Tableau I.

On a tenté de rattacher la viscosité au poids moléculaire et à la température d'ébullition, mais aucune proposition n'est réellement satisfaisante (4). On affecte par exemple un coefficient à chaque atome et à chaque sorte de liaison du carbone. Ainsi, à la même température, la viscosité d'un corps qui peut être compris dans une série homologue devrait augmenter quand le poids moléculaire augmente. On constate de nombreuses exceptions à cette règle : l'acide formique est plus visqueux que l'acide acétique et le benzène plus que le toluène.

Quand on mélange plusieurs solvants, il est très difficile de prévoir quelle sera la viscosité finale : selon la proportion des constituants, il peut y avoir une variation régulière de la viscosité, mais il arrive que le mélange présente un maximum ou un minimum de viscosité pour une composition donnée.

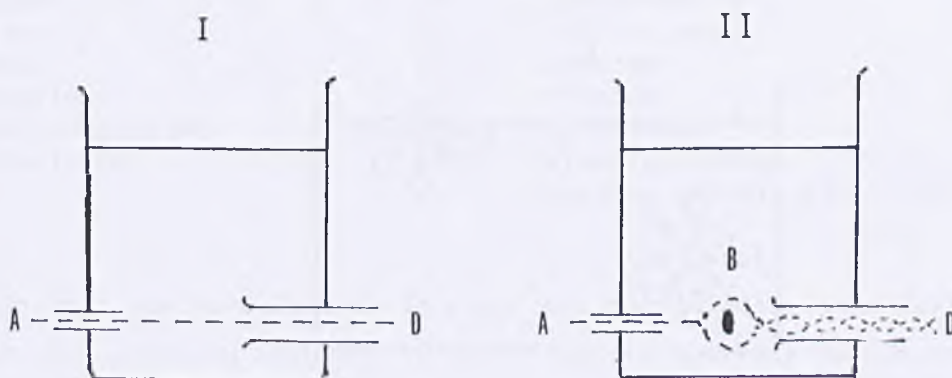
Les glycols et les alcools présentent en général une viscosité élevée. C'est une conséquence des importantes forces d'interaction qui existent entre leurs molécules, en particulier des nombreux liens H.

3. Ecoulements laminaires et turbulents (5)

Un fluide qui s'écoule sans obstacle dans une conduite bien lisse et cylindrique présente d'habitude un régime dit LAMINAIRE. La vitesse de l'écoulement va en croissant depuis la paroi jusqu'à l'axe de la conduite, où elle atteint sa valeur maximum. Ce cas est rare dans les matériaux des objets d'art.

Dès qu'il y a des obstacles, parois rugueuses, conduites tortueuses, etc., les changements de direction imposés au courant perturbent la vitesse d'écoulement, qui devient irrégulière ; le régime est dit TURBULENT. On peut évidemment avoir aussi une combinaison de ces deux types de régimes, ce qui donne un régime dit MIXTE.

La turbulence provoque des pertes de charge plus importantes que le régime laminaire, mais par contre elle favorise le mélange des différentes couches dans le liquide, ce qui entraîne éventuellement la dissolution des parois.



Si on introduit un liquide coloré par A, en régime laminaire il s'écoulera en D sans se mélanger, en régime turbulent par contre le mélange se fera rapidement.

Le passage du régime laminaire au régime turbulent dépend de la vitesse d'écoulement, de la viscosité du fluide et de la géométrie des conduites. On définit un nombre R, le nombre de REYNOLDS qui caractérise tout écoulement visqueux.

$$R = \frac{V \ell}{\nu}$$

V = vitesse, ℓ = facteur dépendant de la géométrie de la conduite et ν = viscosité.

Tant que $R < 2\,320$, en I le filet coloré s'écoulera toujours sans se mélanger dans D, même s'il y a un obstacle.

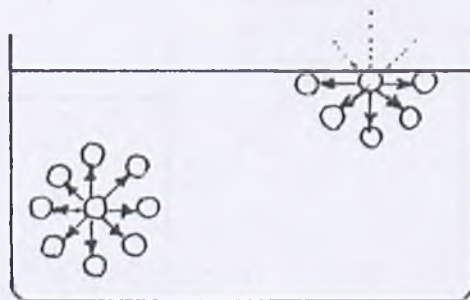
Quand $2\,320 < R < 10\,000$, la présence d'un obstacle B provoquera la turbulence (II).

Quand $R > 10\,000$, il y aura toujours turbulence dans D même sans obstacle.

4. Interaction aux surfaces

a) Tension superficielle

La surface des liquides présente des propriétés très particulières. Elle se comporte un peu comme une membrane élastique tendue. Tout le monde connaît ces expériences où l'on montre que la surface d'un liquide peut supporter le poids d'une épingle ou d'une pièce de monnaie. Ce phénomène s'explique par les interactions qui existent entre les molécules du liquide.



A l'intérieur de la masse liquide, ces interactions sont dirigées dans tous les sens et se compensent. A la surface, par contre, il y

a des interactions dirigées vers l'extérieur qui ne sont pas compensées. Ces forces tendent à rendre la surface aussi petite que possible et il faudra surmonter ces forces pour rompre cette surface.

On appelle TENSION SUPERFICIELLE la force qui maintient en contact les molécules de la surface d'un liquide, sur une longueur d'un cm. Nous avons mesuré (3) cette grandeur pour une série de solvants courants.

Tensions superficielles (3)

	<u>Dynes/cm</u>		
eau	72,8	tétrachlorure de carbone	27,6
formamide	58,3	1,1,1-trichloroéthane	26,7
éthylèneglycol	49,8	acétate d'amyle	26,2
diéthylèneglycol	45,7	dodécane	26,
diméthylsulfoxyde	45,1	alcool amylique	25,8
l-méthylpyrrolidone	42,9	acétate de méthyle	25,7
alcool benzylique	41,1	acétate de n-butyle	25,7
N,N-diméthylacétamide	38,1	cyclohexane	25,6
N,N-diméthylformamide	37,9	3-pentanone	25,4
cyclohexanone	34,8	white-spirit	25,4
cyclohexanol	34,2	méthyl-éthyl-cétone	25,2
chlorobenzène	33,7	butanol	25,1
dioxane	33,7	acétone	24,9
1,2-dichloroéthane	33,2	2-pentanone	24,9
éthylèneglycolmonoéthyléther	32,3	acétate d'éthyle	24,7
perchloroéthylène	32,2	méthylcyclohexane	24,6
malonate d'éthyle	32,1	formiate d'éthyle	24,5
isophorone	31,7	méthylisobutylcétone	24,3
diacétone alcool	31,4	n-propanol	24,2
acétylacétone	31,3	alcool isoamylique	24,2
acétonitrile	30,2	butanol sec.	23,9
sulfure de carbone	29,8	méthanol	23,8
benzène	29,6	isobutanol	23,3
dichlorométhane	29,5	acétate d'isopropyle	22,9
oxyde de mésityle	29,2	éthanol (absolu)	22,9
toluène	29,1	isopropanol	21,7
xylène	29,0	tertiobutanol	20,8
cumène	28,7	isooctane	19,2
paraxylène	28,6	n-hexane	18,8
tétrahydrofurane	28,2	diéthyléther	18,6
chloroforme	28,2	diisopropyléther	18,3
		éther de pétrole (40°-60°C)	17,9

On voit que la valeur de la tension superficielle varie fortement selon la nature du liquide. C'est l'eau qui présente la valeur la plus élevée. Cette caractéristique a été mise en relation avec les fortes interactions qui existent entre les molécules d'eau.

b) Mouillement

Plus la tension superficielle d'un fluide est grande, plus il aura tendance à se rassembler en goutte et plus difficilement il mouillera un solide.



Les forces d'interaction des molécules du liquide entrent en compétition avec les forces d'interaction des molécules du solide. Quand ces dernières l'emportent, le mouillage est bon, et l'angle de mouillage θ est petit.

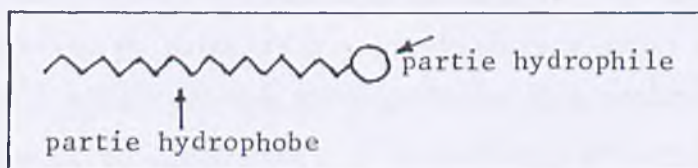
c) Structure de l'interface

La surface d'un liquide présente, du fait de la tension superficielle, une autre structure que les couches profondes. On sait que certaines molécules se comportent comme des petits aimants : le centre d'action des charges positives et celui des charges négatives n'y coïncident pas, ce sont des molécules dites POLAIRES. Les surfaces des liquides polaires sont constituées de molécules orientées de manière très précise : dans les alcools par exemple (6), les groupes hydroxyles OH sont dirigés vers l'intérieur du liquide. Dans le cas des molécules non polaires, comme le tétrachlorure de carbone, il n'y a pas d'orientation. Le benzène non complètement symétrique pourrait adopter une position privilégiée à plat.

Substances tensioactives

Il existe des substances qui abaissent la tension superficielle d'un liquide : elles sont dites TENSIOACTIVES. On les appelle aussi TENSIDES ou SURFACTIFS (7).

Les molécules de ces substances comportent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe.



La partie hydrophobe peut être aliphatique, aromatique ou les deux à la fois, mais elle comporte en général un grand nombre d'atomes de carbone (au moins 10 C).

La nature de la partie hydrophile détermine un classement en quatre groupes :

- a) La classe la plus importante du point de vue de l'utilisation est celle qui en solution présente un ANION, c'est-à-dire une charge négative.

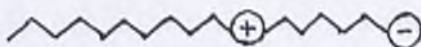


- b) Les surfactifs CATIONIQUES se dissocient dans l'eau en donnant des ions chargés positivement.



Leur utilisation est plus restreinte. Ils servent de germicides, bactériostatiques, assouplissants, antistatiques et certains comme apprêts hydrophobes sur coton.

- c) Les agents tensio-actifs AMPHOTERES peuvent suivant le pH être chargés positivement ou négativement.

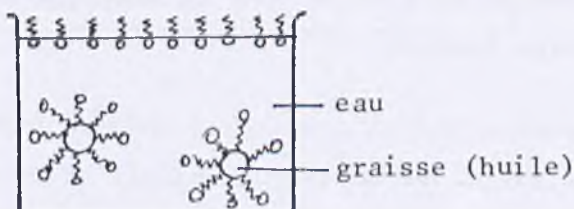


La lécithine du jaune d'oeuf en est un exemple.

- d) Les dérivés NON IONIQUES ne donnent pas d'ions en solution aqueuse. La partie hydrophile est constituée par un grand nombre de groupes hydroxyles ou éthoxyliques.

Ces agents tension-actifs ont tendance à se grouper aux interfaces (liquide-solide, liquide-liquide, liquide-air, ...). Les molécules se placent perpendiculairement à la surface : l'eau attire la partie hydrophile et repousse la partie hydrophobe.

Exemple : suspension de graisses dans une eau savonneuse.



Leur présence aux interfaces abaisse considérablement la tension superficielle. Un bon mouillant en faible concentration, 0,01 %, diminue la tension superficielle de l'eau de plus de la moitié.

Remarquons que certains sels, acides et bases minérales augmentent la tension superficielle de l'eau. Ainsi, une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium présente une augmentation de la tension superficielle de près de 15 % (12).

La diminution de la tension superficielle facilite le mouillage mais défavorise la migration capillaire, ainsi que nous allons le voir ci-après.

d) Pression à l'intérieur d'une goutte (2)

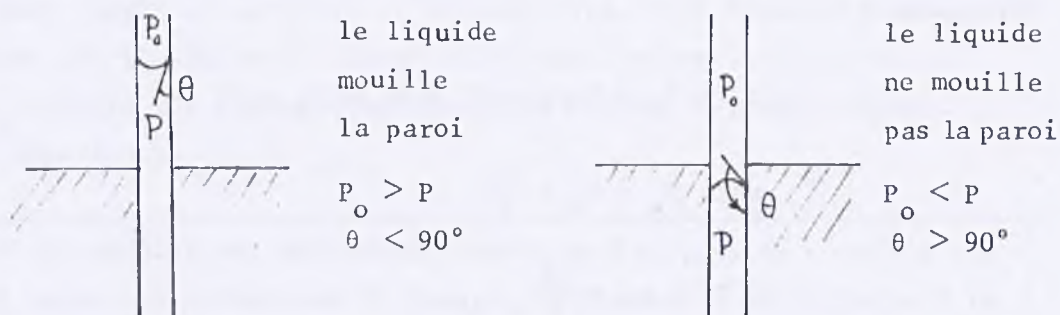


La pression superficielle de la goutte exerce une pression sur le liquide interne due aux interactions des molécules de la surface avec celles du liquide. L'accroissement de pression hydrostatique, quand on passe du côté convexe au côté concave de la surface de séparation de deux fluides, est directement proportionnelle à la tension superficielle A et inversement proportionnelle au rayon r de la goutte :

$$P - P_0 = \frac{2A}{r} \quad \text{Formule de Laplace}$$

Cette pression est supérieure à la pression extérieure P_0 , car elle doit compenser à la fois cette pression extérieure et celle qui résulte de la tension superficielle, sinon la goutte s'effondrerait.

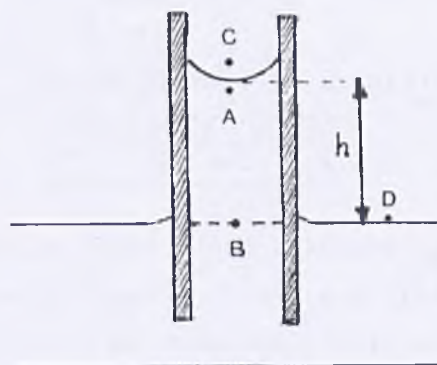
Dans le cas des ménisques que l'on peut très grossièrement comparer à des parties de goutte, on peut démontrer que la pression intérieure est supérieure à la pression extérieure pour un ménisque convexe et l'inverse pour un ménisque concave.



Capillarité

Le phénomène de la capillarité a été constaté pour la première fois par Léonard de Vinci : il a remarqué que l'eau s'élevait dans les tubes de petit diamètre (inférieurs à 1 mm) (8).

Ce phénomène est décrit par la loi de JURIN : "La hauteur à laquelle s'élève un liquide dans un capillaire varie en raison inverse du rayon du tube à l'endroit où s'arrête le liquide et en proportion directe de la tension superficielle."



La pression en C enfonce la surface du ménisque : elle est supérieure à la pression en A.

Considérons un liquide mouillant (ménisque concave) dans un capillaire. La pression en C, P_C est égale à la pression en D, P_D : c'est la pression atmosphérique. En A, la pression du côté convexe du ménisque P est plus faible que la pression extérieure P_C et vaut selon la formule de Laplace :

$$P_A - P_C = \frac{2\Delta}{r} \quad \text{avec } P_A < P_C$$

Au point B situé au même niveau que D, la pression est égale au poids de la colonne de liquide au-dessus de la surface, mais elle est

aussi égale à la pression extérieure P_D (principe de Pascal).

On a donc :

$$P_A - P_B = h q g = P_A - P_D = P_A - P_C$$

$$\text{mais } P_A - P_C = \frac{2A}{r}$$

$$\text{donc } h q g = \frac{2A}{r}$$

Le poids de la colonne de liquide compense la diminution de pression due au ménisque et

$h = \frac{2A}{r q g} \quad \text{Loi de Jurin}$
--

h : hauteur de la migration capillaire

A : tension superficielle

q : densité

r : rayon du capillaire

g : accélération de la pesanteur (981 cm/sec).

Pour de l'eau montant dans un capillaire de 1 mm de rayon :

$$A = 73, \quad R = 0,1, \quad Q = 1, \quad G = 981$$

$$h = \frac{146}{98,1} = 1,47 \text{ cm}$$

Dans les roches, par exemple, l'eau peut monter par capillarité jusqu'à des hauteurs surprenantes (9) :

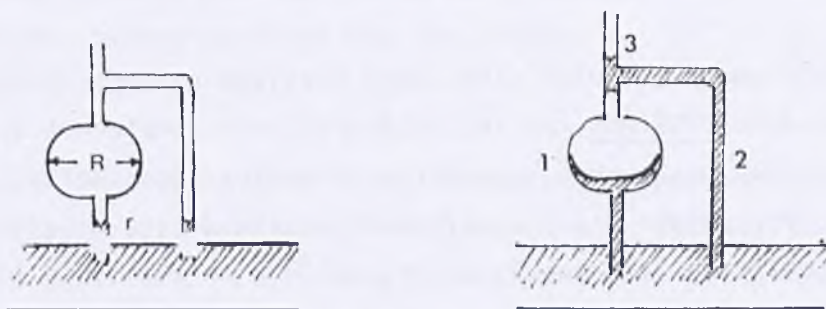
Migration de l'eau par capillarité

Diamètre du capillaire	Hauteur de la migration
0,00005 mm	294 m
0,001 mm	147 m
0,01 mm	1,47 m
0,1 mm	14,7 cm
1 mm	1,47 cm

Il est possible de montrer par des calculs (1) que les capillaires les plus larges se remplissent le plus vite, mais cette vitesse est freinée car ils doivent alimenter les capillaires les plus minces avec lesquels ils communiquent et où la hauteur de migration est plus importante.

Si on utilise des substances tensio-actives, comme c'est le cas dans certaines opérations de fixage, la tension superficielle à la surface du ménisque diminue, ce qui entrave la montée capillaire. De plus, comme les molécules de tensio-actifs se groupent à la surface, il y a aussi ralentissement de l'évaporation.

On se rappelle que c'est le rayon du tube à l'endroit où s'arrête le liquide qui conditionne la hauteur de la migration. Il peut arriver que le pore présente un brusque élargissement (10) :



Quand le rayon R est beaucoup plus grand que celui du capillaire r , tant que le liquide n'aura pas atteint l'élargissement, les deux capillaires 1 et 2 se rempliront à la même allure.

A partir de l'entrée du trou, l'ascension sera fortement freinée en 1. Il arrivera un moment où le liquide en 2 atteindra la jonction 3 et continuera à remplir le capillaire en piégeant une bulle d'air dans la partie élargie. Si, au cours de sa migration dans le capillaire, le solvant rencontre un élargissement, il s'arrête. A l'inverse, dans une craquelure qui se vide, du solvant pourra rester piégé dans des coins.

Notons cependant que quand les trous sont suffisamment petits, un film de solvant finit par recouvrir les parois par évaporation et condensation successives (11). Il y a aussi intervention d'un autre

phénomène : l'ADSORPTION.

e) Adsorption

L'adsorption est le phénomène selon lequel des substances gazeuses, liquides ou solides restent fixées à la surface de certains solides ou liquides sans qu'il y ait formation de composés chimiques définis (13).

C'est un phénomène qui est connu et exploité depuis bien longtemps. Dès l'Antiquité, Aristote rapporte que l'eau de mer perd son goût quand on l'a fait passer au travers d'une couche d'argile.

On appelle ADSORBANT le solide ou le liquide qui retient les substances et ADSORBE, la substance qui est retenue.

Adsorption des gaz et des vapeurs

L'adsorption est un phénomène de surface : la quantité de gaz adsorbé augmente avec la surface de l'adsorbant.

Il semble que l'on doive distinguer deux types d'adsorption : une adsorption dite PHYSIQUE, où les molécules sont simplement accumulées près du solide sans aucune union fixe entre les deux phases. Cela pourrait correspondre à la liquéfaction locale du gaz. La couche ainsi adsorbée peut atteindre une épaisseur de 10^{-6} cm soit 20 à 100 diamètres moléculaires.

Dans l'autre type d'adsorption dite CHIMIQUE, il y aurait des interactions adsorbant-adsorbé et la pellicule n'aurait que l'épaisseur d'une molécule : elle est dite MONOMOLECULAIRE.

Adsorption des liquides par les solides

Il semble que dans le cas des liquides, l'adsorption soit essentiellement chimique et que la couche adsorbée soit monomoléculaire.

L'adsorption des solvants se complique du fait qu'ils contiennent plus ou moins de substances dissoutes qui seront également adsorbées. On a constaté en effet que lorsqu'une solution est mise en contact d'un adsorbant, la concentration de la solution change. L'adsorbabilité des deux constituants peut donc être différente et la composition de la couche adsorbée n'est pas nécessairement la même que celle de la solution.

Progression des solvants dans les corps poreux

L'adsorption joue un rôle certain lors du mouvement des solvants dans un corps poreux. Rose (11) propose le schéma suivant :



----- flux de la vapeur
 ——— flux du liquide

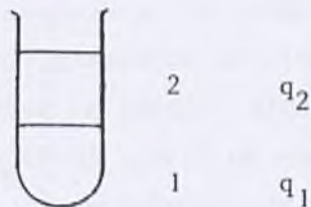
- 1) Il y a d'abord migration de la vapeur et adsorption sur les parois des pores, la couche est monomoléculaire.
- 2) Dès que les parois sont saturées la vapeur passe librement.
- 3) Le liquide commence alors à se condenser dans les étranglements.
- 4) Il adsorbe ensuite sur les parois de la cavité.
- 5) Le liquide commence à fluer sur les parois.
- 6) Il remplit toute la cavité.

Le liquide se déplace sous forme de vapeur des points de tension de vapeur élevée vers des points où elle est plus faible, jusqu'à ce qu'il y ait équilibre. La condensation provoque un réchauffement des zones froides. L'évaporation provoque un refroidissement des surfaces où la tension de vapeur était plus forte.

5. Diffusion

a) Principe

Considérons un tube contenant un liquide ayant une certaine masse volumique q_1 . Ajoutons prudemment dans le tube un autre liquide de masse volumique q_2 , plus grande que q_1 :



Les deux liquides vont se mélanger, même si on ne les agite pas, plus ou moins rapidement. Le même phénomène se passe entre solides de masses volumiques différentes, mais beaucoup plus lentement.

Il y a déplacement d'atomes ou de molécules dans un matériaux donné : c'est la DIFFUSION (13, 14).

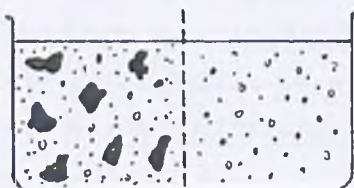
La vitesse de diffusion dépend de la taille des particules migrantes. Dans une SOLUTION, le soluté et le solvant se trouvent divisés jusqu'à l'échelle moléculaire (10^{-3} μm). Quand la taille des particules atteint l'échelle colloïdale : de 10^{-3} μm à 0,2 μm , on a une DISPERSION COLLOIDALE. La dispersion de ces grosses particules est beaucoup plus lente que celle des molécules ou ions en solution vraie. Exemples : 1 = solution de sulfate de cuivre, 2 = eau.

1 = sol. de bleu de Prusse (obtenu en mélangeant des solutions très diluées de ferrocyanure de potassium et d'un sel ferrique), 2 = eau.

Le sel de cuivre forme une solution homogène après un jour ou deux ; le bleu de Prusse nécessite plus d'une semaine pour se mélanger.

b) Dialyse

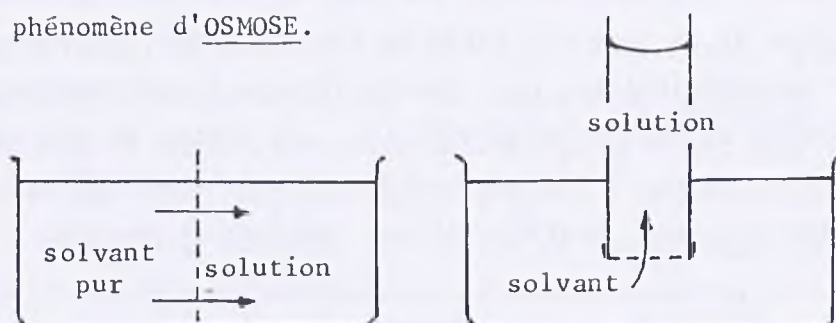
Quand la diffusion se fait au travers des trous d'une membrane, seules les particules suffisamment petites passent, les plus grosses sont bloquées : il y a DIALYSE.



Lors du nettoyage d'un tableau contenant des couches de peinture à l'huile d'un certain âge, la diffusion et la dialyse entraîneront l'élimination par les solvants des petites molécules, glycérol, acides gras de faible poids moléculaire, etc. formés au cours du vieillissement et qui assuraient la souplesse du film. Après action des solvants, la peinture deviendra donc plus cassante.

c) Osmose

Si des solutions de concentration différente sont séparées par une membrane en deux compartiments, on constate que le solvant migre d'un compartiment à l'autre de manière à égaliser les concentrations : c'est le phénomène d'OSMOSE.

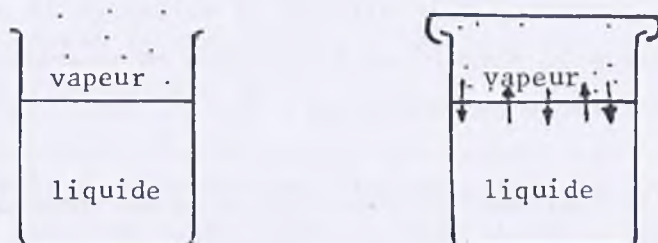


L'osmose peut donc provoquer également des mouvements de solvants. Ainsi dans le schéma B, le solvant monte au travers de la membrane dans le tube contenant la solution. La hauteur de la colonne dans le tube mesure la PRESSION OSMOTIQUE.

Dans les peintures, il semble bien que le phénomène d'osmose soit le principal responsable de la formation des cloques par transfert d'eau (15).

II. EVAPORATION

La vitesse d'évaporation d'un solvant est une des questions les plus fréquentes et aussi les plus embarrassantes que le restaurateur pose au chimiste. En effet, cette vitesse d'évaporation dépend d'un grand nombre de facteurs souvent contradictoires.

1. Pression ou tension de vapeur saturante

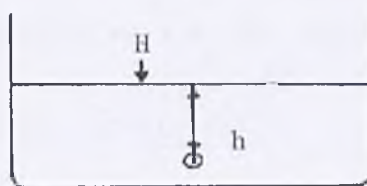
Un liquide placé dans un récipient ouvert ou répandu sur une surface s'évapore progressivement jusqu'à ce que toutes les molécules à l'état liquide soient passées à l'état vapeur.

Si on ferme hermétiquement le récipient, il s'établit un équilibre entre le liquide et sa vapeur. Après un certain temps, la vapeur atteint une pression caractéristique, pour chaque liquide à une température donnée : c'est la **PRESSION DE VAPEUR SATURANTE** (16). Le nombre de molécules qui passent de l'état vapeur à l'état liquide et inversement s'équilibrent pour maintenir cette pression constante (à une température donnée).

Plus la pression de vapeur saturante est élevée, plus il y a de molécules à l'état vapeur en flacon fermé. En flacon ouvert, le liquide s'évaporerait donc d'autant plus vite.

2. Ebullition

La tension de vapeur augmente avec la température. Ainsi, la température d'ébullition d'un liquide correspond à une valeur de la tension de vapeur qui est égale à la pression extérieure au-dessus de ce liquide, quelle que soit la valeur de cette pression. L'ébullition est en effet une forme particulière d'évaporation qui se produit au sein d'un liquide.



Considérons une bulle d'air à la profondeur h dans le liquide. Cette bulle existe, car la pression qui règne à l'intérieur compense la pression extérieure dont la partie la plus importante est constituée par la pression atmosphérique H . Quand on chauffe, la pression à l'intérieur de la bulle augmente. Au moment où elle atteint la valeur de la pression atmosphérique, elle remonte à la surface où elle crève en abandonnant assez d'air pour qu'il se reforme d'autres bulles : c'est l'ébullition.

Pour un corps pur, la température d'ébullition reste constante pendant toute la durée de l'ébullition, pour autant évidemment que la pression extérieure ne varie pas. Dans un mélange de solvants, au contraire, la température pour laquelle la pression de vapeur atteint la valeur de la

pression extérieure va dépendre de la composition du mélange. Normalement, c'est le composé le plus volatil qui s'évapore le plus vite et le liquide s'enrichit en composé le moins volatil. La température d'ébullition augmente alors progressivement.

Dans un mélange, il peut arriver que suite à de fortes interactions intermoléculaires, il se forme ce que l'on appelle un AZEOTROPE. C'est un mélange qui bout à température constante et qu'il n'est donc plus possible de séparer par distillation. Il correspond à des proportions bien déterminées de chacun des solvants. Certains de ces mélanges peuvent être utilement utilisés en conservation, notamment quand on a besoin d'un solvant qui contient de l'eau mais dont on désire qu'il soit plus volatil que l'eau. On choisit de préférence ceux qui présentent un point d'ébullition plus bas que le solvant le plus volatil.

Azéotropes

Constituants	T° éb. °C	T° éb. Aéotropes	Composition en %
acide acétique	118,1	76,6	3
eau	100,0		97
acétone	56,5	56,08	88,5
eau	100,0		11,5
éthanol	78,5	76,7	68,0
toluène	110,6		32,0
méthyléthylcétone	79,6	73,4	88,0
eau	100,0		12,0
isopropanol	82,3	76,3	38,2
toluène	110,6		48,7
eau	100,0		13,1

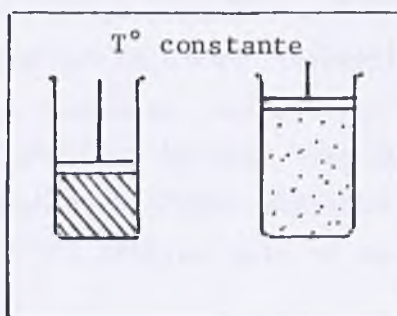
La température d'ébullition a été une des premières caractéristiques utilisées pour classer les solvants. On distinguait généralement les solvants à bas point d'ébullition (moins de 100°C), ceux à point d'ébullition moyen (entre 100°C et 150°C) et les solvants à haut point d'ébullition (plus de 150°C).

Pourtant, de même que pour les pressions de vapeur,
ON NE PEUT PAS LIER DIRECTEMENT LA TEMPERATURE D'EBULLITION A LA
VITESSE D'EVAPORATION.

Un exemple caractéristique est celui du propanol qui bout à 97°C : il s'évapore pourtant deux fois moins vite que l'acétate de propyle qui bout, lui, à 101°C .

D'autres facteurs interviennent en effet et perturbent cette relation directe.

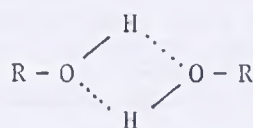
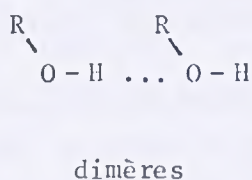
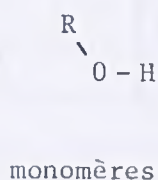
3. Chaleur latente d'évaporation (17)

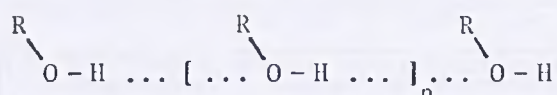


Considérons un thermostat, c'est-à-dire une enceinte maintenue à une température constante choisie. Plaçons-y un récipient contenant un liquide sous un piston bien hermétique. Soulevons très lentement le piston : le liquide passe progressivement à l'état vapeur et à un moment donné il ne reste plus une goutte de liquide. Tout au long de cette évaporation, le thermostat a dû fournir de la chaleur pour maintenir la température constante, car l'évaporation entraîne un refroidissement.

La quantité totale de chaleur fournie pour que 1 g de liquide soit passé complètement à l'état vapeur à température constante est appelée la CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION de ce liquide. Elle varie selon la pression atmosphérique.

On constate que les valeurs les plus élevées de la chaleur de vaporisation sont présentées par l'eau et par les alcools. Ceci s'explique par les très fortes interactions intermoléculaires qui règnent à l'état liquide entre les molécules de ces composés, et en particulier aux associations par liens d'hydrogène (cf. p. 56). Les alcools forment en effet des agrégats de différents types (18).





polymères

Dans la phase vapeur, il n'y a que du monomère, sauf à des pressions très élevées. Il faut donc fournir au liquide suffisamment d'énergie (chaleur) pour briser les polymères en monomères susceptibles de passer à l'état vapeur. Il en résulte une valeur élevée de la chaleur latente de vaporisation.

La consommation de chaleur lors de l'évaporation d'un liquide fait que dans certains cas on atteint la température de condensation de l'eau et l'humidité contenue dans l'air ambiant aux environs immédiats de la surface d'évaporation se condense. Ce phénomène peut être gênant si la surface contient des substances sensibles à l'eau, telles des résines terpéniques naturelles. On observe alors des matités, des blanchiments et autres défauts optiques (19). C'est souvent le cas quand on utilise des solvants qui s'évaporent très rapidement, comme l'isooctane ou l'éther.

Le tableau ci-après résume les valeurs des trois paramètres : pression de vapeur, température d'ébullition et chaleur latente de vaporisation pour quelques solvants courants. Ils influencent tous trois la volatilité d'un solvant, de sorte qu'il est difficile de faire des prévisions.

Pour avoir des chances d'être "volatil", le solvant doit présenter à la fois une pression de vapeur saturante élevée, un bas point d'ébullition et une faible chaleur latente de vaporisation.

Ces conditions sont réunies notamment pour l'éther, le dichlorométhane, le sulfure de carbone, etc.

Paramètres influançant la "volatilité" d'un solvant

Solvants	Pression de vapeur en mm Hg à 20°C	Température d'ébullition à 760 mm Hg	Chaleur latente de vaporisation en cal.
eau	17,5	100	540
éther	440	34,6	86
dichlorométhane	440	41	78,7
sulfure de carbone	360	46	82
formiate d'éthyle	200	54	97
acétone	178	56,2	125
chloroforme	160	61,3	59
méthanol	100	65	262,8
benzène	74	80	94
acétate d'éthyle	73	77	87
éthanol	40	78	204,3
heptane	40	98,2	76
isooctane	40 à 38	99,3	-
toluène	37	110,6	83
isopropanol	33	82,4	159
paraxylène	10	138	81
diacétone alcool	1	168	111
éthylèneglycol	0,06	197	191
glycérol	0,0025	210	

4. La conductibilité thermique

La chaleur se transmet d'un corps chaud à un corps froid ou d'une zone plus chaude à une zone plus froide d'un même corps. Cela se fait plus ou moins rapidement selon que ce ou ces corps sont plus ou moins CONDUCTEURS de la chaleur. Certaines substances comme les métaux sont très conducteurs, d'autres comme le bois, le verre, ... le sont moins et peuvent servir d'ISOLANTS thermiques.

Coefficients de conductibilité thermique à 20°C (20)

air	0,0000014
cire	0,00009
lin	0,0002
bois	0,0003
papier	0,0003
chaux	0,002
gypse	0,003
acétone	0,0004
éthanol	0,0004
toluène	0,00038
isopropanol	0,000336
éther	0,000328
dichlorométhane	0,000291
chloroforme	0,000246

L'évaporation d'un solvant exigeant un apport de chaleur, il l'empruntera d'autant plus facilement au milieu environnant que ce dernier est conducteur de la chaleur.

Il faut néanmoins tenir compte de ce que si l'évaporation se fait trop brusquement, cela provoquera un fort refroidissement qui peut freiner la suite du processus.

Tous les solvants ont une conductibilité thermique supérieure à celle de l'air. En remplissant les fissures et les pores lors d'un nettoyage, ils améliorent donc momentanément la conductibilité thermique du corps poreux.

5. Description de l'évaporation

Le séchage des couches de peinture par départ de solvant a fait l'objet de nombreuses recherches dont C.M. Hansen est l'un des pionniers (20, 21, 22, 23). Une revue étayée a été publiée récemment par Newman et Nunn (24).

Hansen a montré que le séchage d'un film de peinture peut se diviser en deux phases :

La première phase (I) est contrôlée par la résistance de la surface au passage du solvant vers l'air : la surface est encore mouillée par le solvant et il faut tenir compte de facteurs tels que la chaleur latente d'évaporation du solvant, sa tension de vapeur, le coefficient de diffusion du solvant dans l'air, le mouvement de l'air à la surface, etc.

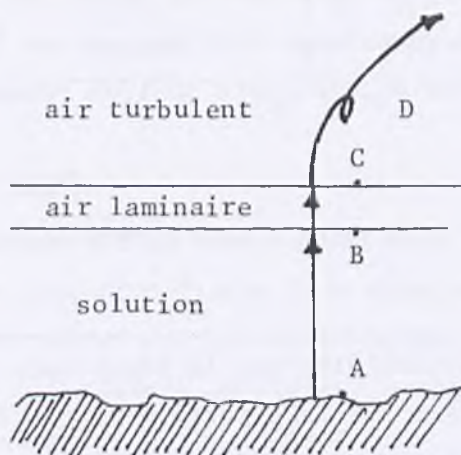
La seconde phase (II) consiste essentiellement dans la résistance des couches internes du film à lâcher le solvant. Cette étape serait contrôlée surtout par le coefficient de diffusion du solvant dans le polymère. C'est l'étape de RETENTION du solvant. Elle peut durer plusieurs années.

Dans certains cas, la première phase présente une importante prépondérante. C'est ce que propose Sletmoe (25) pour le séchage de films

de résines alkydes et éthyl-cellulose contenant des solvants qui ne forment pas de liens hydrogène (hydrocarbures saturés, aromatiques et chlorés). Le passage de la surface semble l'étape la plus lente. C'est elle qui impose la vitesse-limite de l'ensemble : elle est dite DETERMINANTE. Une des explications à retenir serait que le refroidissement à la surface consécutif à la consommation de la chaleur latente de vaporisation réduirait à la fois la pression de vapeur du solvant et le coefficient de diffusion.

L'auteur décrit de la façon suivante l'évaporation d'un solvant à partir d'une solution :

- 1) diffusion à travers la masse liquide de A en B,
- 2) passage de la surface liquide B,
- 3) diffusion à travers la masse d'air laminaire stagnant à la surface du liquide de B en C,
- 4) évacuation dans la région d'air turbulent D.



Dauchot et De Witte (26) ont étudié le séchage du vernis Paraloid B72 que nous utilisons pour le vernissage des peintures à l'IRPA. Des solutions dans le toluène et dans le xylène à 10 % ont été respectivement considérées. Les échantillons étaient déposés respectivement sur une coupelle métallique et sur un échantillon de peinture. En suivant l'évaporation par traceurs radioactifs, ils ont constaté que le toluène pur s'évapore plus vite que le p-xylène pur et que le solvant s'évapore moins vite sur la coupelle que sur l'échantillon de peinture.

Les auteurs expliquent ce phénomène en remarquant que le vernis, suivant les irrégularités de la peinture, est mince par endroits, ce qui peut favoriser l'évaporation du solvant. On pourrait également avancer l'explication de Sletmoe concernant le refroidissement local qui dans ce cas-ci est sans doute plus sensible sur la coupelle métallique très conductrice.

que sur la couche de peinture.

Par ailleurs, après la formation du film, le toluène s'évapore moins vite que le p-xylène. Une explication proposée par les auteurs serait qu'il y a sans doute plus d'interactions du type polaire entre le toluène et le Paraloid car le p-xylène, quant à lui, présente un moment dipolaire nul.

Yaseen et Ashton (27) montrent que durant la phase II de diffusion du solvant dans la couche solide, l'élimination du solvant est directement proportionnelle à la différence de tension de vapeur du solvant au travers du film et inversement proportionnelle à l'épaisseur du film. Comme il n'y a pratiquement pas de solvant dans l'atmosphère après la phase I, la diffusion va continuer jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de solvant dans le film. Néanmoins la sortie des pour-cents restants est très lente, d'une part quand il s'agit d'un film en formation, parce que la résistance à la diffusion augmente ; d'autre part (ce qui est aussi vrai pour un film déjà sec), parce que la différence de pression de vapeur au travers du film est très faible. Il n'est pas rare de trouver encore des solvants dans des films de peinture qui ont été exposés au-dehors pendant plus de deux ans.

L'évaporation de solvants après application sur un corps poreux comme lors du nettoyage d'un tableau peut aussi être divisé en deux étapes : la première étape, rapide, où l'évaporation du solvant resté en surface prédomine, la deuxième, plus lente, où le solvant qui a pénétré dans le substrat ressort peu à peu.

Anciennement, on déterminait la vitesse d'évaporation en déposant 0,5 ml de solvant sur un papier filtre et en mesurant le temps d'évaporation à l'abri des courants d'air. L'éther diéthylique était pris comme référence, son temps d'évaporation étant posé égal à un. Aux Etats-Unis, on a longtemps utilisé une méthode mesurant le temps d'évaporation de 5 ml de solvant contenus dans un creuset en porcelaine d'environ 4 cm de diamètre, avec l'acétate de butyle comme standard (28). Ces différentes méthodes donnent des résultats non comparables, ce qui les rend très aléatoires. En fait, ces vitesses d'évaporation correspondent assez bien à la phase I mais ne tiennent pas compte de la phase II. Elles ne sont pas utilisables ni pour des mélanges de solvants, ni pour prévoir l'évaporation après imprégnation d'un corps poreux.

M. Dauchot a étudié à l'aide de traceurs radioactifs l'évaporation de solvants utilisés sur une peinture (29). Pendant les trois ou quatre premières minutes, c'est la couche restée en surface qui s'évapore. Elle se comporte comme le solvant isolé. Plus tard, on observe un freinage de l'évaporation qui peut s'expliquer par la pénétration dans les pores. Selon l'allure du phénomène, on peut déduire dans quelle mesure un solvant est pénétrant. M. Dauchot classe par ordre croissant de pénétration successivement l'isopropanol, l'éthanol, le méthanol et l'acétone. Notons que cet ordre correspond à des valeurs croissantes de la tension superficielle (cf. p. 15) et à des valeurs décroissantes de la viscosité (cf. p. 12). Ces deux paramètres pourront utilement contribuer à prévoir le pouvoir de pénétration ainsi que nous le détaillerons plus loin.

Les mesures montrent en outre que la quantité de solvant retenu est très différente selon qu'on l'applique à la goutte ou au tampon, dans le cas de l'éthanol et l'isopropanol, mais non dans le cas du méthanol et de l'acétone. L'auteur interprète ce phénomène de la manière suivante : pour les solvants peu diffusants, il y a une grande différence car le tampon fait pénétrer une quantité de solvant qui à la goutte ne pénètre pas, ce qui n'est pas le cas pour les solvants très pénétrants qui diffusent vite dans le substrat.

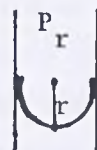
Schoeller étudie des phénomènes très analogues accompagnant l'évaporation de l'eau dans les sols (30). Il considère successivement l'évaporation à partir d'une nappe d'eau, l'évaporation par un sol saturé d'eau et finalement l'évaporation par un sol non saturé d'eau. Ces trois étapes peuvent être comparées à ce qui se passe au cours du nettoyage d'un corps poreux à l'aide de solvants.

Pour l'évaporation de l'eau sur le sol, il faut tenir compte du déficit de saturation de l'air en eau, de la pression barométrique, de l'agitation de l'air, des dimensions (étendue et profondeur) de la couche liquide, de la couleur du sol.

Un sol complètement imbibé d'eau s'évapore autant qu'une surface d'eau et même quelquefois davantage. L'eau qui s'évapore ainsi peut être renouvelée par montée capillaire, surtout quand les capillaires affleurent en grand nombre, mais ce réapprovisionnement est très lent, et d'autant plus lent que le sol est composé d'éléments plus grossiers.

Un sol non saturé d'eau : l'eau libre ou l'eau capillaire est descendue en dessous de la surface du sol. Le mouvement de l'eau sous forme de vapeur se fera si l'air n'est pas saturé en vapeur d'eau, des régions de forte tension de vapeur vers les régions à plus faible tension de vapeur. Pour l'eau capillaire, le passage de l'eau liquide en eau vapeur dépend de la taille des capillaires. Plus les capillaires sont étroits, plus petit est le rayon de courbure et donc plus faible est la tension de vapeur, selon la formule de Lord Kelvin :

$$P_r = P_\infty - \frac{2HT}{r} \quad \text{pour un ménisque concave}$$



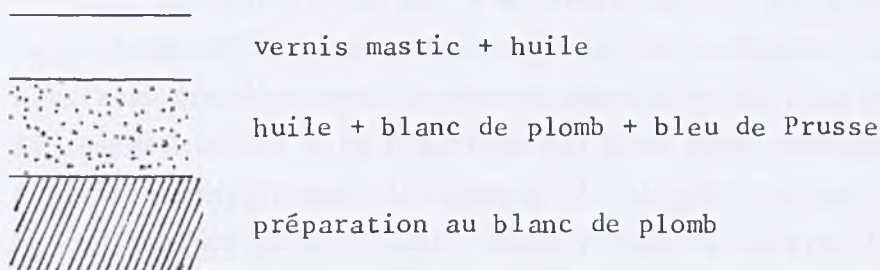
où P_r est la tension de vapeur saturante au-dessus d'une surface sphérique de rayon r , P_∞ la tension de vapeur au-dessus d'une surface plane de rayon ∞ , T la tension superficielle et H une constante dépendant de la densité du liquide. L'évaporation se fera donc d'autant plus lentement que les capillaires sont plus étroits.

L'eau ainsi évaporée à la surface des ménisques doit se diffuser vers la surface du sol. Cette diffusion sera d'autant plus aisée que les canaux sont courts et largement ouverts. Quoiqu'il en soit, cette diffusion est extrêmement lente : une couche de 70 cm de sable, avec des grains de 2 mm de diamètre évapore environ 6 litres par m^2 et par an, soit une épaisseur de 6 mm d'eau.

6. Mesure de l'évaporation et de la rétention des solvants dans les peintures

L'étude de l'évaporation et de la rétention des solvants dans les couches picturales a été abordée par Jones (31) et Dauchot (29) à l'aide de molécules marquées.

Nous avons opté pour une méthode gravimétrique à l'aide d'une thermobalance, vu la difficulté de se procurer les traceurs correspondant à toute la gamme des solvants utilisés en conservation. La précision des mesures en valeur absolue est sans doute moindre, mais la méthode permet une bonne évaluation relative. Les essais ont été effectués en déposant une quantité connue de solvant sur un fragment de peinture de surface standard. Il s'agit d'une peinture décorative dénuée de valeur artistique, mais bien datée : 1896. Le ciel offre une vaste surface bleue relativement uniforme dont la structure picturale est la suivante :



Les données, quantité et temps de rétention, reprises dans les graphiques, doivent être interprétées en comparant les solvants les uns aux autres. Elles donnent des valeurs essentiellement relatives qui ne sont pas nécessairement identiques en valeur absolue pour d'autres conditions expérimentales. La majorité des solvants présentent une évaporation en deux phases : une phase rapide suivie d'une phase lente où les derniers pour-cents s'évaporent petit-à-petit.

Certains solvants s'évaporent totalement et rapidement sans que nous ayons pu mesurer un quelconque ralentissement (exemple : éther, éthylique, diisopropyléther, tétrachlorure de carbone, isooctane, méthylcyclohexane, benzène).

A l'autre extrême, il existe des solvants dont l'évaporation est très lente dès le début (exemple : éthylèneglycol, formamide, acide acétique, acide formique, butylamine).

Il est clair que la constatation visuelle de l'évaporation d'un solvant est souvent trompeuse et qu'une partie non négligeable peut rester parfois très longtemps emprisonnée dans le corps poreux. Comme pour les icebergs, on ne voit qu'une fraction de la réalité.

Les mesures par la thermobalance (3) indiquent que la quantité de solvant encore présente en début de phase II est généralement faible, quelques pour-cents. Néanmoins, il existe une série de solvants où cette quantité est nettement plus élevée. Dans ce cas, le danger est d'autant plus grand que la phase II est plus lente. Les solvants les plus nuisibles à cet égard sont les glycols, la térébenthine, la butylamine, la formamide. Ils sont susceptibles de ramollir dangereusement des liants, vernis ou glacis sensibles, par exemple des résines naturelles ou des huiles insuffisamment polymérisées et oxydées (peintures des XIXème et XXème siècles).

Les courbes d'évaporation permettent de distinguer diverses catégories de solvants. Nous proposons de les grouper en quatre séries :

SOLVANTS A RETENTION TRES FORTE : l'évaporation est très lente dès le début, de sorte qu'on ne distingue guère qu'une phase II sans phase I. Après 24 h, il reste encore plus de 10 % de la quantité appliquée.

Exemple : éthylèneglycol, formamide, acide acétique, acide formique, butylamine, térébenthine, cyclohexanol, diméthylsulfoxyde, malonate d'éthyle, méthylpyrrolidone,...

SOLVANTS A RETENTION FORTE : la phase I est lente, elle dure près d'un demi-jour (environ 12 h). La phase II débute quand il reste encore entre 3 à 10 % de solvant dans la peinture.

Exemple : diacétonealcool, alcool amylique, diméthylformamide, tétrahydrofurane, tertiobutylamine, ...

SOLVANTS A RETENTION MOYENNE : la phase I dure entre 30 minutes et 4 heures, la phase II commence avec 2 à 3 % de la quantité initiale de solvant.

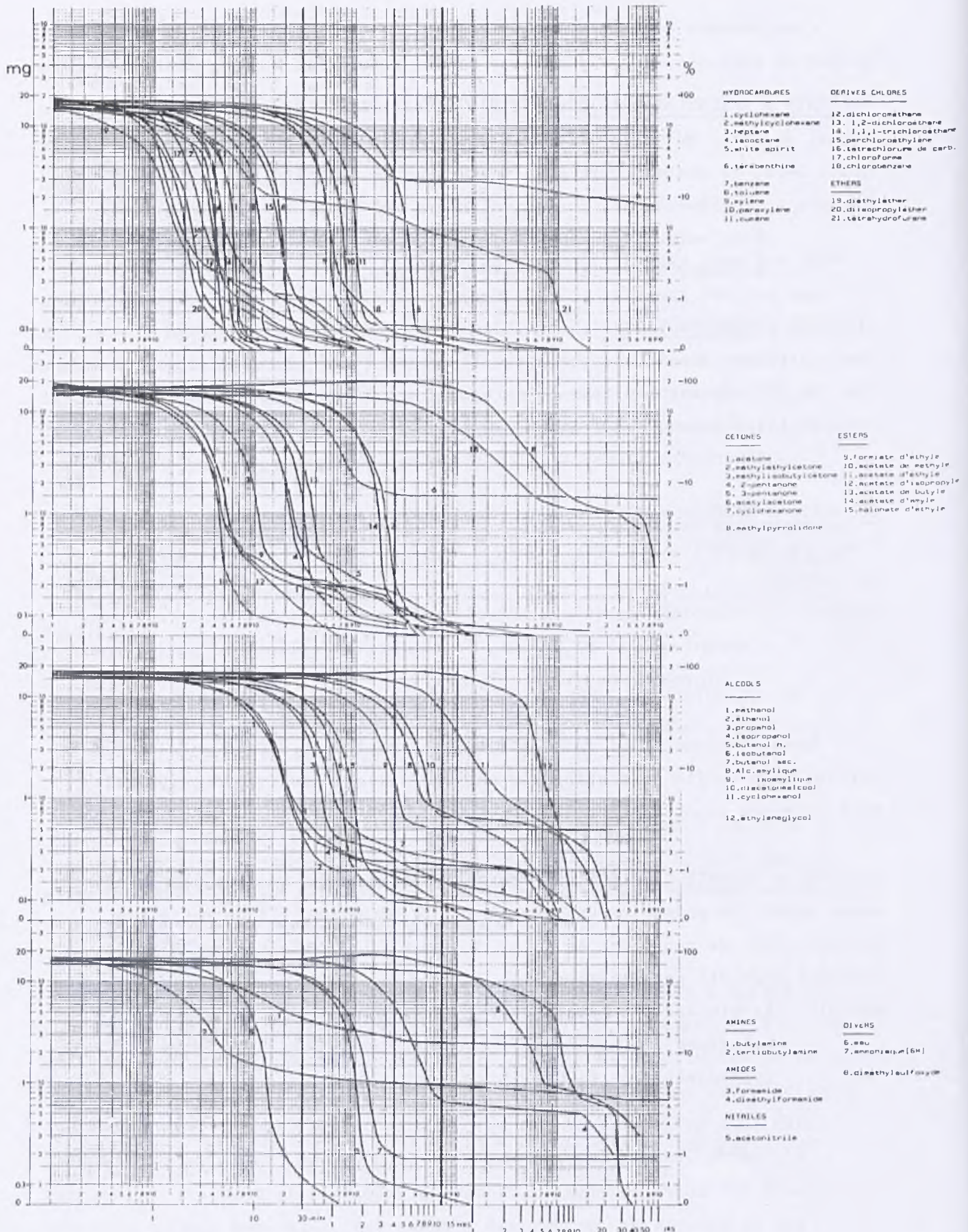
Exemple : les alcools jusqu'à l'alcool butylique (4 atomes de C) compris, l'ammoniaque (6 M), l'eau, le cumène, le xylène, le paraxylène, le chlorobenzène, ...

Nous classons aussi dans cette série la plupart des cétones et des esters, bien qu'ils se distinguent par une phase I plus rapide, généralement terminée avant 30 minutes.

SOLVANTS A RETENTION FAIBLE : la phase I est terminée endéans les 30 minutes après l'application du solvant sur la peinture. Il ne reste que des fractions de pour-cent en début de phase II. Parfois même, cette dernière n'existe pratiquement pas.

Exemple : la plupart des hydrocarbures saturés, la plupart des dérivés halogènes, le benzène, le toluène, les éthers éthyliques et isopropyliques, le CS₂, l'acétonitrile, ...

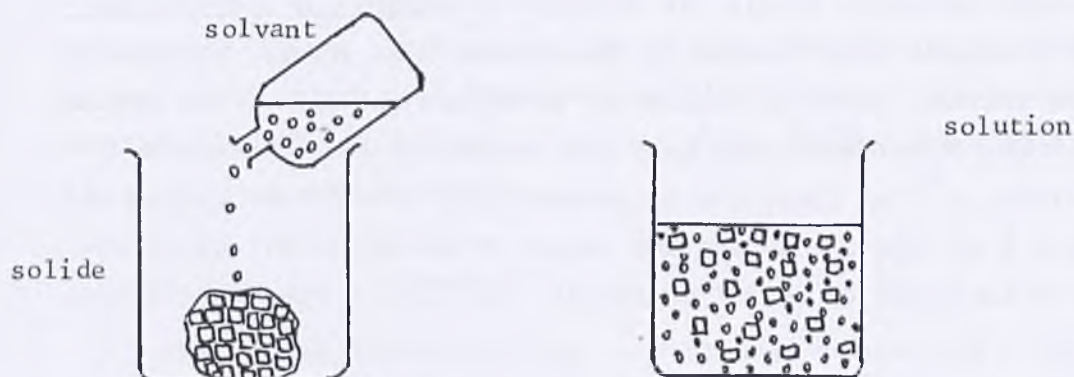
Evaporation des solvants et rétention dans les peintures



III. DISSOLUTION

1. Introduction et définitions

Un solide en SOLUTION dans un liquide s'y trouve dispersé jusqu'à l'échelle des molécules ($\pm 10 \text{ \AA}$). Autrement dit, les molécules de solvant ont dû s'introduire entre les molécules du solide et les écarter les unes des autres pour s'y placer elles-mêmes.



Certaines substances ne se laissent pas disperser aussi finement. Soumises à un bon solvant, elles forment de gros agrégats ou MICELLES dont la taille varie entre 0.001μ et 0.2μ : ce sont les DISPERSIONS COLLOÏDALES. La plupart des molécules de grande taille adoptent ce comportement.

Selon les interactions en présence, les dispersions colloïdales peuvent se présenter sous trois formes :

- 1) Le GEL, amorphe (répartition désordonnée) ou cristallin (arrangement régulier). Les micelles colloïdaux très proches les uns des autres interagissent fortement. Beaucoup de substances filmogènes se figent sous cette forme en séchant.
- 2) Le COACERVAT, les particules colloïdales peuvent, un peu comme dans l'état liquide, glisser les unes sur les autres, mais leurs interactions non négligeables contrecarrent la tendance à l'expansion (exemple : le blanc d'oeuf).
- 3) Le SOL, les particules colloïdales qui forment la phase dispersée sont indépendantes les unes des autres et réparties statistiquement dans le solvant ou phase dispersante (32).

Quand on essaie de dissoudre une substance filmogène vieillie, par exemple un vieux vernis ou un surpeint, il est rare que l'on obtienne une vraie solution, ou même un sol. La plupart du temps, le solvant parvient seulement à gonfler le solide jusqu'à un état plus ou moins proche du coacervat (33). Cet état relativement fluide permet néanmoins l'élimination mécanique de la couche à l'aide d'un tampon d'ouate ou d'un scalpel.

2. Données thermodynamiques (34)

La thermodynamique étudie les échanges d'énergie qui ont lieu au cours d'un phénomène (par exemple la dissolution d'un vernis, la vaporisation d'un solvant) entre un SYSTEME et le milieu extérieur. Ce système est une portion de matière, pour nous par exemple ce sera l'ensemble solvant-soluté que l'on isole par la pensée. Par convention, on compte positivement l'énergie que le système reçoit du milieu extérieur et négativement celle qu'il donne à l'extérieur.

L'étude de ces échanges permet de prévoir si un phénomène a des chances de se produire. Nous tenterons quant à nous de préciser quelles sont les conditions favorables pour qu'un solvant dissolve un soluté.

La thermodynamique classique s'appuie sur deux principes qui n'ont jamais été démontrés. Ils résultent de nombreuses constatations expérimentales.

a) Premier principe : CONSERVATION DE L'ENERGIE

La quantité totale d'énergie d'un système est constante, quelle que soient les transformations de cette énergie à l'intérieur du système.

L'énergie peut en effet se présenter sous plusieurs formes : mécanique, chimique, thermique, électrique, etc.

Exemples : Dans une pile électrique, l'énergie chimique est transformée en énergie électrique. Dans une machine à vapeur, l'énergie thermique est transformée en énergie mécanique (locomotive). Dans les turbines d'un barrage, l'énergie mécanique est transformée en énergie électrique, etc.

Mais ces transformations ne se font pas intégralement d'une forme à l'autre. Quand on brûle du charbon pour produire de la chaleur (énergie calorifique) que l'on utilise ensuite en énergie mécanique, cette énergie

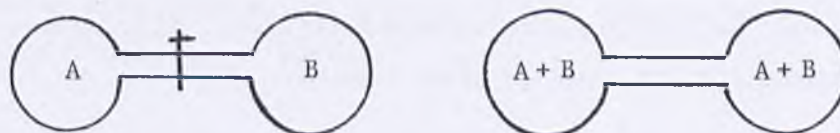
mécanique ne représente qu'une faible partie de l'énergie donnée par le charbon. Le reste n'a pas disparu, mais au cours des différentes transformations qui ont mené de l'énergie calorifique à l'énergie mécanique, il s'est formé de l'énergie thermique à basse température moins apte à fournir du travail et qui s'est dissipée dans le milieu ambiant sans utilité : on dit que l'énergie a tendance à se DEGRADER. Le premier principe peut donc être énoncé de la manière suivante : dans un système isolé qui subit des transformations, l'énergie se conserve mais se dégrade.

La somme de toutes les énergies (mécaniques, thermiques, chimiques, ...) qu'un système donné peut échanger avec l'extérieur s'appelle son ENERGIE INTERNE. On ne peut l'évaluer d'une manière absolue, seules ses variations sont mesurables.

b) Deuxième principe : ENTROPIE

La plupart des transformations se font dans un sens privilégié : par exemple, quand on touche une barre métallique chaude avec une barre froide, la chaleur passe du corps chaud au corps froid. Le corps froid ne devient jamais plus froid.

Ce sens privilégié correspond à une augmentation du DESORDRE. On a en effet constaté que quand un système peut évoluer spontanément de différentes façons, c'est celle qui provoque l'augmentation maximum de désordre qui se produit.



Deux gaz séparés se mélangent quand on ouvre le robinet. La transformation est irréversible. Elle s'arrête quand le désordre est maximum. On traduit cette notion par une grandeur thermodynamique appelée ENTROPIE : S . La variation de l'entropie traduit la variation du désordre.

Quand un solvant dissout un soluté, les molécules de solvant sont écartées l'une de l'autre et il en est de même pour les molécules de soluté. Il faut vaincre l'énergie de cohésion qui existait entre ces molécules et les remplacer par de nouvelles interactions mixtes solvant-soluté.

Cette opération de mélange nécessite une certaine énergie que l'on appelle CHALEUR DE MELANGE (ENTHALPIE).

On définit une nouvelle grandeur thermodynamique, l'ENERGIE LIBRE, qui dépend à la fois de la chaleur de mélange et de l'entropie et dont le comportement indique s'il y aura ou non dissolution.

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

ΔF est la variation de l'énergie libre de dissolution

ΔH est la variation de la chaleur de mélange

ΔS est la variation de l'entropie, donc du désordre

T est la température absolue.

Hildebrand pose le principe que la variation de l'énergie libre de dissolution d'un polymère dans un solvant doit être négative pour qu'il y ait dissolution. Autrement dit, il faut que la dissolution entraîne une diminution de l'énergie libre.

Pour simplifier, on peut considérer que les polymères présents dans les peintures (vernis, liants) sont à l'état amorphe (non cristallin) et que leur dissolution peut être considérée comme un simple mélange (35).

Dans le solvant liquide, l'état de désordre (S) est relativement grand car les molécules peuvent glisser les unes sur les autres, bien qu'elles restent prisonnières de la masse liquide. Elles peuvent aussi quitter la phase liquide pour la phase vapeur.

Les grosses molécules de polymères, par contre, sont beaucoup moins mobiles à cause de leur taille et de leur forme.

Quand on mélange les petites molécules de solvant avec ces grosses molécules, ces dernières acceptent une augmentation de l'entropie. En effet, elles deviennent plus libres de bouger (selon la viscosité) et de plus elles peuvent se disposer autrement (entropie de configuration) car la nouvelle liberté de rotation autour des liens C-C permet à la molécule d'adopter différentes formes.

Il en résulte que la dissolution entraîne une grande variation de l'entropie et le facteur $-T \Delta S$ tend à rendre négative la variation de l'énergie libre.

Il faut encore déterminer H qui mesure la chaleur de mélange. Hildebrand suppose que l'énergie nécessaire pour que les molécules de soluté soient séparées l'une de l'autre par les molécules de solvant peut être mesurée par la chaleur de vaporisation, car il y a aussi séparation des molécules au cours de la vaporisation.

Si l'énergie nécessaire pour séparer les molécules A l'une de l'autre est très différente de celle qui est nécessaire pour les molécules B, chaque espèce de molécule préférera ses semblables et ne se mélangera pas aux autres (36).

Par contre, si les énergies sont du même ordre de grandeur, les A toléreront les B à proximité et vice-versa. Dans ce cas, ΔH est petit et ΔF est rendu négatif par le terme $-T \Delta S$.

c) Paramètre de solubilité δ

Hildebrand propose donc un PARAMETRE DE SOLUBILITE S qui serait égal à la racine carrée de l'énergie nécessaire pour séparer les molécules d'une espèce donnée (en cal/ml) (37, 41).

Selon cette théorie, plus les paramètres de solubilité de deux substances sont semblables, plus il y a de chances qu'elles soient miscibles l'une dans l'autre.

Stolow (31) a utilisé cette notion dans le cas de l'huile de lin âgée. Il étudie le gonflement d'une couche picturale à l'huile et au blanc de plomb (épaisseur 200 μ - vieillissement 27 semaines à 32°C) dans différents solvants. Les solvants qui provoquent le maximum de gonflement sont ceux dont les énergies de cohésion et donc le paramètre de solubilité sont les plus semblables à ceux de l'huile.

d) Triangle de solubilité

Partant de ces données, une série d'auteurs, parmi lesquels Crowley, Teague et Lowe (38), Hansen (39) et Teas (40) ont tenté d'ajuster ce paramètre de solubilité aux données de l'expérience pour permettre son

utilisation dans des problèmes pratiques. C'est ce qui a mené à définir un TRIANGLE DE SOLUBILITE.

Il résulte de ces différents travaux que le paramètre de solubilité comporte trois termes, résultant respectivement de trois types d'interaction : les forces de dispersion de Van der Waals, c'est-à-dire celles que nous décrivons plus loin sous le titre "interactions entre molécules non dipolaires δ_d ", les interactions entre dipôles δ_p et les interactions par liens d'hydrogène δ_h . Hansen propose la relation :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Teas propose une autre forme d'équation qui donne une meilleure répartition des solvants dans le triangle car, avec la relation de Hansen, un grand nombre de solvants étaient confiné dans le coin droit du triangle.

$$f_d = 100 \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

$$f_p = 100 \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

$$f_h = 100 \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

Dans cette représentation, chaque solvant occupe une place bien déterminée dans un triangle dont chaque côté représente une échelle de chaque composante du paramètre de solubilité.

On détermine ensuite expérimentalement le comportement de différents types de polymères dans ces solvants. Hansen (39) a ainsi mesuré la solubilité d'une trentaine de polymères très divers (métacrylates, époxy-, acétate de polyvinyle, uréeformaldéhydes, etc.) dans 90 solvants différents. Il examine le comportement de 0,5 g de soluté dans 5 ml de solvant et il classe les résultats selon l'échelle

- 1 = soluble
- 2 = presque soluble
- 3 = fortement gonflé, faiblement soluble
- 4 = gonflé
- 5 = faiblement gonflé
- 6 = pas d'effet visible.

Chaque polymère présente sur le triangle une aire de solubilité.

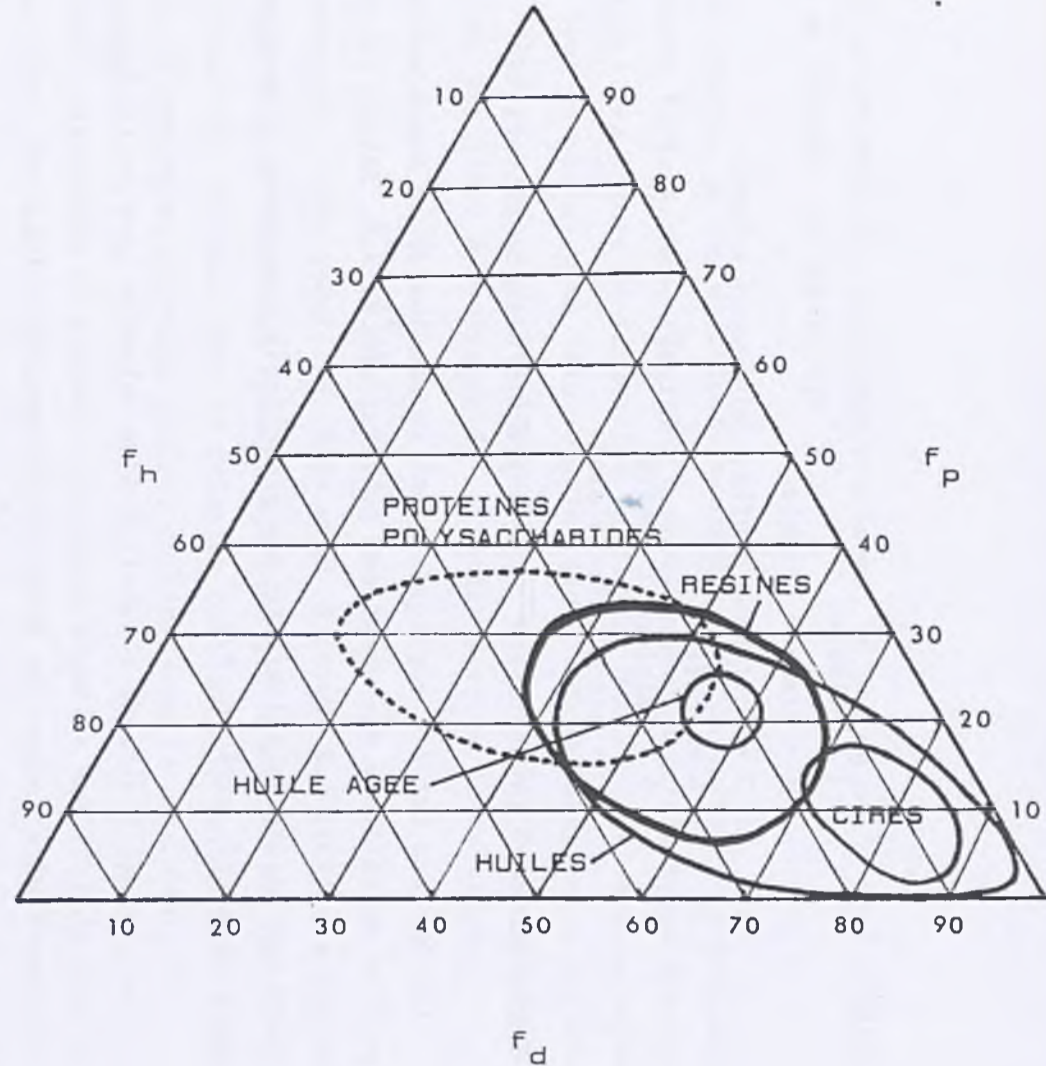
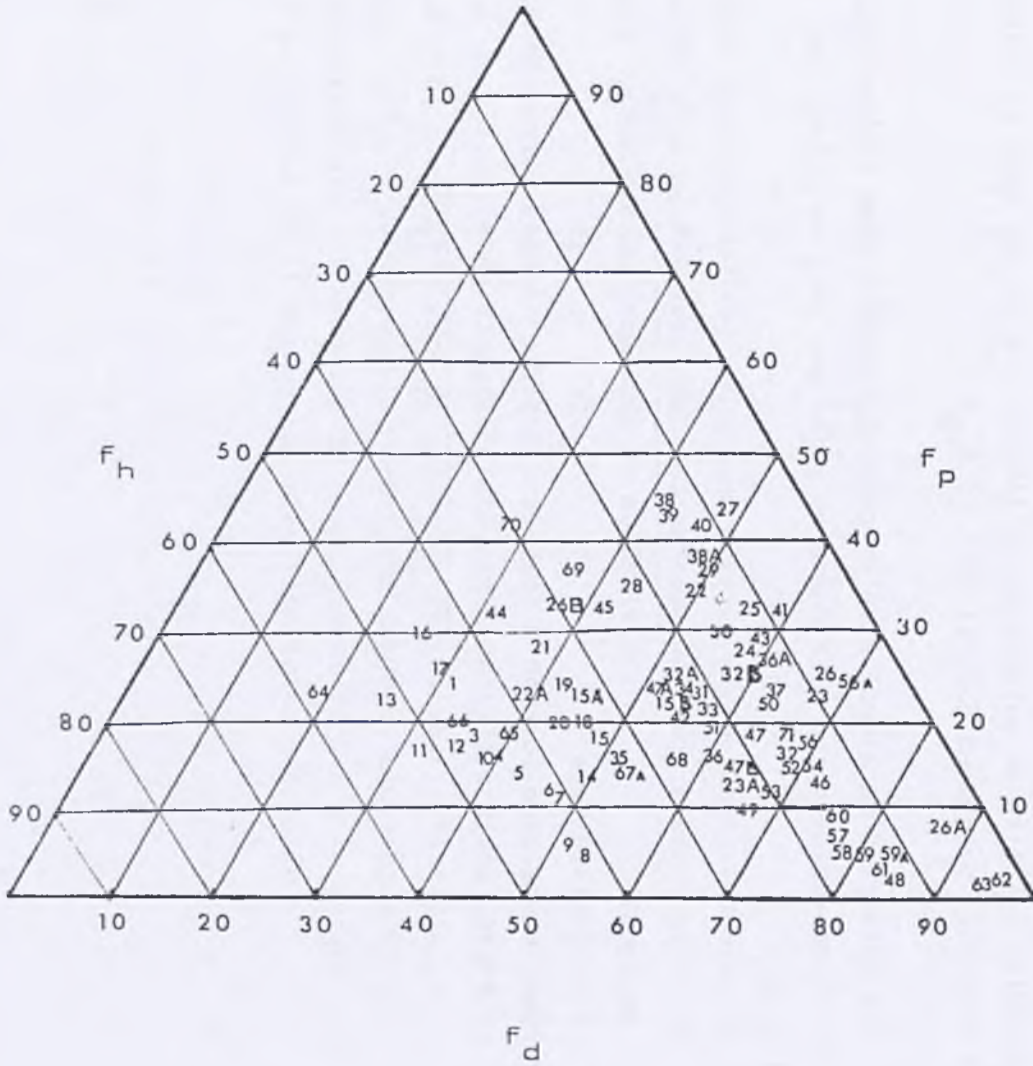
Ces notions ont été appliquées dans le domaine de la conservation et l'on se référera utilement aux publications de R.L. Feller (42,64), G. Torraca (43), L.S. Mora, P. Mora et P. Philippot (44). Ces derniers ont mesuré la solubilité des principales substances filmogènes naturelles (cf. p. 46 et 47).

Connaissant l'aire de solubilité d'un polymère dans le triangle, on peut choisir des solvants de part et d'autre de cette aire, éventuellement même tombant en dehors de la zone de solubilité, mais dont le mélange permettra de dissoudre le polymère.

Exemples : L'aire de solubilité de l'huile est située dans le triangle à l'endroit marqué en pointillé.

Le mélange d'un alcool et d'un composé halogéné même tombant chacun en dehors de cette aire donne un point qui peut se situer dans l'aire :

	f_d	f_p	f_h	(43)
méthanol	30	22	48	
1,2-dichloréthane	67	19	14	
pour un mélange 50 : 50	15	11	24	
× 50/100 = 1/2	33,5	9,5	7	
	48,5	20,5	31	



d'après J.P. Teas (40)

	δ	f_d	f_p	f_h
1 - Methanol	14.30	31	23	46
3 - Ethanol	12.92	36	19	45
4 - n-Propanol	11.97	40	16	44
5 - n-Butanol	11.30	43	14	43
6 - 1-Pentanol	10.60	47	12	41
7 - 2-Ethyl butanol	10.38	48	10	42
8 - 2-Ethyl hexanol	9.85	53	6	41
9 - Methyl isobutyl carbinol	9.72	51	7	42
10 - Propylène glycol	14.80	39	15	46
11 - Ethylène glycol	16.30	32	17	51
12 - 1,3-Butanediol	14.14	35	17	48
13 - Glycerol	21.10	26	22	52
14 - Cyclohexanol	10.95	50	12	38
15 - m-Cresol	11.10	49	17	34
15A - Ethyl lactate	10.50	44	23	33
15B - n-Butyl lactate	9.40	52	22	26
16 - Diéthylène glycol	14.60	25	30	45
17 - Dipropylène glycol	15.52	30	25	45
18 - Butyl Cellosolve	10.25	46	20	34
19 - Methyl Carbitol	10.80	44	22	34
20 - Cellosolve solvent	11.88	43	20	37
21 - Diacetone alcohol	10.18	37	29	34
22 - Cellosolve acetate	9.60	50	34	16
22A - Methyl Cellosolve	12.06	39	22	39
23 - Diethyl ether	7.62	67	23	10
23A - Furan	9.09	65	12	23
24 - Dioxane	9.74	58	28	14
25 - Methylal	8.52	57	32	11
26 - Diethyl sulfide	8.46	66	26	8
26A - Carbon disulfide	9.97	86	7	7
26B - Dimethyl sulfoxide	12.93	37	33	30
27 - Propylene carbonate	13.30	48	43	9
28 - γ -Butyrolactone	12.78	43	36	21
29 - Acetone	9.77	50	37	13
30 - Methyl ethyl ketone	9.27	53	30	17
31 - Methyl isobutyl ketone	8.57	56	23	21
31A - Methyl isoamyl ketone	8.63	58	22	20
32 - Diisobutyl ketone	8.17	67	16	17
32A - Isophorone	9.71	52	25	23
32B - Acetophenone	9.68	58	25	17
33 - Cyclohexanone	9.88	56	22	22
33A - Tetrahydro furan	9.52	55	22	23
34 - Mesityl oxide	9.20	55	24	21
35 - Ethyl acetate	9.10	51	17	37

	δ	f_d	f_p	f_h
36 - n-Butyl acetate	8.46	60	16	24
36A - Isoamyl acetate	8.32	60	27	13
37 - Isobutyl isobutyrate	7.80	63	22	15
38 - Acetonitrile	11.75	41	43	16
38A - Butyronitrile	9.96	48	39	13
39 - Nitromethane	12.06	41	46	13
40 - Nitroethane	11.09	47	42	11
41 - 2-Nitropropane	10.02	58	33	9
42 - Aniline	11.04	55	21	24
43 - Nitrobenzene	10.62	59	29	12
44 - Ethanolamine	15.48	31	32	37
45 - Dimethyl formamide	12.14	41	32	27
46 - Dipropyl amine	7.79	72	12	16
47 - Diethyl amine	7.96	62	19	19
47A - Morpholine	10.52	53	21	26
47B - Cyclohexyl amine	9.05	63	15	22
47C - Pyridine	10.61	56	22	22
48 - Carbon tetrachloride	8.65	85	2	13
49 - Chloroform	9.21	67	10	23
50 - Ethylene chloride	9.76	63	23	14
51 - Methylene chloride	9.93	59	20	21
52 - 1,1,1-Trichloroethane	8.57	68	17	15
52A - 1-Chlorobutane	8.44	66	23	11
53 - Trichloroethylene	9.28	68	12	20
53A - 2,2-Dichloroethyl ether	10.33	54	37	9
54 - Chlorobenzene	9.57	70	15	15
55 - o-Dichlorobenzene	9.98	69	15	16
56 - a-Bromonaphtalene	10.25	68	18	14
56A - Cyclohexyl chloride	8.99	68	24	8
57 - Benzene	9.15	76	7	17
58 - Toluene	8.91	78	6	16
59 - Ethyl benzene	8.80	80	5	15
59A - Xylene	8.80	82	6	12
60 - Styrene	9.30	76	9	15
61 - Tetralin	9.50	83	4	13
62 - Hexane	7.24	96	2	2
63 - Cyclohexane	8.18	94	2	4
64 - Water	23.50	19	22	58
65 - Acetic acid	10.35	40	19	41
66 - Formic acid	12.15	33	20	47
67A - Butyric acid	11.30	53	13	34
68 - Benzaldehyde	10.40	57	16	27
69 - Acetic anhydride	10.85	36	37	27
70 - Formamide		28	42	30 (43)
71 - 1,2-dichloroéthane		67	19	14 (43)

La composition d'un décapant commercial efficace pour les surpeints huileux est : 45 % de dichlorométhane, 15 % de méthanol, 25 % de butanol et 15 % de formamide. Nous pouvons aisément trouver un mélange plus simple qui tombe au même endroit dans le triangle :

	f_d	f_p	f_h		
dichlorométhane	59	20	21	×	45/100
méthanol	31	23	46	×	15/100
butanol	43	14	43	×	25/100
formamide	28	42	30	×	15/100
	46,05	22,25	31,6		

Nous le remplaçons par le mélange :

acétate d'éthyle	51	17	37	×	50/100
diméthylformamide	41	32	27	×	50/100
	45,0	24,5	32,0		

L'expérience montre que ce mélange présente la même efficacité que le décapant.

Des travaux récents réalisés par Ahmad et Yaseen tentent de prévoir les valeurs des paramètres de solubilité des solvants et des polymères en fonction des groupements d'atomes qu'ils contiennent (45). Ils constatent une augmentation du paramètre de solubilité pour les séries :

$$\delta_{\text{normal}} > \delta_{\text{iso}} > \delta_{\text{tertio}}$$

$$\delta_{\text{amylphényléther}} > \delta_{\text{amyléthyléther}}$$

$$\delta_{\text{para}} > \delta_{\text{méta}} > \delta_{\text{ortho}}$$

Nous avons cependant remarqué que la place d'un mélange de solvants dans le triangle ne suffit pas pour choisir une formulation destinée à un nettoyage particulier. La vitesse d'évaporation joue également un grand rôle dans l'efficacité. Le triangle ne permet pas de tenir compte, en outre, de facteurs très importants comme le pouvoir de pénétration, le temps de rétention, etc.

3. Interactions spécifiques

Les forces d'interactions que le solvant doit surmonter pour s'introduire entre les molécules ou les micelles des substances à dissoudre dépendent de la nature de ces substances.

Une substance A sera soluble dans un solvant B si l'énergie nécessaire pour séparer les molécules A les unes des autres est du même ordre de grandeur que celle qui est nécessaire pour séparer les molécules B les unes des autres.

Dans le cas contraire, chaque espèce de molécules préférera ses semblables et ne se mélangera pas aux autres.

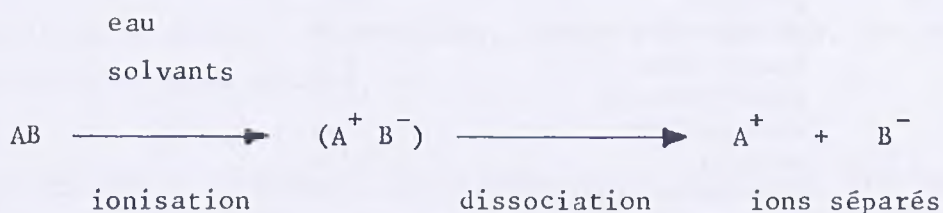
Pour établir correctement un choix rationnel des solvants, il faut avoir des idées plus précises sur les interactions spécifiques possibles entre le substrat à dissoudre et les solvants. On peut dire, d'une manière très générale, que la vieille règle des alchimistes : "SIMILIA SIMILIBUS SOLVUNTUR", le semblable dissout le semblable, est très souvent vérifiée.

Décrivons rapidement les principales interactions spécifiques (46, 47)

a) Attractions ou répulsions électriques entre ions

Les ions sont des atomes ou des groupes d'atomes porteurs d'une charge électrique. Ils peuvent exister à l'état solide, comme dans le cas du chlorure de sodium dont les cristaux sont formés d'un assemblage d'ions (électrolyte vrai) mais, le plus souvent, ces ions se forment seulement en solution (électrolytes potentiels).

Certains solvants ont en effet la propriété de provoquer l'ionisation et parfois la dissociation de certains solutés :



Les forces électriques entre les ions (dites forces de Coulomb) sont d'autant plus grandes que les charges Q_A et Q_B sont grandes, mais elles diminuent quand la distance r entre les ions augmente et quand la CONSTANCE DIELECTRIQUE, E , (une grandeur liée à la conductibilité électrique) du solvant augmente.

$$\text{Forces de Coulomb} = \frac{Q_A \times Q_B}{r^2 \times E}$$

Seuls les solvants à grande constante diélectrique pourront surmonter les forces puissantes liant les ions entre eux et provoquer ainsi la DISSOCIATION. Ces solvants sont appelés SOLVANTS DISSOCIANTS.

On les classe arbitrairement en trois catégories : solvants non dissociants $E < 15$, dissociants moyens $15 < E < 40$, dissociants forts $E > 40$.

Constantes diélectriques à 25°C

N-méthylformamide	182,4
N-méthylacétamide	175,7
formamide	109,5
eau	78,5
carbonate de propylène	65,1
diméthylsulfoxyde	48,9

nitrométhane	38,6
diméthylacétamide	37,8
éthylèneglycol	37,7
acétonitrile	37,5
diméthylformamide	36,7
nitrobenzène	34,8
méthyl-1-pyrrolidone-2	33
méthanol	32,6
diéthylèneglycol	29,4
benzonitrile	25,2
éthanol	24,3
acétone	20,7
propanol	20,1
méthyléthylcétone	18,5
isopropanol	18,3
cyclohexanone	18,3
acétophénone	17,4
butanol	17,1
éther monoéthyl E.G.	15,9

isoamyl alcool	14,7
alcool benzylique	13,1
pyridine	12,3
tertiobutanol	12,2
1,2-dichloroéthane	10,4
dichlorométhane	8,9
tétrahydrofurane	7,4
acide acétique	6,2
acétate d'éthyle	6,0
chlorobenzène	5,6
chloroforme	4,7
éther diéthylique	4,2
diisopropyléther	3,9
benzène	2,3
toluène	2,4
sulfure de carbone	2,6
tétrachlorure de carbone	2,8
triéthylamine	2,4
cyclohexane	2,0
hexane	1,9

On voit que les amides sont très dissociants, viennent ensuite les nitriles, les alcools et les cétones. Les facteurs stériques interviennent une fois de plus, le propanol est plus dissociant que l'isopropanol, le butanol est plus dissociant que le tertio-butanol.

Les esters, les dérivés chlorés et les hydrocarbures aromatiques et saturés se situent parmi les composés les moins dissociants.

Le pouvoir dissociant d'un solvant n'est pas nécessairement lié à son pouvoir ionisant, qui est son aptitude à transformer une liaison covalente en liaison ionique (ionisation). Le pouvoir ionisant dépend de la capacité d'un solvant à capter ou à donner des électrons. Ainsi, l'acide acétique est ionisant mais non dissociant. L'eau est les deux à la fois, ce qui explique en partie son exceptionnel pouvoir solvant.

Les solvants dissociants agiront particulièrement sur les solutés polaires, à savoir les protéines, les polysaccharides, les résines terpéniques très oxydées, etc.

b) Attractions et répulsions électriques entre molécules dipolaires

On sait que dans certaines liaisons, les électrons sont attirés davantage vers l'un des atomes (dit plus électronégatif), ce qui fait apparaître un DIPOLE.

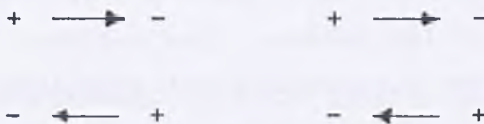
Exemple :



L'importance de cette dissymétrie des charges est mesurée par le moment dipolaire de la substance.

Parmi les groupements ou atomes CAPTEURS D'ELECTRONS, citons les groupes amines NH_2 , méthoxyle OCH_3 , hydroxyle OH et les atomes Cl , Br , I . Le groupe méthyle CH_3 est DONNEUR D'ELECTRONS.

Pour que les attractions entre dipôles soient maximums, ils doivent être convenablement orientés. Or on sait que dans les liquides les molécules sont orientées au hasard. Cet effet électrique dit d'ORIENTATION dépend donc fortement de la température et de la distance entre les dipôles.



Les hydrocarbures saturés et aromatiques ainsi que les molécules symétriques (CCl_4 , CS_2 , ...) ont des moments dipolaires nuls ou très petits. Les halogénures, les alcools, les étheroxydes, les esters, les acides, les amines ont des moments dipolaires moyens.

Les glycols, les cétones, les amides, les nitriles, les dérivés du soufre sont à classer parmi les molécules les plus polaires. Ces dernières auront donc aussi beaucoup d'action sur les ions et les molécules polaires et en particulier les huiles et les résines très oxydées.

Moments dipolaires

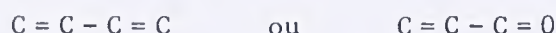
	<u>Debye</u>
carbonate de propylène	5,0
N-méthylacétamide	4,3
méthyl-1-pyrrolidone-2	4,1
nitrobenzène	4,0
N-méthylformamide	3,8
diméthylformamide	3,8
diméthylacétamide	3,8
acétonitrile	3,5
formamide	3,4
nitrométhane	3,1
triéthylèneglycol	3,0
cyclohexanone	2,9
acétone	2,7
méthyléthylcétone	2,7
diéthylèneglycol	2,3
pyridine	2,2
éthylèneglycol	2,0
acétate d'éthyle	1,85
eau	1,8
1,2-dichloroéthane	1,75
alcool benzylique	1,7
propanol	1,7
isopropanol	1,7
butanol	1,7
alcool isoamylique	1,7
acide acétique	1,7
tertiobutanol	1,7
tetrahydrofurane	1,7
éthanol	1,7
méthanol	1,65
dichlorométhane	1,5
chlorobenzène	1,55
diisopropyléther	1,3
diéthyléther	1,25
chloroforme	1,1
toluène	0,4
benzène	0
sulfure de carbone	0
cyclohexane	0
hexane	0
tetrachlorure de carbone	0

c) Actions entre molécules polaires et non polaires

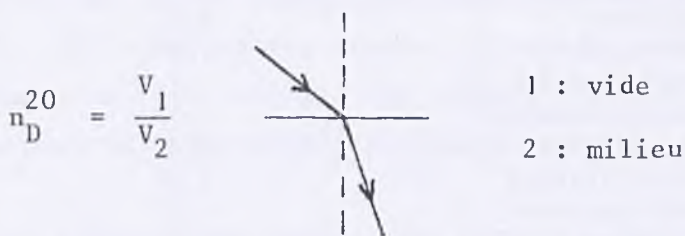
Une molécule possédant un dipole permanent peut provoquer la formation d'un DIPOLE INDUIT en s'approchant d'une molécule non polaire.

Ces FORCES INDUITES ne dépendent pas de la température, puisque l'orientation du dipole induit est forcément la même que celle du dipole inducteur. Elles varient néanmoins avec la distance et la facilité de la deuxième molécule à orienter ses charges électriques, c'est-à-dire sa POLARISABILITE.

La polarisabilité d'une molécule est due à la présence d'électrons mobiles faciles à déplacer. Ces électrons se rencontrent surtout dans les dérivés aromatiques (benzène, toluène, ...) et les composés ayant des doubles liaisons conjuguées :



Une propriété physique, l'INDICE DE REFRACTION, est directement liée à la polarisabilité. On se rappelle que l'indice de réfraction d'un milieu est le rapport entre la vitesse de propagation d'un rayon lumineux dans le vide par rapport à sa vitesse dans le milieu



La lumière se propage plus lentement dans un milieu transparent 2 que dans le vide, car il y a un freinage dû à l'interaction de la lumière avec les électrons des molécules du milieu. Une valeur élevée de l'indice de réfraction correspond à une forte polarisabilité de la molécule.

Indices de réfraction

	n_D^{20}
bromobenzène	1,6598
sulfure de carbone	1,6255
nitrobenzène	1,5525
alcool benzilique	1,5396
benzonnitrile	1,5289
chlorobenzène	1,5248
perchloroéthylène	1,5053
pyridine	1,5092
benzène	1,5011
toluène	1,4969
o-xylène	1,5054
m-xylène	1,4972
p-xylène	1,4958
diméthylsulfoxyde	1,4783
trichloroéthylène	1,4777
1,1,2-trichloroéthane	1,4711
1-méthyl-2-pyrrolidone	1,4666
tetrachlorure de carbone	1,4603

triéthylèneglycol	1,4568
formamide	1,4475
diéthylèneglycol	1,4472
chloroforme	1,4433
diméthylacétamide	1,4351
éthylèneglycol	1,4318
N-méthylformamide	1,4310
N-méthylacétamide	1,4277
diméthylformamide	1,4269
cyclohexane	1,4263
dichlorométhane	1,4246
carbonate de propylène	1,4209
dioxane	1,4224
diéthylèneglycol diéthyléther	1,4115
alcool isoamylique	1,4053
tetrahydrofurane	1,4050

butanol	1,3992
nitrométhane	1,3935
isooctane	1,3935
propanol	1,3853
tertiobutanol	1,3838
méthyléthylcétone	1,3785
isopropanol	1,3771
hexane	1,3749
acétate d'éthyle	1,3724
acide acétique	1,3721
diisopropyléther	1,3679
éthanol	1,3611
acétone	1,3588
diéthyléther	1,3526
acétonitrile	1,3442
eau	1,3330
méthanol	1,3285

Les solvants les plus polarisables ont des fortes interactions avec les molécules polaires.

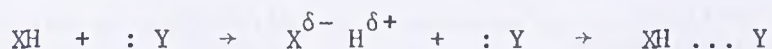
d) Actions entre molécules non polaires

La polarisabilité influence également les interactions qui peuvent se produire entre des molécules sans dipole permanent. Leur nuage électronique peut néanmoins être déformé momentanément à l'approche d'une autre molécule, même si cette dernière ne présente pas de dipole permanent.

Ces sortes d'interactions s'appellent FORCES DE DISPERSION. Elles sont responsables des forces de cohésion entre molécules peu ou pas polaires. Elles sont particulièrement puissantes chez les hydrocarbures aromatiques dont les nuages électroniques sont très déformables.

e) Liens d'hydrogène

La liaison d'hydrogène est la mise en commun d'un atome d'hydrogène entre un DONNEUR D'HYDROGENE X et un CAPTEUR D'HYDROGENE Y portant une paire d'électrons libres (18, 46).



X est un atome électronégatif. Il favorise la formation d'un dipole qui sera attiré par la paire d'électrons portés par Y. Vu sa petite taille et l'absence de nuage électronique autour de lui, le proton autorise un rapprochement plus poussé des atomes X et Y, d'où une plus grande force du lien.

Vu les électronégativités, ce sont les atomes d'oxygène qui sont les meilleurs donneurs X ; l'azote l'est également, mais dans une moindre mesure ; le carbone est un donneur faible. Les solvants possédant une groupe donneur de protons (OH, NH, ...) sont appelés SOLVANTS PROTIQUES, les autres sont dits APROTIQUES.

Le tableau ci-après résume les participations possibles des différents types de composés, aux liaisons H.

Liens d'hydrogène

COMPOSES	DONNEURS H	CAPTEURS H
hydrocarbures saturés, CS ₂ , CCl ₄ , ... cires, bitumes, etc, ...	-	-
dérivés halogénés contenant des H (CHCl ₃)	+	-
cétones, aldéhydes, éthers, amines tert., esters, hydro- carbures éthyléniques et aromatiques, DMF, ... huiles fraîches	-	+
eau, alcools, glycols, acides carboxyliques, amines primaires et secondaires, amides, ... Polysaccharides, protéines, résines terpéniques, huiles âgées	+	+

Seule l'eau est capable de rivaliser avec les nombreux liens d'hydrogène qui lient entre elles les molécules de polysaccharides et de protéines. Il faudra donc utiliser un solvant aqueux pour dissoudre ou gonfler ces substances, du moins sans les dégrader. Il est en effet possible d'éliminer des protéines en les traitant avec un solvant acide : ce dernier provoque une hydrolyse des grosses molécules et les sépare en fragments plus petits. La couche perd ainsi sa résistance mécanique et s'élimine facilement.

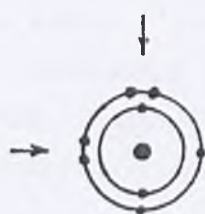
Les alcools, les amines primaires et secondaires, les amides sont des bons solvants des résines terpéniques et des huiles âgées.

f) Echanges d'électrons

Un grand nombre de complexes ou de composés moléculaires peuvent être formés par un donneur et un accepteur d'électrons.

Les électrons échangés peuvent être de différents types (σ , halogénures d'aloyle ; π , hydrocarbures éthyléniques, aromatiques ; n, paire d'électrons libres).

Les donneurs d'électrons "n" groupent des solvants très importants : ces électrons sont par exemple les deux paires d'électrons libres qui se trouvent dans l'atome d'oxygène ou la paire d'électrons libres de l'atome d'azote.



oxygène



azote

On les trouve dans les cétones, les éthers, les alcools, les amines, les amides, etc.

Ces solvants sont COORDINANTS : ils forment des liaisons de coordination (mise en commun de deux orbitales et de deux électrons, ces derniers étant fournis par le même atome, contrairement à la liaison covalente où chaque atome fournit un électron). C'est le pouvoir donneur d'électrons du solvant qui détermine aussi son aptitude à ioniser les composés dissous : ils peuvent donc être IONISANTS.

En résumé, si l'on veut considérer l'ensemble des interactions spécifiques pour chaque grande "famille" de composés chimiques utilisés comme solvants, il faut donc évaluer dans quelle mesure ils sont : DISSOCIANTS, IONISANTS, POLARISABLES, PROTIQUES et COORDINANTS. Selon le nombre d'interactions possibles, on peut établir un classement de l'action des solvants, que nous reprendrons au chapitre III.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DES PRINCIPAUX SOLVANTS

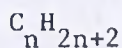
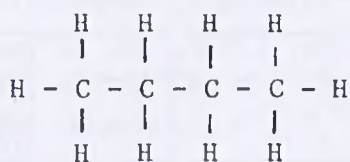
UTILISES EN CONSERVATION

I. HYDROCARBURES SATURES

1. Nomenclature et exemples (49, 50, 53, 54)

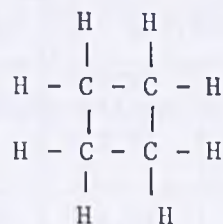
Les HYDROCARBURES SATURES sont des composés organiques qui ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène et uniquement des liaisons simples. Le carbone porte donc quatre liaisons et l'hydrogène, une. Ils sont de ce fait très peu réactifs.

Les HYDROCARBURES ALIPHATIQUES SATURES (ou ALCANES) présentent des chaînes ouvertes (a) ; dans les hydrocarbures ALICYCLIQUES, les chaînes forment des cycles (b).



n-butane

(a)



cyclobutane

(b)

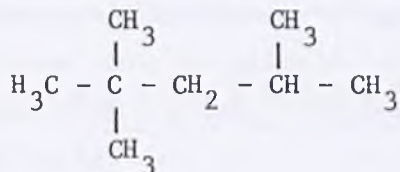
Les hydrocarbures saturés liquides qui sont utilisés comme solvants présentent entre cinq et dix-sept atomes de carbone. Ils sont obtenus principalement par distillation du pétrole.

Exemples :

n-hexane : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$, principal constituant de la "ligroïne" ou éther de pétrole 60-80.

n-octane : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$, sa concentration dans l'essence sert de référence pour chiffrer le pouvoir détonant.

isooctane : 2,2,4-triméthylpentane



solvant intéressant comme diluant vu son faible pouvoir pénétrant et gonflant et sa très faible réactivité.

2. Migration - évaporation - dissolution

Nous rapportons ici les caractéristiques physiques mesurables (48-3) susceptibles d'influencer la migration des solvants (viscosité et tension superficielle), leur évaporation (température d'ébullition, pression de vapeur, chaleur latente de vaporisation) et les interactions spécifiques responsables de la dissolution (constante diélectrique, moment dipolaire, indice de réfraction). La justification de ce choix a été donnée plus haut.

Solvant	PENETRATION (3)		VOLATILITE - RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	viscosité cP.20°C	T.Superf. dyn/cm 20°C	T°ébull. 760 mm Hg	P.vap. mm Hg 20°C	L.vap. cal/g	Cte di- électr.	moment dipo- laire (debyes)	n_D^{20}
n-hexane	0,30	18,8	68,6	120	82	1,9	0,0	1,3750
cyclohexane	0,88	25,6	80,7	77	86	2,0	0,0	1,4263
méthylcy- clohexane	0,65	24,6	100,9	40	77	2,1	0,3	1,4235
n-heptane	0,37	21,2	98,2	36	76	1,97	0,0	1,3877
n-octane			125,6	10	71			
isooctane	0,45	19,2	99,3					
n-decane			173,7	2,7	60		0,0	1,4120
n-dodecane	1,39	26	216				0,0	1,40
éther de pétrole	0,48	19,9	{ 40 - 60					
white- spirit	0,89	25,4	{ 150 - 195					

a) Migration

Les hydrocarbures saturés aliphatiques se classent parmi les substances très peu pénétrantes ; les hydrocarbures alicycliques le sont légèrement plus.

b) Evaporation

La phase I, qui correspond à l'évaporation du solvant resté à la surface du corps poreux, est inférieure à 15 min. pour les hydrocarbures saturés jusqu'à 8 atomes de carbone (isooctane). La rétention est faible pendant la phase II, de l'ordre de 1 à 2 %. Le white-spirit, cependant, le solvant le moins volatil testé de cette série, n'est complètement évaporé qu'au bout de 7 jours.

c) Dissolution - interactions spécifiques

Les molécules d'hydrocarbures saturés n'ont pas de moment dipolaire permanent et une constante diélectrique très faible. Le groupement méthyle peut fonctionner comme donneur d'électrons, mais l'effet est à courte distance (2 à 3 C). C'est ce qui fait que les dérivés iso- et tertio- sont légèrement plus polaires que les chaînes linéaires. On peut de toute manière les ranger parmi les solvants NON IONISANTS et NON DISSOCIANTS. Ils n'ont aucun effet solvant sur les électrolytes potentiels (sels, acides, bases).

Ils sont APOLAIRES, très peu POLARISABLES et APROTIQUES. Ils n'échangent pas facilement d'électrons : ils sont NON COORDINANTS.

En résumé, ces composés sont remarquablement inertes. On les utilisera comme diluants.

3. Toxicité

Ces composés sont peu toxiques. A forte dose, ils peuvent être irritants pour les voies respiratoires et même narcotiques. Comme ils sont bons solvants des graisses, il faut éviter le contact cutané prolongé. Nous donnons ci-après les "Concentrations permmissibles maximales" ou MAC, c'est-à-dire la concentration moyenne du solvant dans l'air ambiant applicable pour une exposition répétée (8h/jour - 5jours/semaine) pendant toute une vie professionnelle et ne produisant pas d'effet nocif, et qu'il ne faut pas dépasser (51).

Solvant	MAC en ppm	(52)
n-hexane	100	
heptane	500	
cyclohexane	300	
méthylcyclohexane	500	
octane	500	

4. Utilisation

Les hydrocarbures aliphatiques dissolvent bien les composés qui contiennent comme eux des chaînes hydrocarbonées. C'est le cas des matières grasses : graisses, huiles, cires, paraffines, bitumes, caoutchouc naturel, ...

Etant bons solvants des graisses, ils peuvent servir au nettoyage à sec des textiles. Nous utilisons le white-spirit pour nettoyer des textiles dont les teintures ne résistent pas à l'eau ou dont les fibres sont trop endommagées pour que l'on puisse risquer de les soumettre au gonflement résultant de l'humidification.

Remarquons que les solvants techniques tels que le white-spirit, la ligroïne, les naphtes, ... contiennent une proportion variable d'un autre type de composés, les aromatiques, qui influencent fortement le pouvoir solvant.

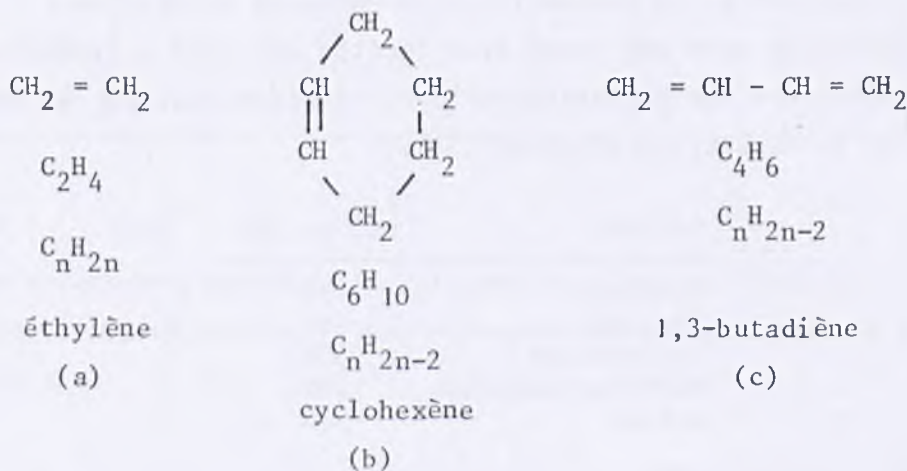
II. HYDROCARBURES NON SATURES ETHYLENIQUES

Ce chapitre sera bref vu les inconvénients présentés par ces composés, qui les rendent peu recommandables en conservation.

1. Nomenclature et exemples

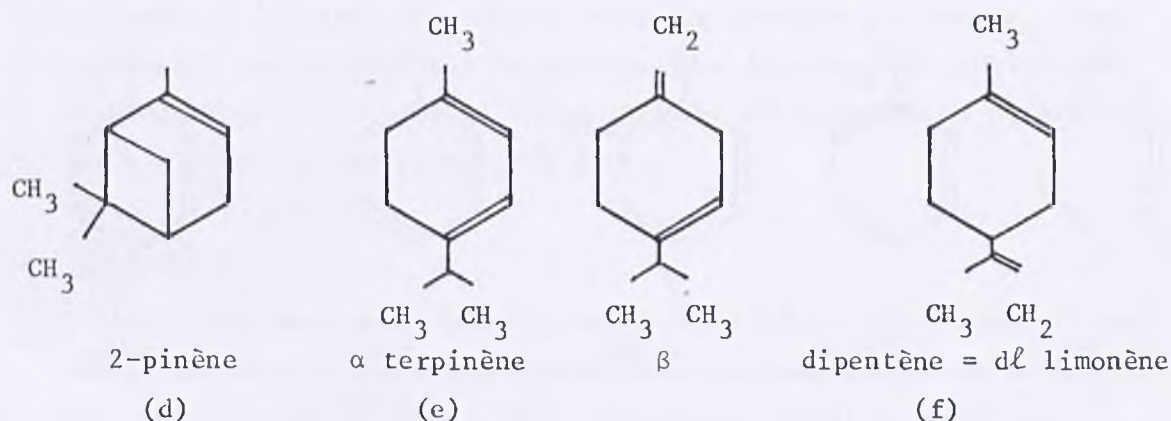
Les hydrocarbures non saturés éthyléniques contiennent une ou plusieurs liaisons $C = C$. Ils sont en chaîne ouverte (alcènes) ou cyclique (cycloalcènes).

Quand deux doubles liaisons $C = C$ ne sont séparées que par une seule liaison simple $C - C$, on dit que les doubles liaisons sont CONJUGUÉES (c).



Ces doubles liaisons les rendent très sensibles aux réactions d'oxydation et de polymérisation qui donnent naissance à des produits colorés et insolubles.

On trouve ce genre de composés dans la térébenthine (2-pinène (d), terpinènes α et β (e), dipentène (f)) et dans l'essence d'aspic.



2. Migration - évaporation - dissolution

Malgré leur bon pouvoir solvant, notamment sur les résines naturelles, il vaut mieux proscrire ces substances pour le nettoyage des objets d'art.

Les réactions d'oxydation et de polymérisation forment des composés brunâtres et insolubles qui restent piégés dans les corps poreux. La térébenthine stagne plusieurs mois dans les milieux poreux ; elle peut provoquer des ramollissements désastreux dans les peintures jeunes.

3. Toxicité (51)

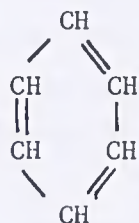
Ces composés sont des déprimants du système nerveux central, des anesthésiques et des irritants des muqueuses (pneumonie) et de la peau. L'essence de térébenthine peut causer une inflammation des reins.

Solvants	MAC (ppm)
essence de térébenthine	100

III. HYDROCARBURES AROMATIQUES

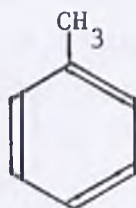
1. Nomenclature et exemples

Ces composés non saturés sont caractérisés par la présence d'électrons (47) délocalisés sur toute la molécule. On les représente souvent par la vieille formule de Kekulé (a), bien qu'elle ne traduise pas la réalité.



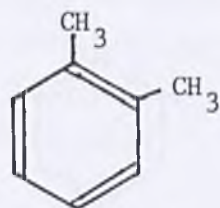
benzène

(a)



toluène

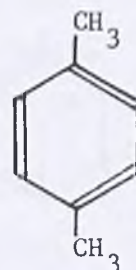
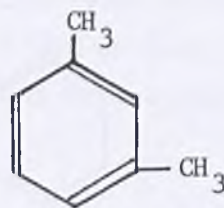
(b)



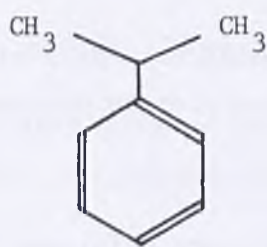
ortho-

meta-
xylène

(c)

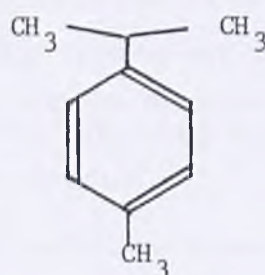


para-



cumène

(d)



cymène

(e)

2. Migration - évaporation - dissolution

	PENETRATION		VOLATILITE - RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	viscosité cP 20°C	T° superf. dyn/cm 20°C	T° ébull. 760 mm Hg	P. vap. mm Hg	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire (debyes)	n _D ²⁰
benzène	0,60	29,6	80,1	100 (26 °C)	94,3	2,3	0,0	1,5014
toluène	0,54	29,1	110,6	20 (18,4 °C)	86	2,4	0,4	1,4969
o-xylène			144,4	5 (20,2 °C)	82,9	2,4	0,62	1,5029
m-xylène			139,1	5 (16,8 °C)	81,8			1,4945
p-xylène	0,57	28,6	138,3	5 (15,5 °C)	81,0		0,0	1,4932
cumène	0,86	28,7	152,4	5 (26,8 °C)		2,3		1,4947
cymène	1,00		176,7	5 (44,6 °C)		2,25		1,4947

a) Migration

Vu leur viscosité faible et leur tension superficielle assez élevée, les solvants aromatiques sont PENETRANTS.

b) Evaporation

Les solvants aromatiques utilisés en conservation s'évaporent rapidement et ils sont peu retenus dans les couches picturales. Dans nos essais sur éprouvettes de peinture, le benzène est complètement éliminé après 8 minutes, le toluène après 100 minutes, le paraxylène après 1 jour, le cumène après 3 jours.

c) Dissolution

Avec leur constante diélectrique basse et leur faible moment dipolaire, les interactions des hydrocarbures aromatiques avec le soluté sont relativement faibles. Elles résultent essentiellement de la polarisabilité des molécules : forces d'induction et de dispersion. Ils sont NON (peu) IONISANTS, NON DISSOCIANTS, APOLAIRES, TRES POLARISABLES, DISPERSIFS.

Au point de vue des échanges d'électrons, ils peuvent fonctionner comme donneurs d'électrons π , ce sont des BASES MOLLES et ils peuvent donc aussi intervenir dans des liens d'hydrogène comme capteurs de protons.

3. Toxicité

Les hydrocarbures aromatiques exercent une action déprimante sur le système nerveux central. Ce sont des irritants pour la peau et les muqueuses. Le benzène attaque la moëlle osseuse. Il faut éviter son emploi.

Solvant	MAC (ppm)
benzène	6
toluène	200
xylène	200
cumène	50

4. Utilisation

Les solvants aromatiques dissolvent très bien les huiles, les graisses et les cires, les paraffines, cérésines, bitumes, etc. comme

les hydrocarbures saturés.

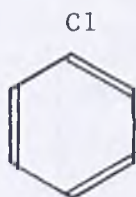
Grâce notamment à leur bonne polarisabilité, ils dissolvent en outre une autre série de composés comme certaines résines naturelles fraîches (colophane, damar, élémi, mastic). Le cumène, ou p-méthyl isopropylbenzène a été proposé comme substitut de la térébenthine. Ces solvants dissolvent aussi la plupart des résines synthétiques.

IV. HYDROCARBURES HALOGENES

1. Nomenclature et exemples

Parmi les dérivés halogènes (fluor, chlore, brome, iode) des hydrocarbures, seuls les chlorures sont des solvants couramment utilisés en conservation.

CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$
dichlorométhane	chloroforme	tétrachlorure de carbone	1,2-dichloroéthane
(a)	(b)	(c)	(d)
$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$	$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	
1,1,1-trichloroéthane (chlorothène)	trichloroéthylène (TRI)	perchloroéthylène (PER)	
(e)	(f)	(g)	



monochlorobenzène

(h)

2. Migration - évaporation - dissolution

Solvants	PENETRATION		VOLATILITE - RETENTION			INTERACT. SPECIFIQUES		
	viscosité cP 20°C	T°superf. dyn/cm 20°C	T°ébull. 760 mm Hg	P.vap. mm Hg 20°C	L.vap. cal/g	Cte di- électr.	Moment dipo- laire debyes	20 n _D
dichloro- méthane	0,40	29,5	40,7	349	78,74	9,14	1,54	1,4244
chloroforme	0,51	28,2	61,3	159,6	59	4,90	1,1	1,4467
1,2-dichlo- roéthane	0,75	33,2	83,7	60 (18°C)	77,3	10,5	1,75	1,4451
tétrachlo- rure de C	0,97	27,6	76,7	91	46,5	2,24	0,0	1,4630
1,1,1-tri- chloro- éthane	0,76	26,7	74,1	100	54,2			1,4376
perchloro- éthylène	0,83	32,2	120,8	20 (26°C)	50,1	2,20		1,5035
chloro- benzène	0,72	33,7	131,8	8,76	77,6	5,53	1,55	1,5250

a) Migration

Les hydrocarbures halogénés sont des solvants très MOBILES. Ils pénètrent facilement dans les corps poreux mais en ressortent aussi aisément.

b) Volatilité - rétention

Excepté pour le chlorobenzène, la phase I est inférieure à 15 min. pour tous les solvants repris au tableau. La phase II est également courte. Parmi les solvants chlorés étudiés, c'est le chlorobenzène qui reste le plus longtemps dans la peinture : un jour.

c) Dissolution

Les liaisons C-Cl sont susceptibles de s'ioniser en $C^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ vu l'électronégativité du chlore. Dans certaines molécules très symétriques, ces dipôles s'annulent (tétrachlorure, trans-dichloroéthane). Les halogénures non symétriques peuvent néanmoins fonctionner comme donneurs d'électrons.

Les halogénures saturés sont PEU IONISANTS, NON DISSOCIANTS (le dichlorométhane et le 1,2-dichlorométhane le sont plus que les autres), apolaires pour les symétriques et PEU POLAIRES pour les autres, PEU POLARISABLES. Certains peuvent former des faibles liaisons d'hydrogène

$\text{Cl}_2\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{H} \dots \text{O}$. Ils peuvent aussi être accepteurs de H^+ . Le tétrachlorure et le 1,2-dichloroéthane sont NON COORDINANTS.

Les halogénures aromatiques sont TRES POLARISABLES.

3. Toxicité

Ces solvants sont dangereux pour le foie, les reins et le système nerveux central. Vu leur action dégraissante, il faut aussi éviter le contact cutané.

Solvant	MAC ppm
dichlorométhane	500
chloroforme	50
tétrachlorure de C	10
1,2-dichloroéthane	50
1,1,1-trichloroéthane	350
1,1,2-trichloroéthylène	100
perchloroéthylène	100
chlorobenzène	75

4. Utilisation

Les solvants chlorés sont utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés solvantes très prononcées pour les matières grasses (nettoyage à sec). Ils dissolvent certaines résines naturelles, surtout les molles, mais plus difficilement les copals durs, la sandarac, la shellac, etc.

V. ALCOOLS

1. Nomenclature et exemples (18, 49, 50)

Les ALCOOLS sont des dérivés comportant un ou plusieurs (POLYOLS) groupements HYDROXYLES, OH portés par un carbone saturé.

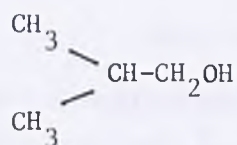
On distingue les alcools PRIMAIRES, $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$, SECONDAIRES, $\text{R}-\text{CHOH}-\text{R}'$ et TERTIAIRES, $\text{R}-\text{COH}-\text{R}'$.

|
R''

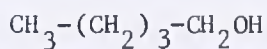
R-CH ₂ OH :	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH
	méthanol	éthanol	propanol



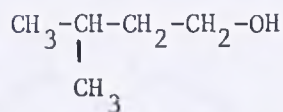
butanol



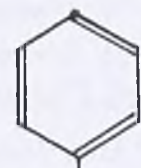
isobutanol



alcool amylique

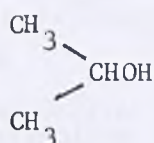


alcool isoamylique

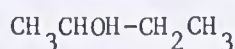


alcool benzylique

R-CHOH-R' :

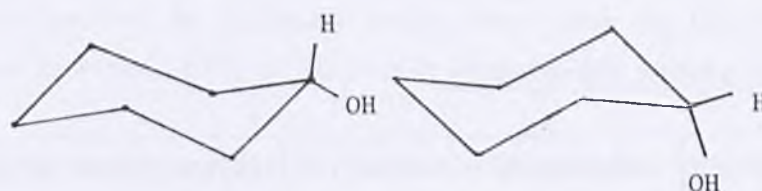


isopropanol



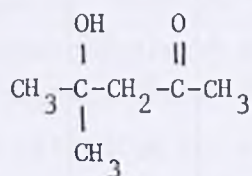
butanol

secondaire

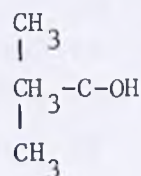


(équatorial-axial)

R-COH-R' :



diacétone alcool

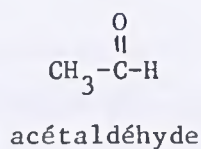
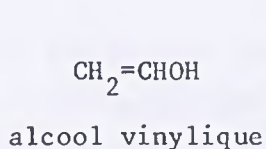


tertiobutanol

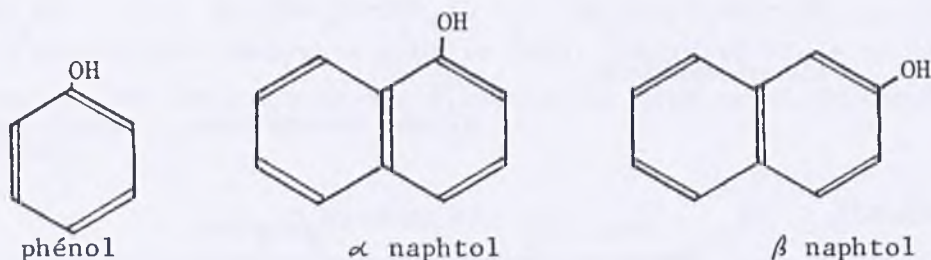
C'est l'éthanol (de l'arabe alkohol : matière subtile) qui a donné son nom à la fonction. Ses solutions aqueuses provenant de réactions de fermentation sont connues depuis la plus haute antiquité.

Etant donné sa grande affinité pour l'eau, l'alcool anhydre nécessite une préparation spéciale. Les solutions que l'on achète dans le commerce contiennent environ 5 % d'eau (alcool 95 %). Il est dénaturé par addition d'éther pour le rendre impropre à la consommation.

N.B. : Quand le groupement hydroxyle est porté par un carbone éthylénique, le dérivé est appelé ENOL, $\text{R}-\text{CH}_2=\text{CHOH}$. Ce sont des dérivés instables qui se transforment en dérivés carbonylés.



Quand l'hydroxyde est attaché à un cycle aromatique, le composé est un PHENOL.



Ces composés sont des solides à température ordinaire. Ils sont très répandus dans la nature (protéines, tanins, colorants, etc.)

2. Migration - évaporation - dissolution

SOLVANTS	PENETRATION (3)		VOLATILITE - RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	viscosité cP. 20°C	T. superf. dyn/cm 20° C	T° ébull. 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20° C	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
méthanol	0,52	23,8	65	100	262,8	31,2	1,65	1,3285
éthanol	1,08	22,9	78	40	204,3	25,7	1,7	1,3611
n-propa- nol	2,25	24,2	97	20(25°C)	163	20,1	1,7	1,3853
isopro- panol	2,22	21,7	82	33	159,4	18,3	1,7	1,3771
butanol	2,96	25,1	118	4,39	143,3	17,1	1,7	1,3992
isobuta- nol	3,94	23,3	108	10(21,9°C)	138,8	17,9	1,7	1,3962
butanol sec.	3,63	23,9	100	12,1				1,3949(d1)
tertiobu- tanol	5,37	20,8	83	30,6	134,4	12,2	1,7	1,3847
alc. amy- lique	3,50	25,8	138	2,8	136	5,1		1,4100
alc. isoam- ylique	4,65	24,2	132	2,3	120,6	14,7	1,7	1,4075
cyclo- hexanol	56,2(48)	34,2	161	1	105,4	15	1,7	1,465
alc. ben- zylique	6,39	41,1	205		108	13	1,7	1,5395
diacétone alcool	3,01	31,4	167	4	111		2,5	1,4242

a) Migration

Les alcools aliphatiques présentent des tensions superficielles comparables, mais une viscosité croissante avec la longueur de la chaîne carbonée. Leur pouvoir de pénétration diminue donc avec l'augmentation du poids moléculaire (29). Le diacétone alcool peut être considéré comme fort pénétrant.

b) Volatilité - rétention

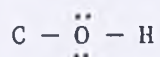
Dans l'ensemble, la phase I est rapide (entre 30 minutes et 4 heures), sauf pour le diacétone alcool et le cyclohexanol.

La rétention pendant la phase II est la moins élevée pour l'éthanol, suivi dans l'ordre du propanol, du butanol, du méthanol et de l'isopropanol. Les quantités retenues sont inférieures à 3 %. La durée de l'évaporation est de quelques jours, sauf pour le diacétone alcool où selon nos mesures, elle s'étale sur plus de 20 jours.

Les alcools présentent de fortes interactions intermoléculaires qui se traduisent par des chaleurs latentes de vaporisation élevées et des pressions de vapeur saturantes faibles. A poids moléculaire comparable, ils sont donc beaucoup moins volatils que les hydrocarbures aliphatiques correspondants et même que les dérivés halogénés. Le méthanol, en particulier, présente une très haute chaleur latente de vaporisation. Sa rétention est élevée.

c) Dissolution

Le groupement hydroxyle O-H se caractérise surtout par sa capacité de former des liens d'hydrogène. Les alcools peuvent fonctionner à la fois comme donneurs de protons, mais aussi comme accepteurs, grâce aux deux paires d'électrons non-liants de l'oxygène (électrons n) :



Ils sont de ce fait IONISANTS, COORDINANTS et PROTIQUES. Ils sont également DISSOCIANTS vu leur constante diélectrique élevée, le méthanol présentant la valeur la plus élevée.

Ils sont PEU POLARISABLES d'après leur indice de réfraction, sauf évidemment dans le cas de l'alcool benzylique où la proximité du cycle joue son rôle.

3. Toxicité (51)

Bien que les alcools soient dans l'ensemble peu dangereux, il faut se rappeler que le méthanol peut provoquer, surtout par ingestion, des troubles digestifs, métaboliques, neuropsychiques et oculaires. Le cyclohexanol a une action narcotique. Il affecte le foie, les reins et le système vasculaire. L'alcool isoamylique a des vapeurs toxiques dont l'inhalation prolongée conduit au coma.

Solvant	M.A.C. en ppm (52)
méthanol	200
éthanol	1000
isopropanol	400
propanol	200
n-butanol	100
cyclohexanol	50

4. Utilisation

Les alcools à faible poids moléculaire ne sont pas miscibles dans les hydrocarbures aliphatiques, avec lesquels ils ont fort peu d'interaction possible.

Par contre, grâce à leurs caractères coordinant et protique, ils se rangent parmi les solvants les plus utilisés en conservation. Ils dissolvent les résines naturelles y compris la sandarac, les copals, la shellac, etc. Ils sont donc fort utiles pour l'élimination des vernis. L'alcool n-butylique est utilisé dans de nombreuses formules industrielles de peintures, vernis et décapants, mais il est relativement toxique.

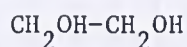
L'alcool benzylique est un solvant de la gélatine et, à chaud, de la caséine.

Le diacétone alcool dissout les huiles, graisses, cires et résines naturelles. Son action et sa rétention le rangent parmi les "décapants" (cf. p. 107).

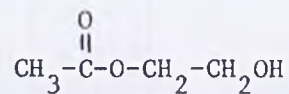
Le phénol dilué dans l'eau (3 : 1) est utilisé comme éluant dans la séparation des acides aminés, pour l'analyse des protéines (55).

Vbis. GLYCOLS - POLYOLS1. Nomenclature - exemples

Des solvants industriels importants comportent plusieurs fonctions hydroxyles : ce sont notamment des dérivés de l'éthylèneglycol.



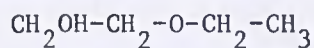
éthylèneglycol (E.G.)



E.G. monoacétate

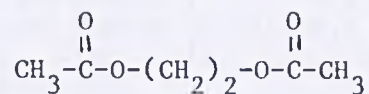


glycérine

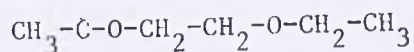


E.G. monoéthyléther

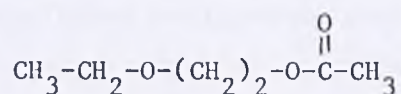
"cellosolve"



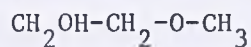
E.G. diacétate



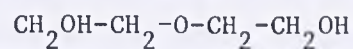
acétate de cellosolve



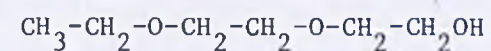
E.G. éthoxyéthylacétate



méthylcellosolve

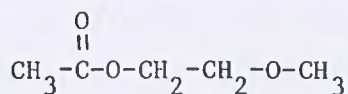


diéthylèneglycol



diéthylèneglycolmonoéthyléther

= "carbitol"



acétate de méthylcellosolve



propylèneglycol

2. Migration - évaporation - dissolution

SOLVANTS	PENETRATION		VOLATILITE-RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	viscosité (48) cP	T. superf dyn/cm (3)	T° ébull. 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20° C	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
éthylène- glycol (E.G.)	21	49,8	197	1 (54°C)	191	38,66	2,0	1,4318
di E.G.	38	45,7	245,5	1 (92°C)	150		2,3	1,4472
tri E.G.	47,8	45,2	287	0,1(83°C)	179		3,0	1,4568
E.G. acé- tate			182					
cello- solve	2,05	32	135	3,8				1,406
acétate de cel- losolve	1,2	31,8	156	1,2				1,4030
carbitol	3,85(25°C)	35,5	196	1 (45°C)	96,3			1,4273

a) Migration

Vu leur forte tension superficielle, les glycols présentent une importante pénétration capillaire, tempérée néanmoins pour les composés à haut poids moléculaire par une grande viscosité.

b) Volatilité - rétention

La volatilité très faible de ces composés et leur rétention élevée les rangent parmi les solvants les plus dangereux du point de vue de leur utilisation sur les objets d'art. Leur emploi est d'autant plus périlleux que leur pouvoir solvant est très efficace. Une fois appliqués sur une peinture par exemple, ils vont poursuivre insidieusement pendant plusieurs mois leur action ramollissante sur les liants, les colorants, les vernis. En outre, étant donné leur forte hygroscopicité (l'éthylèneglycol peut fixer jusqu'à deux fois son poids en eau), ils vont fixer l'humidité ambiante, ce qui est dangereux pour les liants et vernis et favorise la croissance de moisissures.

Nous déconseillons donc formellement leur utilisation sur des corps poreux.

c) Dissolution

Les propriétés sont celles des alcools : POLAIRES, IONISANTS, COORDINANTS, PROTIQUES, DISSOCIANTS et moyennement POLARISABLES. Leurs interactions spécifiques nombreuses et diverses les rangent parmi les DECAPANTS.

3. Toxicité

Vu leur faible volatilité, ils ne présentent de réels dangers que par ingestion (reins, oedème pulmonaire, ...). La dose léthale d'éthylèneglycol pour l'homme est de 1,4 ml/kg.

Solvant	MAC (ppm)
cellosolve	200
acétate de cellosolve	100
méthylcellosolve	25
acétate de méthylcellosolve	25

L'éthylèneglycolméthyléther (méthylcellosolve) a provoqué de graves intoxications dans l'industrie (anémie, retardation mentale, etc.).

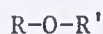
4. Utilisation

Ces alcools sont miscibles en toute proportion avec l'eau. On peut aisément les mélanger aux autres alcools, aux cétones, mais pas ou très difficilement aux hydrocarbures saturés et aromatiques, et leurs dérivés halogénés.

Les glycols sont utilisés comme antigels et comme agents humidifiants. L'industrie des peintures et des matières plastiques les utilisent comme solvants. Ils entrent notamment dans la composition des encres d'imprimerie et pour stylos à bille. Ils dissolvent les huiles, la plupart des résines naturelles et synthétiques, la caséine, les dextri-nes, la gélatine, etc. Répétons que, malgré leur intéressant pouvoir solvant, il vaut mieux les éviter en conservation car ils sont fortement retenus dans les corps poreux.

VI. ETHERS - OXYDES1. Nomenclature - exemples

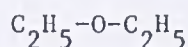
Les éthers-oxydes sont des composés de formule :



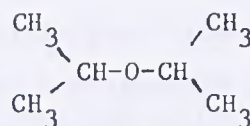
qui résultent de l'union de deux alcools avec élimination d'une molécule d'eau. Les alcools peuvent être identiques (ETHERS SIMPLES) ou différents (ETHERS MIXTES).

Les éthers subissent une autoxydation plus rapide à la lumière qu'à l'obscurité. Il se forme le plus souvent des peroxydes instables (explosion possible) qui se décomposent spontanément en acides, alcools et éthers ; leur hydrolyse donne de l'eau oxygénée, des aldéhydes et des alcools. Ces produits oxydants peuvent être dangereux pour les liants, vernis, pigments, colorants, fibres, etc. Il est donc prudent de s'assurer de l'absence de peroxydes dans les solvants éthers que l'on utilise.

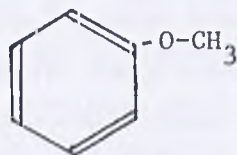
Ils réagissent avec les dérivés chlorés qui échangent leur chlore contre des radicaux variés. La réaction peut être violente.



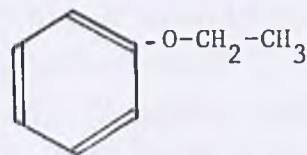
éther éthylique



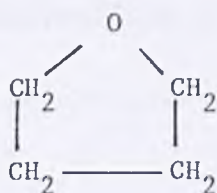
éther isopropylique



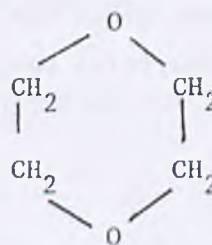
méthylphényléther



éthylphényléther "phénétole"



tétrahydrofurane



dioxane

N.B. Nous avons décrit les éthers de glycols sous la rubrique "glycols-polyols", vu leurs propriétés très comparables.

2. Migration - évaporation - dissolution

	PENETRATION		VOLATILITE-RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	viscosité cP 20°C	T. superf. dyn/cm 20° C	T° ébull. 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20° C	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
éther éthylique	0,24	18,6	34,6	400(18°C)	86,08	4,4	1,25	1,3526
ét.isopropylique	0,38	18,3	68,4	200(30°C)	68		1,3	1,3679
ét.nbutylique	1,6	22,9(48)	142,4		68,8		1,2	1,3992
ét.isoamylique		24,8(48)	173,4	1(18°C)	65,9	3,14		
tétrahydrofurane	0,51	28,2	66	76(25°C)		7,58	1,7	1,4050
dioxane	1,15	33,7	101,3	40(25°C)	98,6	2,23	0,4	1,4224
ét.méthylphényl			155,4				1,27	1,5179
ét.éthylphényl			170				1,0	1,5076

a) Migration

Malgré leur faible viscosité, les éthers aliphatiques sont peu pénétrants, car leur évaporation est trop rapide. Par contre, le tétrahydrofurane, un éther cyclique, peut être considéré comme fort pénétrant.

b) Evaporation

La phase I prédomine chez les éthers diéthyliques et diisopropyliques. C'est le dernier qui présente l'évaporation la plus rapide (environ 10 minutes). Le tétrahydrofurane est retenu près de 14 jours.

Les éthers aliphatiques de faible poids moléculaire sont beaucoup plus volatils que les alcools correspondants, car les OH responsables des fortes interactions par liens H n'y sont plus présents.

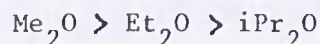
c) Dissolution

Les éthers contiennent des oxygènes porteurs d'électrons n non

liants $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$. Ils peuvent donc fonctionner comme donneurs d'électrons. Ils sont dès lors IONISANTS, COORDINANTS et accepteurs de protons.

Ils sont PEU DISSOCIANTS vu leur faible constante diélectrique (contrairement aux alcools correspondants) et aussi moins POLAIRES que les alcools. Le moment dipolaire varie avec l'angle C-O-C et aussi à cause de l'effet des dipôles induits dans les CH_3 qui s'opposent au dipôle COC (49,58).

Le caractère donneur d'électrons (donc la basicité selon Lewis) varie selon la disponibilité du doublet d'électrons porté par l'oxygène. Des études par spectrométrie infrarouge ont montré que les éthers de phénols sont moins basiques que les éthers aliphatiques et que les éthers cycliques (tétrahydrofurane) sont plus basiques que les éthers "ouverts". Dans les éthers acycliques, l'ordre de basicité décroissante généralement trouvé est



3. Toxicité

L'éther éthylique est connu pour ses propriétés anesthésiques. Les éthers en général exercent une action irritante sur les voies respiratoires, les yeux, la peau et les muqueuses. Le dioxane et le tétrahydrofurane peuvent en outre attaquer le foie et les reins.

Solvant	MAC (ppm)
éthyléther	400
diisopropyléther	500
dioxane	50
tétrahydrofurane	200

4. Utilisation

Les éthers aliphatiques sont de très bons solvants des huiles, graisses et cires. L'éther isopropylique peut être utilisé pour l'élimination de la cire d'abeille superflue après une fixation.

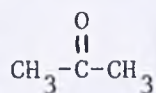
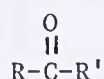
En les mélangeant à des hydrocarbures aromatiques, on obtient de bons solvants pour résines naturelles non vieilles (cf. triangle de solubilité).

Le dioxane est utilisé comme solvant des résines cellulosiques (acétate, éthyl-benzyl). Il dissout aussi certains colorants et des composés inorganiques. Le tétrahydrofurane est souvent utilisé pour dissoudre des hauts polymères et en particulier le chlorure de polyvinyle.

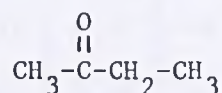
VII. CETONES

1. Nomenclature - exemples

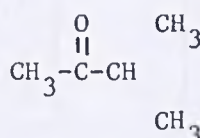
Les cétones contiennent le groupement CARBONYLE (C=O)



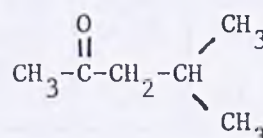
acétone



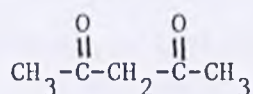
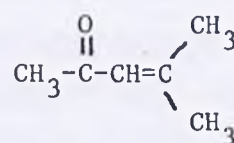
méthyléthylacétone



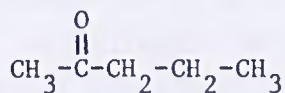
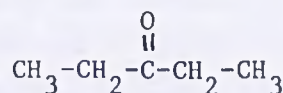
méthylisopropylcétone



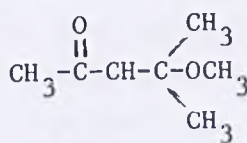
méthylisobutylcétone

acétylacétone
ou 2,4-pentanedione

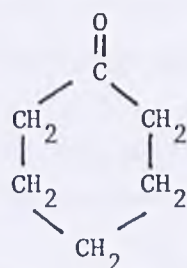
oxyde de mésityle

2-pentanone
méthylpropylcétone

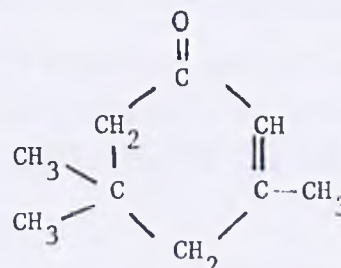
3-pentanone



pentoxone



cyclohexanone



isophorone

2. Migration - évaporation - dissolution

Solvants	PENETRATION		VOLATILITE-RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	viscosité cP (3)	T. su- perf. (3)	T° ébull. 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20° C	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
acétone	0,31	24,9	56,2	185	125,3	21,45	2,7	1,3588
méthyléthyl	0,36	25,2	79,5	100 (25°C)	106	25,45	2,7	1,3785
méthyliso- propyl			89	20 (18°C)	89,9		2,7	1,3878
méthyl n- butyl	0,63		127	10	83	12	2,7	1,4024
méthyliso- butyl	0,53	24,3	116	15	87	13,11	2,7	1,3958
méthylamyl	0,81		150	3	83			1,410
acétylacé- tone	0,66	31,3	140,5					1,4512
cyclohexa- none	2,10	34,8	159	5 (26°C)	98	18,20	2,7	1,4500
oxyde de mésityle	0,88	29,2	129	8,7	86	15		1,444
2-pentanone	0,46	24,9	102	10 (17,9°C)	91			1,3895
3-pentanone	0,45	25,4	101,5	30	91	15		1,3905
pentoxone			159	2,6	79			1,4181
isophorone	2,62	31,7	215	0,3				1

a) Migration

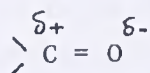
Vu leur faible viscosité et leur tension superficielle moyenne, les cétones sont dans l'ensemble pénétrantes.

b) Volatilité - rétention

Dans l'ensemble des cétones étudiées, la phase I de l'évaporation est rapide (moins d'une demi-heure). La quantité de rétention au cours de la phase II est faible (moins de 3 %) et la durée est courte, 4 jours pour la méthyl-isobutylcétone qui est une cétone peu volatile.

c) Dissolution

La liaison carbonyle C = O forme un dipole du fait de l'électronégativité de l'oxygène, les électrons π de la double liaison sont plus attirés sur l'oxygène que sur le carbone :



Par ailleurs, l'oxygène porte deux paires d'électrons non liants : il peut fonctionner comme donneur d'électrons n. Les cétones sont donc DIPOLAIRES, IONISANTES, DISSOCIANTES, COORDINANTES, ACCEPTEURS de PROTONS et, ainsi que l'indiquent les indices de réfraction, PEU POLARISABLES.

3. Toxicité

Comme elles sont très odorantes, il y a peu d'intoxication car on les détecte rapidement. Elles peuvent provoquer des troubles digestifs, des irritations (yeux, voies respiratoires, peau) et une action narcotique.

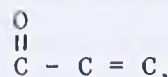
Solvant	MAC (ppm)
acétone	1000
méthyléthylcétone	200
méthyl-n-propyl-	200
méthyl-n-butyl-	100
méthylisobutyl-	100
isophorone	5
cyclohexanone	50
1-méthylcyclohexanone	50

4. Utilisation

Les cétones figurent parmi les solvants les plus utilisés industriellement. Elles sont de bons solvants des matières grasses, huiles, cires ..., de certaines résines naturelles (pas la shellac), de nombreux polymères synthétiques (acétate de cellulose, éthylcellulose, P.V.A., méthyl métacrylate ...) et de colorants (encres).

La méthyléthylcétone est fort utilisée pour la fabrication de colle à base de caoutchouc nitrile et néoprène, pour les nitrocelluloses et les résines vinyliques. Nous l'utilisons de préférence à l'acétone (cf. chapitre III) car elle produit moins de blanchiment. La cyclohexanone entre dans la formulation de nombreux solvants pour peinture, vernis et encres. Sa toxicité rend son utilisation peu recommandable.

L'isophorone est un très bon solvant de nombreuses résines naturelles et synthétiques mais vu le système



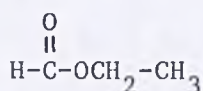
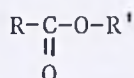
elle est très sensible à l'oxydation et jaunit rapidement. Il vaut donc mieux l'éviter en conservation. On peut faire la même remarque pour l'oxyde de mésityle. L'acétylacétone a aussi tendance à jaunir.

Le pentoxone est très utilisé dans l'industrie des peintures car il permet d'obtenir des mélanges peu visqueux et peu volatils à la fois.

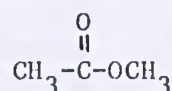
VIII. ESTERS

1. Nomenclature - exemples

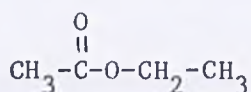
Les esters résultent d'une réaction entre un alcool et un acide avec élimination d'eau. Ils répondent à la formule générale :



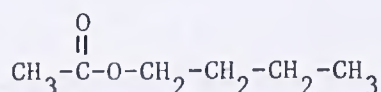
formiate d'éthyle



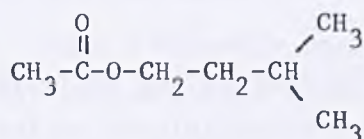
acétate de méthyle



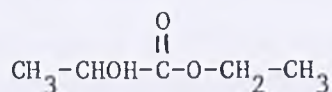
acétate d'éthyle



acétate de butyle



acétate d'isoamyle

lactate d'éthyle
éthyl-2-hydroxypropanoate

L'acétate d'amyle commercial est un mélange d'isomères dont le plus important est l'acétate d'isoamyle.

2. Migration - évaporation - dissolution (3, 48, 56)

SOLVANTS	PENETRATION		VOLATILITE - RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	visc. cP 20°C	T. superf. dyn/cm 20°C	T° ébull. 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20° C	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
formiate d'éthyle	0,36	24,5	54,3	200	97	9,1	1,9	1,3597
formiate d'amyle	0,8	25	123,5			7,7	1,9	1,398
acétate de méthyle	0,35	25,7	57,8	200(24°C)	104,4	7,3	1,7	1,3593
acétate d'éthyle	0,41	24,7	77,1	100(27°C)	87,6	6,4	1,8	1,3725
acétate de propyle	0,58	24,6	101,6	20(16°C)	80	8,1	1,9	1,384
acétate d'iso- propyle	0,46	22,9	88,8	40(17°C)	79,4		1,9	1,3772
acétate de butyle	0,64	25,7	126,5	10	73,9	5,1		1,3951
acétate d'amyle	0,87	25,8	142,1		69	4,81	1,8	1,4005
propionate de butyle			146,5				1,9	1,401
propionate d'amyle	0,94		160		63	4,25		1,406
lactate d'éthyle	2,6	30	154,5	1,8			1,9	1,4118
malonate d'éthyle			198-199					1,4143

a) Migration

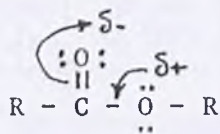
Vu leur tension superficielle moyenne (environ 25 dyn/cm) et leur faible viscosité, les esters ont une capacité de pénétration dans les corps poreux assez comparable à celle des cétones.

b) Evaporation

La phase I est inférieure à 10 minutes pour le formiate d'éthyle et les acétate de méthyle, éthyle et isopropyle. Elle reste en deçà d'une heure pour l'acétate de butyle et de 4 heures pour l'acétate d'amyle. La rétention pendant la phase II est faible (1 à 2 %). La durée de cette phase II est généralement courte (de 30 minutes à quelques heures). Signalons néanmoins deux solvants esters qui sont retenus plus longtemps : l'acétate d'amyle (environ 4 jours) et le malonate d'éthyle (plusieurs mois).

c) Dissolution

Les esters sont des solvants assez inertes. Ils sont PEU DISSOCIANTS, PEU IONISANTS, PEU POLARISABLES. Ils possèdent des paires d'électrons non liants sur les atomes d'oxygène, mais il faut tenir compte d'une certaine délocalisation des électrons à l'intérieur du groupe.



Ils peuvent fonctionner comme accepteurs de protons.

3. Toxicité

A forte concentration, les esters présentent une action anesthésique. L'acétate de méthyle libère du méthanol dans l'organisme.

Dans l'ensemble, la plupart des esters aliphatiques et aromatiques utilisés dans l'industrie sont peu toxiques.

Solvant	MAC (ppm)
formiate de méthyle	100
formiate d'éthyle	100
acétate de méthyle	200
acétate d'éthyle	400
acétate de propyle	200
acétate de butyle	200
acétate d'amyle	100

4. Utilisation

Les esters constituent une importante catégorie de solvants pour l'industrie des peintures, des encres, en parfumerie et cosmétologie, en pharmacie ... Ils ont été les premiers solvants des résines nitrocellulosiques et ils sont d'excellents solvants pour un grand nombre de résines naturelles et synthétiques non vieilles.

Les acétates sont les plus utilisés, surtout l'acétate d'éthyle que l'on additionne souvent à de l'alcool, par exemple pour dissoudre l'acétate de cellulose (5 à 30 %) et les résines naturelles.

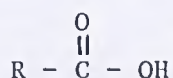
Les propionates présentent une volatilité plus faible que celle des acétates et un pouvoir solvant légèrement inférieur. Ils peuvent être

utiles pour fabriquer des vernis qui doivent sécher en atmosphère humide, car ils évitent la condensation d'eau qui accompagne un séchage trop rapide.

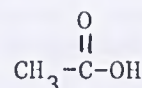
IX. ACIDES CARBOXYLIQUES

1. Nomenclature et exemples

Les acides carboxyliques contiennent le groupement CARBOXYLE



acide formique



acide acétique

2. Migration - évaporation - dissolution

SOLVANTS	PENETRATION		VOLATILITE-RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	visc. cP 20°C	T. superf dyn/cm 20°C	T° ébull. 760 mm Hg	P. vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal/g	Cte diélec-trique	moment dipolaire debyes	20 n _D
acide formique	1,8	37,6	100,7	40				1,3714
acide acétique	1,22	27,8	118,2	11,7	97,1	6,4	1,5	1,3718

a) Migration

L'acide formique et l'acide acétique sont fortement pénétrants.

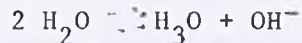
b) Evaporation

L'évaporation est très lente dès le début ; il n'y a pratiquement pas de phase I. La rétention est très élevée, ce qui range ces composés parmi les additifs dangereux à n'utiliser qu'en faible quantité. Dans nos expériences, l'échantillon traité n'était pas encore revenu à son poids initial avant dépôt de l'acide, même après 9 mois d'attente. La différence de poids (environ 0,02 %) pourrait être due à la formation de formiates et d'acétates (sels ou esters).

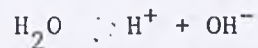
c) Dissolution

Les acides carboxyliques font, comme leur nom l'indique, partie de la catégorie des acides. Il est utile de rappeler en quelques mots la signification de ce terme.

L'eau pure H_2O contient une très petite proportion d'ions formés par dissociation selon l'équation :



que l'on écrit d'habitude



où H^+ , l'ion hydrogène s'appelle aussi PROTON. Comme au total l'eau pure est neutre, la quantité d'ions positifs est égale à la quantité d'ions négatifs. A la température de $25^\circ C$, leur concentration est de 10^{-14} ions g/l. On peut montrer que dans toute solution aqueuse diluée, le produit des concentrations des ions H^+ et OH^- est constant et égal à 10^{-14} ions g/l.

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \text{ ions g/l}$$

Quand on introduit un acide, par exemple de l'acide acétique, il se dissocie en partie et il ajoute des ions H^+ dans l'eau



Le nombre d'ion OH^- dans l'eau doit donc diminuer pour que le produit $[OH^-] \times [H^+]$ reste égal à 10^{-14} ions g/l. La solution devient ACIDE.

Pour la facilité, on a convenu d'une échelle plus pratique, à l'aide des valeurs du pH (Sörensen).

$$pH = \log_{10} \frac{1}{[H^+]}$$

De 0 à 6, les solutions sont acides, neutres pour le pH 7 et basiques entre les pH 8 à 14.

La force d'un acide est liée à son degré de dissociation dans l'eau

et on la caractérise par la constante d'équilibre de la réaction de dissociation à température constante :



$$\frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = K_a \text{ constante de dissociation}$$

$$pK_a = \frac{1}{\log_{10} K_a} = -\log K_a$$

Quand l'acide est faible, il est peu dissocié et K_a est petit.

Constantes de dissociation K_a (25° C) (46)

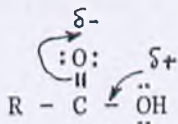
Solvant	acide formique	acide acétique
eau	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
eau 90 % + méthanol 10 %		$1,25 \cdot 10^{-5}$
eau 80 % + méthanol 20 %		$8,34 \cdot 10^{-6}$
benzène		trop petit pour être mesuré

L'acide formique est donc plus fort que l'acide acétique, ce qui est sans doute dû en partie à l'effet inductif du groupe CH_3 .

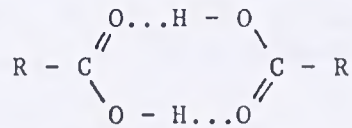
Dans d'autres solvants que l'eau, la dissociation dépendra de la basicité du solvant (cf. tableau).

Cette basicité peut être envisagée selon la définition de Bronsted, selon laquelle LES BASES SONT DES ACCEPTEURS DE PROTONS ou de Lewis : LES BASES SONT DES DONNEURS D'ELECTRONS. Pour les ACIDES, la définition de Bronsted les décrit comme DONNEURS de PROTONS et celle de Lewis comme ACCEPTEURS D'ELECTRONS.

Les acides carboxyliques peuvent présenter une structure dipolaire par délocalisation des électrons :



Ils sont PROTIQUES mais aussi accepteurs de protons. Ils se trouvent d'ailleurs d'habitude sous forme dimère :



En conclusion, les acides carboxyliques sont IONISANTS, DIPOLAIRES, PEU POLARISABLES, PROTIQUES.

3. Toxicité

L'acide formique est un puissant irritant de la peau et des muqueuses. L'acide acétique produit des irritations cutanées, oculaires, des muqueuses respiratoires et l'érosion des dents. D'habitude, le désagrément par irritation oculaire sert d'avertissement avant d'atteindre des doses vraiment dangereuses.

Acide	MAC (ppm)
acide formique	5
acide acétique	10

4. Utilisation

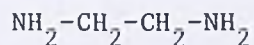
L'addition d'acides carboxyliques est efficace quand on cherche à éliminer des couches à base de protéines ou de calcaire (cf. chapitre III).

L'acide acétique très dilué est ajouté à la colle animale pour en améliorer la pénétration lors de la fixation. Classiquement, on prépare la colle en laissant gonfler 750 g de colle animale dans 1500 ml de vinaigre commercial pendant un an dans une cave obscure. Après ce délai, le pH de la solution est de 4, ce qui correspond à une viscosité faible de la gélatine (min. à pH 5). Par ailleurs, l'acide acétique forme avec l'eau un azéotrope (30 % acide acétique + 97 % eau) à plus bas point d'ébullition que les deux constituants, à 76,6° C, ce qui est favorable pour le séchage.

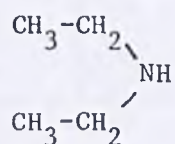
X. AMINES1. Nomenclature - exemples

Le groupe AMINES est constitué d'un atome d'azote portant deux atomes d'hydrogène NH_2 , AMINES PRIMAIRES, un atome d'hydrogène NH , AMINES

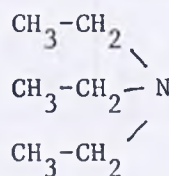
SECONDAIRES ou trois radicaux hydrocarbonés $\text{N} \begin{matrix} / \text{R}_1 \\ - \text{R}_2 \\ \backslash \text{R}_3 \end{matrix}$, AMINES TERTIAIRES.



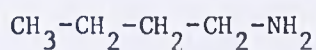
éthylènediamine



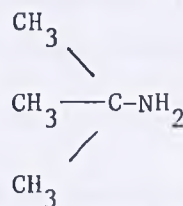
diéthylamine



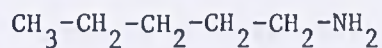
triéthylamine



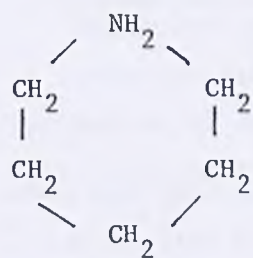
n-butylamine



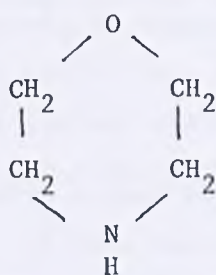
tertiobutylamine



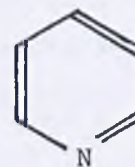
n-amylamine



cyclohexylamine



morpholine



pyridine

2. Migration - évaporation - dissolution

	PENETRATION		VOLATILITE-RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	visc. cP 20°C	T. superf dyn/cm 20°C	T° ébull. 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
éthylène- diamine			116-117					1,4540
triéthylamine			89-90					1,4003
n-butylamine			78			1,3		1,4010
tertiobuty- lamine			46,4			0,7		1,37
n-amylamine	1,018	24,4	104	35(26°C)	108	1,3		1,4068
cyclohexyla- mine			134,5					1,4565
morpholine	2,23	37,5	129			1,58		1,4540
pyridine	0,97	38	115,5	20(20°C)		2,2		1,5102

a) Migration

Nous manquons de données pour les amines aliphatiques, car leur effet corrosif aurait endommagé nos appareils de mesure.

L'amylamine est moyennement pénétrante. La morpholine et la pyridine sont très fortement pénétrantes.

b) Evaporation

Les amines s'évaporent très lentement, même celles dont la température d'ébullition est basse (tertiobutylamine : 46,4° C). La rétention est très élevée (plus de 10 % pendant plus d'un mois pour la n-butylamine). Il faut aussi tenir compte de la fixation d'eau due à leur forte HYGROSCOPICITÉ. L'ammoniaque (6N) présente une rétention moindre (moins de 3 % après 15 heures).

c) Dissolution

Les amines sont des bases. Les amines primaires sont même des bases plus fortes que l'ammoniaque. Comme pour les acides, la force d'une base est liée à son degré de dissociation dans l'eau et on la caractérise par la constante d'équilibre de la réaction de dissociation à température ordinaire :



tons (alcools) ou capteur de protons (cétones).

Les amines sont donc IONISANTES, PEU POLAIRES, PEU DISSOCIANTES, moyennement POLARISABLES et DISPERSIVES, COORDINANTES (donneurs n). Les amines primaires et secondaires sont PROTIQUES.

3. Toxicité

Les vapeurs et les solutions ont une intense action irritante sur la peau, les yeux, les voies respiratoires. Les amines aromatiques sont cancérigènes.

Solvant	MAC (ppm)
aniline	5
diméthylamine (gaz)	10
éthylamine	10
diéthylamine	25
éthylènediamine	10
cyclohexylamine	10
isopropylamine	5
butylamine	5

4. Utilisation

L'utilisation des amines est peu recommandable en conservation. Elles présentent de nombreux dangers et pour les oeuvres et pour l'opérateur : elles sont très toxiques, pénétrantes, corrosives et hygroscopiques. Elles attaquent les huiles même vieilles, les résines terpéniques et de nombreux pigments et colorants.

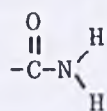
Dans les cas de très vieux surpeints huileux qui résistent à tous les autres solvants, il faut parfois se résoudre à utiliser un solvant alcalin. Il est alors préférable d'employer de l'ammoniaque, car il est moins basique et sa rétention est moindre.

La pyridine a été utilisée (59) pour éliminer des collages à la shellac sur des céramiques. La pyridine dissout en outre des colorants dont l'indigo et même des composés inorganiques (ex. : carbonate de zinc).

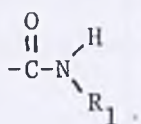
XI. AMIDES CARBOXYLIQUES

1. Nomenclature - exemples

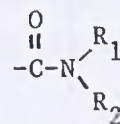
Le remplacement du groupe OH d'un acide carboxylique par un atome d'azote substitué forme le groupe AMIDE. Selon les substituants de l'azote, on distingue les amides PRIMAIRES,



AMIDES PRIMAIRES

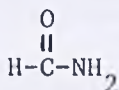


SECONDAIRES

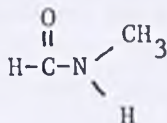


TERTIAIRES

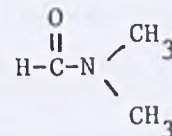
SECONDAIRES et TERTIAIRES. Les "acides aminés", constituants de base des protéines, sont des amides. Les amides cycliques sont appelées LACTAMES.



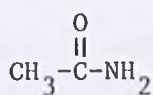
formamide



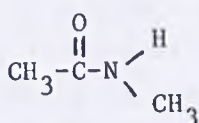
N-méthylformamide



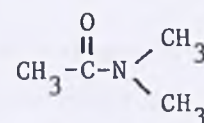
diméthylformamide



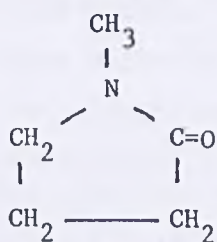
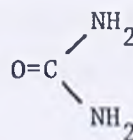
acétamide (solide)



N-méthylacétamide



diméthylacétamide

N-méthylpyrrolidone
(lactame)

urée

2. Migration - évaporation - dissolution

	PENETRATION		VOLATILITE-RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	visc. 20°C cP(57)	T. superf 20°C dyn/cm	T° ébull. 760mm Hg	P vap. mm Hg	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
formamide	3,30	58,35	210			109,5	3,71	1,4475
N-méthylfor- mamide			180,5			182,4	3,8	1,4310
diméthylfor- mamide	0,80	37,9	153	3,7		36,7	3,8	1,4269
N-méthylacé- tamide			202,4			175,7	4,3	1,4277
diméthylacé- tamide	0,92	38,1	165,5				3,8	1,4356
N-méthylpyr- rolidone		42,9	204			33	4,1	1,4666

a) Migration

Parmi tous les solvants utilisés en conservation, les amides se classent parmi les plus pénétrants.

b) Evaporation

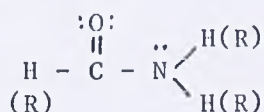
Les amides primaires et N-monosubstitués étant fortement autoassociés sont peu volatils (cf. interactions spécifiques ou dissolution).

La formamide ne présente pratiquement pas de phase I. Son évaporation est très lente dès le début et sa rétention très élevée. Ce solvant est donc très dangereux et il vaudrait mieux l'éviter sur des couches picturales.

Le diméthylformamide est également peu volatil, mais la rétention diminue notablement après quelques heures.

c) Dissolution

Les amides présentent des constantes diélectriques très élevées : ils sont donc TRES DISSOCIANTS. Leur moment dipolaire les range aussi parmi les composés TRES POLAIRES. Ils sont en outre POLARISABLES.



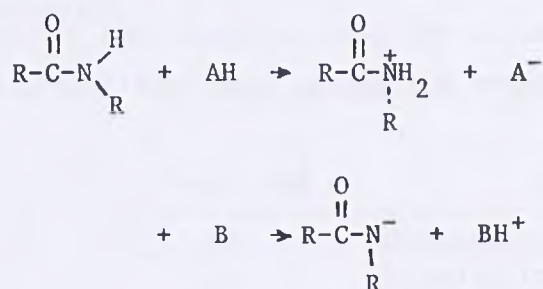
L'oxygène porte deux paires d'électrons non liants, l'azote, une paire. Ils peuvent donc jouer le rôle de BASE (selon Lewis) = ce sont des solvants COORDINANTS. L'association amide - acide se fait surtout sur l'oxygène (60). La basicité des amides dépend de leur substitution.

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ est moins basique que $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$, vu l'effet inductif du groupe CH_3 . En solution aqueuse, les amides sont d'ailleurs pratiquement neutres, car il y a délocalisation des électrons non liants de l'azote :



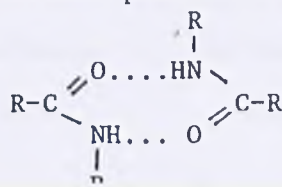
L'orbitale basique de l'azote est conjuguée avec l'orbitale π du groupe carboxyle, ce qui provoque la rigidité du lien "peptidique" $\text{CO}-\text{NH}$ et une basicité inférieure à celle des amines.

Les amides comportant un atome d'hydrogène sur l'azote sont des solvants AMPHOTERES, ils peuvent fonctionner soit comme acides, soit comme bases (formamide, N-méthylformamide, N-méthylacétamide, acétamide)



Les amides peuvent, par ailleurs, se comporter comme capteurs de protons vu leurs paires d'électrons libres et, ceux qui présentent des hydrogènes sur l'azote peuvent en outre être PROTIQUES (amides primaires et N-monosubstitués).

Ici aussi, les données de la littérature plaident en faveur de la fixation du proton sur l'oxygène plutôt que sur l'azote. Les amides primaires et N-monosubstitués peuvent s'auto-associer.



Cette auto-association joue un rôle considérable dans les propriétés des protéines et des polyamides synthétiques (nylon).

Quand on mélange ces amides avec un autre solvant, accepteurs de protons, il faut qu'ils soient très basiques pour rompre cette auto-association et la concentration de l'amide doit être très faible. Par contre, si le solvant est donneur de protons, la rupture de l'auto-association est plus fréquemment observée.

Les lactames (ex. 2-pyrrolidone) forment des auto-associations très stables quand les cycles sont petits (forme cis). La protonation se fait aussi sur l'oxygène.

Si on veut mélanger un amide avec un autre solvant pour le nettoyage d'oeuvres d'art, on aura donc intérêt à éviter des solvants protiques (ex. alcools) car ils entreraient en compétition pour l'association avec le substrat à dissoudre, ce qui diminuerait l'efficacité de la solubilisation.

3. Toxicité

La formamide est un irritant modéré de la peau et des muqueuses.

L'exposition prolongée au DMF peut provoquer des troubles digestifs, de l'insomnie, de l'intolérance à l'alcool, des irritations cutanées.

Solvant	MAC (ppm)
diméthylformamide	20
diméthylacétamide	10
acétamide	cancérogène

4. Utilisation

Etant donné leur fort pouvoir pénétrant et leurs multiples interactions spécifiques possibles, les amides sont des solvants extrêmement efficaces à ranger dans la catégorie des décapants, car ils ramollissent les huiles même après vieillissement prolongé. Leur utilisation est donc à exclure pour nettoyer des tableaux récents jusqu'au XVIIIe siècle compris.

La formamide dissout la caséine, le glucose, les tannins, l'amidon,

la lignine, mais aussi des sels inorganiques, chlorures de cuivre, zinc, étain, cobalt, fer, aluminium, nickel, les acétates de métaux alcalins et quelques sulfates et nitrates. On l'emploie comme plastifiant des papiers, colles animales et végétales.

La diméthylformamide est parfois appelée le "solvant universel organique". Il dissout un grand nombre de résines naturelles, y compris la shellac et les copals, et ramollit les huiles mêmes très âgées. Il faut y faire appel pour éliminer la plupart des vieux surpeints à l'huile. Il est recommandé de l'additionner d'un solvant plus volatil mais non protique comme le toluène, un solvant chloré ou l'acétate d'éthyle.

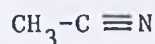
Le diméthylacétamide peut servir de solvant électrolytique non aqueux.

L'urée est utilisée pour assouplir la cellulose dans l'industrie des papiers, grâce notamment à son fort pouvoir capteur de protons.

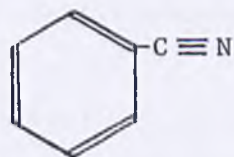
XII. NITRILES

1. Nomenclature - exemples

Les nitriles sont des composés contenant le groupement CYANO :



acétonitrile



benzonitrile

2. Migration - évaporation - dissolution

	PENETRATION		VOLATILITE-RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	visco- sité cP (3)	T. superf (3)	T° ébull. 760 mm Hg	P vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal/g	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
acétonitrile	0,32	30,2	81,6	60(16°C)	174	37,5	3,5	1,3442
benzonitrile			190,7			25,2	3,9	1,5289

a) Migration

L'acétonitrile se range parmi les solvants TRES PENETRANTS.

b) Evaporation

L'acétonitrile s'évapore rapidement (1 heure environ) et ne présente pratiquement pas de phase II, donc très peu de rétention.

c) Dissolution

Les nitriles sont TRES DISSOCIANTS, DIPOLAIRES et les dérivés aromatiques sont POLARISABLES.

En outre, vu la présence de l'atome d'azote qui possède une paire d'électrons non liants, ils sont BASIQUES selon la définition de Lewis, mais la basicité est fortement diminuée par la proximité de la triple liaison : le K_b est trop faible pour être mesuré.

Ils sont APROTIQUES mais peuvent accepter un proton.

3. Toxicité

Ces composés, si intéressants du point de vue des solvants, sont malheureusement très toxiques. Ils peuvent pénétrer dans l'organisme par inhalation, ingestion et par la peau. L'intoxication se manifeste par des nausées, asténie, difficultés respiratoires et l'issue peut être mortelle.

Solvant	MAC (ppm)
acétonitrile	20

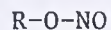
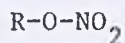
Il est donc déconseillé de les utiliser sans absolue nécessité.

4. Utilisation

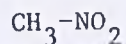
L'acétonitrile dissout un grand nombre de composés organiques (graisses, huiles, goudrons, stéroïdes colorants ...) et inorganiques (nitrate d'argent, bromure de magnésium ...).

XIII. DERIVES NITRO-1. Nomenclature - exemples

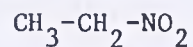
On distingue quatre types de composés :
les NITRATES , les NITRITES , les dérivés NITRO- et NITROSO



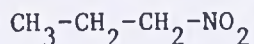
Pour ce qui est des solvants, seuls les dérivés nitro- présentent de l'intérêt :



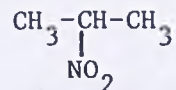
nitrométhane



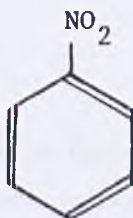
nitroéthane



1-nitropropane



2-nitropropane



nitrobenzène = essence de "MIRBANE"

2. Migration - évaporation - dissolution

SOLVANT	PENETRATION		VOLATILITE - RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	visco- sité cP	T. superf dyn/cm 20°C	T° ébull. 760 mm Hg	P. vap. mm Hg 20°C	L. vap. cal/g	Cte diélec. 25° C	moment dipo- laire debyes	20 n _D
nitro- méthane	0,62	37	101,1	27,8		38,6	3,1	1,3935
nitro- éthane	0,66	31	114,0	15,6				1,3916
1-nitro- propane		30(56)	131,6	7,5	10,37(25°C)		3,19	1,4015
2-nitro- propane		30(56)	120,3	12,9	9,88(25°C)		3,7	1,3941
nitro- benzène	2,03		210,8			34,8	4,0	1,5525

a) Migration

Les dérivés nitro- sont TRES PENETRANTS.

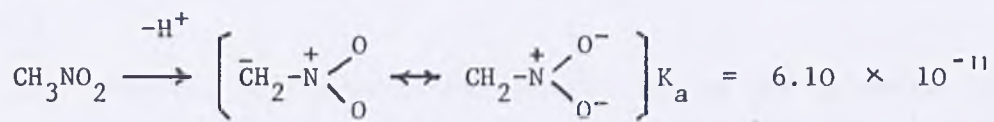
b) Evaporation

Nous n'avons pas jusqu'à présent réalisé de mesures pour ces composés.

c) Dissolution

Les dérivés NITRO- sont DISSOCIANTS et POLAIRES. Les aromatiques sont très POLARISABLES.

L'électronégativité des deux oxygènes donne au lien hydrogène-carbone adjacent un caractère acide : (50)

3. Toxicité

La toxicité des dérivés nitro- augmente avec le poids moléculaire. Ils peuvent provoquer des chutes de tension, des nausées, des céphalées et dans les cas les plus graves de la méthémoglobinémie.

Le nitrobenzène est particulièrement toxique.

Etant donné ces dangers, il est recommandé d'éviter si possible l'usage de ces solvants.

Solvant	MAC (ppm)
nitrométhane	100
nitroéthane	100
1-nitropropane	25
2-nitropropane	carcinogène
nitrobenzène	1
nitrotoluène	5

4. Utilisation

Malgré leur toxicité, les nitroparaffines sont utilisées dans l'industrie, souvent en mélange avec des cétones ou des alcools.

Ils dissolvent les matières grasses, certains colorants et plusieurs résines synthétiques (époxy, polyuréthanes, nitrocellulose - certaines résines acryliques et vinyliques). L'emploi de nitroparaffine avec des pigments au plomb ou avec des amines présente des dangers d'explosion.

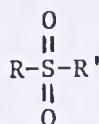
XIV. COMPOSES DU SOUFRE

1. Nomenclature - exemples

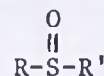
Certains composés du soufre présentent un intérêt comme solvants :



SULFURES



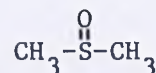
SULFONES



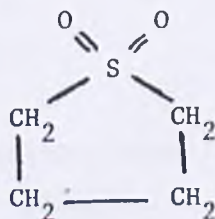
SULFOXYDES



sulfure de carbone



diméthylsulfoxyde



tétraméthylènesulfone - sulfolanne

2. Migration - évaporation - dissolution

	PENETRATION		VOLATILITE - RETENTION			INTERACTIONS SPECIFIQUES		
	viscosité cP 20° C	T. superf dyn/cm 20°C	T° ébull. 760 mm Hg	P. vap. mm Hg	L. vap. mm Hg	Cte diélec- trique	moment dipo- laire debyes	20 n _D
CS ₂	0,36	29,8	46,2	400(28°C)	84	2,6	0,0	1,6255
diméthyl- sulfoxy- de DMS	2,1	45,1	189	0,4	162	48,9	3,9	1,4783
sulfo- lanne	10,3(30°C)		283			44	4,8	1,4817

a) Migration

Etant donné sa viscosité moyenne et sa tension superficielle très élevée, le DMS se situe parmi les solvants les plus pénétrants cités dans le présent travail.

b) Evaporation

Le diméthylsulfoxyde se range parmi les solvants à rétention élevée et de longue durée (cf. p. 107).

c) Dissolution

Les sulfones et sulfoxydes sont TRES POLAIRES et TRES DISSOCIANTS. La contribution des formes dipolaires (Ib) et (IIb) est importante (50)



Ia

Ib



IIa

IIb

Les paires d'électrons non liants présents sur les atomes d'oxygène et de soufre en font des BASES selon Lewis et des capteurs de protons. Ces solvants sont fortement hygroscopiques.

3. Toxicité

Le DMSO peut provoquer des urticaires, des nausées, mais sa toxicité est limitée.

Le sulfure de carbone par contre, vu sa volatilité, provoque des nausées, narcoses, troubles psychiques, troubles de la vision, perte du désir sexuel, coma ...

Solvant	MAC (ppm)
CS_2	10

4. Utilisation

Etant donné leur forte constante diélectrique, les sulfones sont utilisés comme fluides diélectriques pour condensateurs.

Ils entrent dans la composition de certains décapants. Ils servent de solvants dans des encres, détergents, bactéricides, insecticides et agents tannants.

Le DMS forme des complexes avec les métaux.

CHAPITRE III

APPLICATIONS

I. CRITERES DE SELECTION DES SOLVANTS

1. L'objet d'art

Le respect de l'objet d'art est évidemment le premier critère de toute intervention. Vu le risque que présente tout nettoyage, il ne peut être entrepris que sur justification étayée tant du point de vue esthétique que matériel. Il est indispensable de procéder à des tests préliminaires permettant de garantir l'inocuité de l'opération. Pour plus de sécurité, nous excluons d'office les solvants qui pourraient présenter des dangers pour l'objet, non seulement dans l'immédiat mais aussi à longue échéance. C'est ainsi que nous avons renoncé à utiliser les solvants à très forte et longue rétention (glycols, formamide, térébenthine, butylamine ...) sur des corps poreux.

Les solvants instables à la lumière et qui ont tendance à jaunir ou à polymériser sont également éliminés (composés éthyléniques comme le dipentène, la térébenthine, acétylacétone, N-méthyl-pyrrolidone ...). Ces règles sont applicables à tout objet poreux, peintures, sculptures polychromes, peintures murales, etc. Dans le domaine des textiles, le solvant le plus adéquat est l'eau. Néanmoins certaines fibres très altérées ou de mauvais colorants n'y résistent pas. Il faut alors recourir à des solvants organiques mais en évitant les solvants chlorés vu une éventuelle acidité due au dégagement d'acide chlorhydrique.

Les solvants à base d'eau doivent être utilisés avec une extrême prudence, car de nombreux matériaux peuvent être endommagés.

2. L'opérateur

La plupart des solvants présentent à divers degrés une toxicité qui exige certaines précautions.

Il est raisonnable d'exclure d'office certains produits vraiment dangereux comme le benzène (MAC 6), la butylamine (MAC 5), le CS_2 (MAC 10), les dérivés nitro- et nitrile, le tétrachlorure de carbone (MAC 10), l'isophorone (MAC 10) ... (cf. chapitre II).

On évitera autant que possible le contact cutané prolongé (usage de bâtonnets ou de gants) et on veillera à assurer une bonne aération des locaux. Dans les cas où l'on doit utiliser de grandes quantités de solvants, par exemple pour le traitement de grandes surfaces, il est nécessaire d'interrompre régulièrement le travail pour permettre aux opérateurs de renouveler l'air de leurs poumons !

Le port du masque est parfois recommandé, soit pour des personnes très sensibles, soit dans le cas où il faut utiliser d'une manière prolongée des solvants dangereux : méthanol, solvants chlorés, solvants aromatiques.

3. Le but

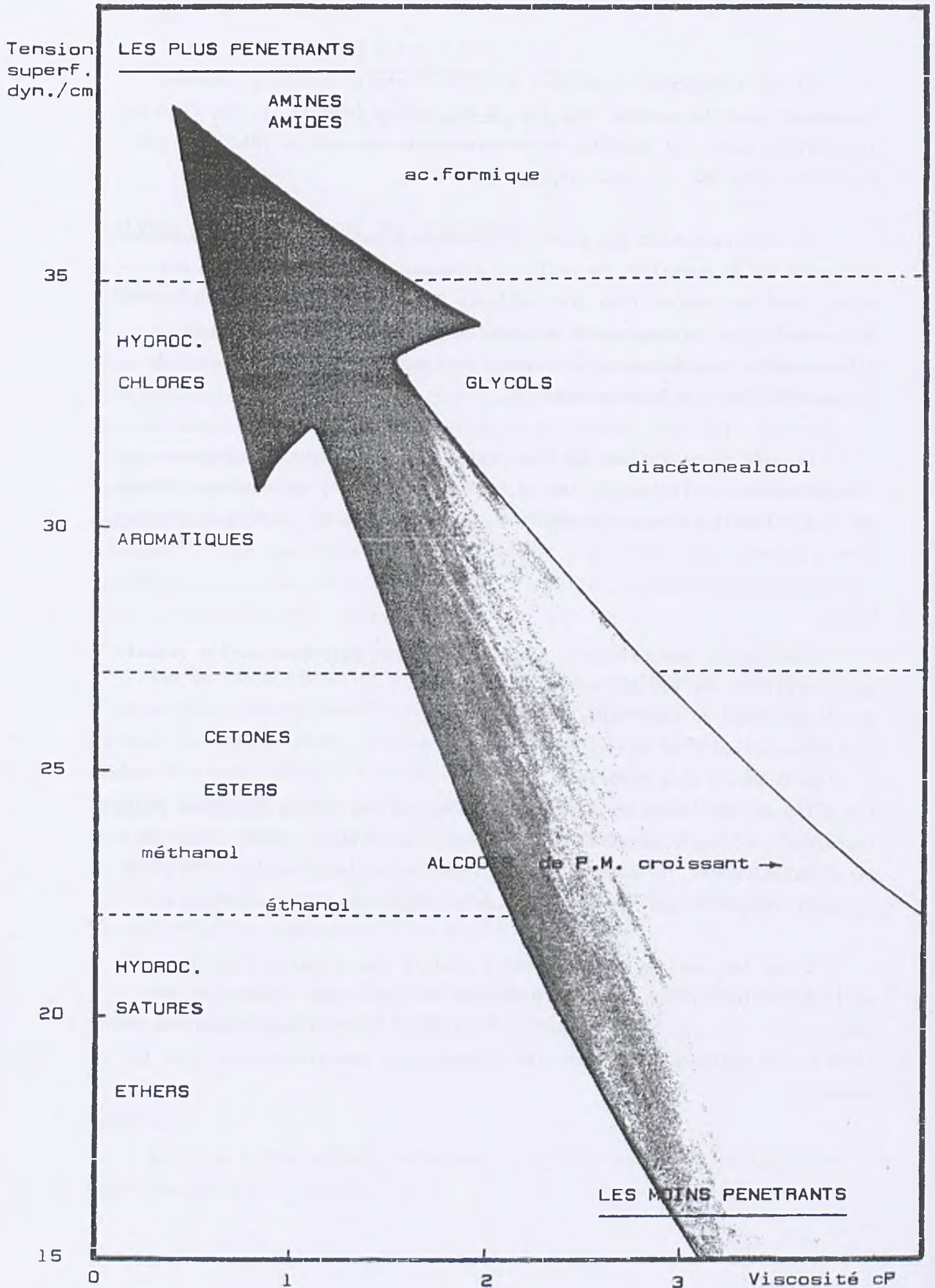
Dans le cas des peintures et des sculptures polychromes, les principales applications des solvants sont :

- a) le nettoyage de souillures superficielles,
- b) l'élimination d'un vernis,
- c) l'élimination d'un surpeint.

Les solvants sont utilisés aussi pour dissoudre des colles destinées à des imprégnations, des fixages de soulèvements, des collages, etc. Dans ces trois derniers cas, le solvant véhicule un soluté dont les propriétés contribuent largement aux caractéristiques de migration et de volatilité.

Selon les cas, on aura intérêt à choisir des solvants à action superficielle (nettoyage des souillures) ou plus profonde (enlèvement des surpeints). La nature des matériaux à éliminer conditionnera aussi la sélection des solvants présentant les interactions spécifiques les plus favorables.

Pénétration des solvants dans les corps poreux



II. CLASSEMENT DES SOLVANTS

1. Pouvoir de pénétration - rétention

Nous avons décrit au chapitre I les principaux phénomènes responsables de la pénétration des liquides dans les corps poreux.

Nous avons expérimenté qu'un classement des capacités de pénétration pouvait être établi avec une bonne approximation pour les solvants utilisés en conservation en se basant sur deux grandeurs physiques mesurables : la viscosité et la tension superficielle.

Ainsi que le montre le tableau ci-après, nous pouvons classer en première approximation les amines, les amides, l'acide formique parmi les solvants les plus pénétrants, les hydrocarbures chlorés et aromatiques parmi les pénétrants forts, les esters, les cétones et les alcools parmi les pénétrants moyens et les hydrocarbures saturés et les éthers de petit P.M. parmi les solvants les moins pénétrants.

Le pouvoir de pénétration d'un solvant doit être considéré en même temps que la durée et la quantité de sa rétention dans le corps poreux (cf. p. 37).

Les solvants les plus dangereux pour les matériaux picturaux originaux sont évidemment ceux qui étant très pénétrants présentent aussi une forte et longue rétention.

Catégorie I :	<u>très pénétrants - rétention élevée et longue</u>
"DECAPANTS"	térébenthine, THF, glycols, diacétonealcool, formamide, DMS, butylamine → t-butylamine, DMF, acide formique, acide acétique.
Catégorie II :	<u>pénétrants moyens - rétention moyenne</u>
solvants "MOYENS"	cétones, alcools, esters, eau.
Catégorie III :	<u>très pénétrants - rétention faible et courte</u>
solvants "MOBILES"	dérivés halogénés, aromatiques.
Catégorie IV :	<u>peu pénétrants - rétention faible et courte</u>
solvants "VOLATILS"	hydrocarbures saturées, éthers de petit P.M.

Pour éviter des interactions incontrôlables et dont la probabilité augmente avec la durée de séjour, il est à conseiller d'éviter autant que possible l'utilisation des solvants à rétention très élevée et de longue durée.

Dans le cas où l'on ne peut éviter l'emploi de solvants à rétention forte (enlèvement de certains surpeints), il est prudent de les doser le plus parcimonieusement possible et d'essuyer soigneusement l'excédent avec plusieurs tampons d'ouate sèche (comme pour un polissage). Il n'est pas mauvais de compléter ce traitement par l'emploi d'un sèche-cheveux. Il est souvent illusoire en effet de recourir à des "rinçages". Cela ne fait qu'augmenter la quantité des solvants qui pénètrent dans les couches poreuses et qui devra ensuite en ressortir.

Néanmoins, si la couche est trop ramollie pour pouvoir utiliser de l'ouate sèche, on peut éventuellement recourir aux solvants à rétention faible (cf. p. 37). Attention dans ce cas, aux risques de blanchiment et vérifier auparavant avec le triangle de solubilité (cf. p. 47) si le mélange ainsi formé est bien inoffensif.

Par ailleurs, il nous semble dangereux de généraliser la méthode du "Re-forming". Elle est particulièrement périlleuse quand on la pratique avec des "décapants" comme le diacétonealcool et l'acétate de cellosolve (62, 63, 64) ou la diméthylformamide (67). Même avec des solvants moins dangereux, cette méthode augmente anormalement la quantité de matière étrangère introduite dans la peinture. Il serait prudent, selon nous, de réserver ce traitement à des cas bien particuliers où les méthodes classiques ont échoué et après avoir soigneusement testé l'inocuité du procédé pour la couche originale (surtout sur les glaces).

Les solvants à rétention moyenne forment la majorité et seront donc choisis de préférence. Ils conviennent d'ailleurs à la plupart des traitements, vu leur grande diversité.

Les solvants à rétention faible peuvent jouer un rôle très utile dans les mélanges.

Signalons pour terminer qu'il est toujours prudent d'attendre au moins deux mois avant de vernir un tableau. En cas de délai plus court,

il est préférable de recourir au pistolet, de manière à obtenir une couche moins continue permettant encore l'évaporation des éventuels solvants résiduels.

2. Interactions spécifiques

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre I (III. DISSOLUTION), la solubilité d'une substance A dans un solvant B est liée aux interactions spécifiques qui peuvent s'établir entre A et B.

Rappelons que les principales forces d'interaction sont :

- a) les FORCES D'ORIENTATION, entre molécules qui, par suite d'une distribution non symétrique des charges électriques, présentent un MOMENT DIPOLAIRE ;
- b) les FORCES INDUITES entre molécules dipolaires et non dipolaires. La POLARISABILITE de la molécule sans dipole permanent favorise la formation du dipole induit ;
- c) les FORCES DE DISPERSION entre molécules non dipolaires ;
- d) les FORCES DE LIAISON HYDROGENE, ou mise en commun d'un atome d'hydrogène entre un donneur de proton et un capteur de proton portant une paire d'électrons libres ;
- e) les FORCES COULOMBIENNES entre ions. Les solvants qui parviennent à surmonter ces puissantes forces d'interaction sont dits "dissociants" ;
- f) les FORCES DE TRANSFERT DE CHARGE entre un donneur et un accepteur d'électrons. Ces solvants sont dits "coordinants" car il forment des liaisons de coordination avec le soluté. Comme c'est le pouvoir donneur d'électrons qui détermine l'aptitude à ioniser les composés dissouts, ils sont aussi souvent "ionisants".

Le tableau ci-après détaille pour chaque famille de solvants, les interactions spécifiques possibles (a, b, c, d, e, f) et les substances qu'ils sont ainsi susceptibles de dissoudre.

Solvants	Interactions	Solutés
hydrocarbures saturés	(c)	paraffines, graisses, cires, bitumes, color. caroténoïdes, caoutch. natur., polycyclohexanone, butylmétacrylate

Solvants	Interactions	Solutés
hydrocarbures aromatiques	(b) (c) ; (d) (f) : peu	idem (cf. + haut) + résines natur. fraîches (pas shellac, copals, sandarac). La plupart des résines synthétiques.
dérivés chlorés	(c) ; (a) : peu (b) : arom.	idem (cf. + haut)
esters	(c) ; (a) (b) (e) : très peu (d) capt. H : peu	idem (cf. + haut) + qq colorants.
éthers	(c) (f) ; (d) capt. H (a) (e) : très peu	idem (cf. + haut) pas les résines synthétiques
alcools : méthanol éthanol autres diacétonealcool	(c) (d) (e) (f) idem idem + (a)	idem (cf. + haut) + shellac, sandarac, copals frais, PVA, cert. acryliques.
cétones	(a) (c) ; (d) capt. H (e) (f)	idem (cf. + haut). Plupart des résines nat. et synth. (pas shel- lac), colorants, encres, peint. à l'huile récentes.
glycols, polyols, éthers et esters	(a) (b) (c) (d) (e) (f) hygroscop.	décapants très dangereux : à éviter.
amides	(a) (b) (c) (d) DMF capt. H. (e) (f)	décapants : éviter formamide, à éviter sur des peintures ré- centes y compris XIXe siècle.
amines NH ₄ OH	(b) (c) (d) (f)	dangereuses, toxiques, à éviter huiles polym. shellac.
acides carbox.	(a) (d) (f)	protéines

Rappel : (a) forces d'orientation, (b) forces induites, (c) forces de disper-
sion, (d) liaison hydrogène, (e) forces coulombiennes, (f) forces de
transfert de charge.

3. Utilisation pratique

Les problèmes posés par les ateliers nous ont incités à mettre au point une méthode permettant un choix systématique et rationnel des solvants.

Nous avons donc établi une liste de solvants à tester successivement pour répondre aux problèmes les plus courants : nettoyage de souillures superficielles, enlèvement d'un vernis résineux, décapage d'un surpeint.

Les solvants sont utilisés purs ou en mélange volontairement simples, deux composés ou au maximum trois composés. Il est en effet erroné de croire que les actions des constituants s'additionnent en les mélangeant. Elles peuvent tout aussi bien s'annuler les unes les autres, ce qui contrecarrie l'action dissolvante.

Par ailleurs, vu la complexité des mécanismes mis en jeu, il est déjà très difficile de prévoir l'action de mélanges binaires. Au-delà de deux constituants, on perd rapidement toute possibilité de raisonnement.

Néanmoins, il nous est apparu par l'expérience qu'il était avantageux de travailler avec des mélanges simples contenant un solvant "actif" (catégorie I ou II) dilué dans un solvant "mobile" (catégorie III) ou "volatil" (catégorie IV). Ce type de mélange peut en effet être aisément "ajusté" à chaque problème. Selon l'effet observé, on pourra augmenter ou diminuer la concentration du solvant actif.

La liste que nous proposons ci-après n'a rien de définitif. Il ne faut surtout pas la considérer comme la "solution miracle" à tous les problèmes de solvants en conservation. Il ne s'agit que d'une approche aussi logique que possible et qui de fait s'est avérée efficace. Néanmoins, la liste a été modifiée de nombreuses fois au gré d'expériences nouvelles et nous espérons bien pouvoir encore l'améliorer.

Elle permet de situer des points de repère mais chaque tableau, chaque sculpture peut susciter des écueils particuliers. Il faut alors, au départ des tests, doser de nouveaux mélanges mieux adaptés au problème. Le chimiste pourra aider utilement le restaurateur dans ce choix.

On remarquera dans le tableau ci-après que nous n'utilisons pas

Liste de solvants-tests.

NB. IV solvant "VOLATIL", III solvant "MOBILE", II solvant "MOYEN", I "DECAPANT".

But	N°	Solvants	Proportions	Catégories
nettoyage superficiel	1	isooctane	pur	IV
	2	diisopropyléther	pur	IV
	3	white-spirit	16 % d'aromati- ques	(IV-III)
	4	p-xylène	pur	III
	5	p-xylène + trichloro- éthane	50 : 50	IV + III
élimination d'un vernis résineux	6	isooctane + isopro- panol	50 : 50	IV + II
	7	toluène + isopropanol	50 : 50	III + II
	8	isooctane + éther + éthanol	80 : 10 : 20	IV + IV + II
vernis résineux en couches épaisses	9	" " "	55 : 15 : 30	IV + IV + II
	10	acétate d'éthyle + méthyléthylcétone	50 : 50	II + II
	11	isopropanol + méthyl- isobutylcétone	50 : 50	II + II
élimination d'un surpeint huileux	12	dichloroéthane + mé- thanol	50 : 50	III + II (I)
	13	toluène + DMF	75 : 25	III + I
	14	trichloroéthane + di- acétone alcool	75 : 25	III + I
	15	trichloroéthane + DMF	50 : 50	III + I
	16	acétate d'éthyle + DMF	50 : 50	II + I
	17	isopropanol + ammonia- que + eau	90 : 10 : 10	II + I + II
	18	" " "	50 : 25 : 25	II + I + II
élimination d'une colle ou d'un surpeint protéique	19	dichlorométhane + for- miate d'éthyle + acide formique	50 : 50 : 2	III + II + I
élimination d'une colle ou d'un sur- peint polysac- charide	20	toluène + isoprop + eau	50 : 65 : 15	III + II + II
	21	méthyléthylcétone + eau	25 : 75	II + II
	22	acétate d'éthyle + THF + eau ac. acétique + eau	5 : 35 : 45 5 : 95	II + I + II I + II

d'acétone. Nous avons constaté que ce solvant provoque souvent des blanchiments, peut-être à cause de sa phase I très rapide et nous lui préférons donc le méthyléthylcétone.

Notons également que les solvants des vernis résineux ont des f_d (paramètre de solubilité pour les forces de dispersion) en accord avec la valeur proposée par Feller (42), $f_d = 75$ et celle des solvants de Ruheman (69), $f_d = 72.8 \pm 12.6$. Pour les vernis en couches épaisses, les mélanges ont des valeurs f_d plus basses, environ 50.

Les tests se font en trois étapes :

- 1) Dépôt d'une goutte de solvant à l'aide d'un tube capillaire (diamètre du dépôt : environ 2 mm).

Observation au binoculaire : la dissolution entraîne la formation d'une auréole.

- 2) Test à l'aiguille sur l'endroit du dépôt : on peut ainsi constater le degré de ramollissement soit de la couche à dissoudre, soit de la couche sous-jacente.
- 3) Essai au bâtonnet muni d'un petit tampon d'ouate. On conserve le tampon de manière à se rappeler le résultat obtenu.

Il est bien entendu que ces tests doivent être exécutés à des endroits de l'objet soigneusement choisis. Il faut que les résultats soient significatifs mais qu'ils ne mettent pas en danger l'intégrité esthétique de l'oeuvre.

Pour un tableau, par exemple, nous choisissons, sur les bords, une plage claire (bleu du ciel), une plage rouge et une plage sombre (bruns). La plage claire permet de bien discerner l'action dissolvante grâce au contraste ; les rouges et les bruns doivent ensuite être testés, car bien souvent ils sont moins résistants aux solvants. La couleur des tampons doit être soigneusement observée pour vérifier s'il n'y a pas entraînement de pigments.

Il est préférable de ne pas faire ces essais sur l'extrémité des bords qui ont été protégés par le cadre. Le vernis présente bien souvent, à cet endroit, une meilleure solubilité vu sa moindre altération.

Le protocole des essais est présenté de la manière suivante :

solvant n°	auréole à la goutte	aiguille	remarques	tampons
1	+	dur	il faut frotter	

On notera dans la colonne des remarques, les effets divers du solvant : par exemple, s'il produit du blanchiment, des cristallisations, s'il pénètre vite ou lentement, s'il produit du gonflement, s'il faut l'utiliser en frottant, en roulant le tampon ou toute autre observation.

Chaque objet d'art pose un problème particulier. Il faut l'aborder sans idée préconçue : repartir chaque fois à zéro. Prenez le temps de commencer les tests de solubilité par les solvants les moins dangereux. Les risques doivent être réduits au minimum nécessaire et suffisant, un nettoyage est toujours une agression.

Certaines couches picturales présentent une sensibilité anormale aux solvants. Même des tableaux vieux de plus de deux cents ans occasionnent parfois des surprises. Les laboratoires de la National Gallery (London) ont décrit récemment (68) le cas du peintre George Stubbs (1724 - 1808) dont le liant contient une matière grasse non siccative et de bas point de fusion, et qui rend ses tableaux très sensibles aux solvants.

En cas de problème, n'hésitez pas à faire appel au laboratoire, si vous en avez la possibilité.

III. EXEMPLES

1. Elimination des souillures superficielles

a) Peintures

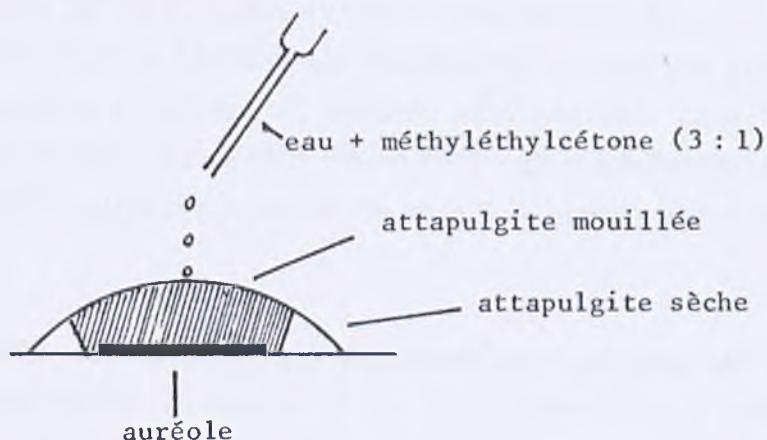
Les tableaux qui ont été exposés dans une atmosphère polluée présentent des souillures contenant surtout des matières grasses, de la nicotine, et toutes sortes de poussières de nature minérale. Pour les éliminer, la salive, le jus de pomme de terre, d'oignons ou autres légumes ont été fort utilisés et conservent encore des partisans.

Il faut bien avouer que l'effet de la salive est réel mais pose quand même un problème d'ensemencement de microorganismes ! On remplacera donc cette "secrétion glandulaire" par de l'eau déminéralisée additionnée d'une très faible quantité (1 goutte par l) de détergent non ionique. Le nettoyage sera suivi d'un traitement à l'eau pure et l'on veillera à tamponner soigneusement la surface du tableau avec de l'ouate sèche de manière à réduire autant que possible l'humidité résiduelle.

Un résultat équivalent peut souvent être obtenu avec du white-spirit ou de l'isooctane. Il faut également terminer l'opération par un polissage avec de l'ouate sèche pour éviter les blanchiments, particulièrement en atmosphère humide.

Un autre type de souillures et auréoles souvent très gênantes peut être provoqué par des coulées d'eau accidentelles. Dans ces cas, il faut d'habitude utiliser des solvants à base d'eau pour remettre en mouvement les matières que l'eau a déplacées.

Un carton pour fresques de P. Puvis de Chavanne représentant la "Légende de Ste Geneviève" (Bruxelles, Musées royaux d'Art et d'Histoire) nous a posé ce problème. De longues traînées d'auréoles dues à l'eau ont pu être éliminées en posant sur celles-ci des compresses d'une argile très adsorbante : l'attapulгите.



On imprègne cette argile avec un mélange eau + méthyléthylcétone (3 : 1) de manière à mouiller la surface de l'auréole, mais en veillant à laisser un pourtour d'argile sèche. La souillure migre par capillarité et adsorption dans l'argile. Cette dernière est finalement éliminée par aspiration quand elle est complètement sèche.

Un autre système a dû être utilisé pour supprimer des auréoles sur un " Pauba " appartenant au "Ethnologisch Museum Antwerpen". Le même solvant a été appliqué avec un petit pinceau dur (soies de porc 4 mm) et l'excès de liant, une colle protéique gonflable à l'eau, accumulé en auréole a pu être redistribué.

Lorsque les coulées d'eau se produisent sur des vernis à base de résines naturelles, elles y provoquent généralement des traînées blanchâtres (19). Le remède consiste à rendre au vernis sa surface plane, car cet effet optique est causé en grande partie par la diffusion de la lumière sur les microaspérités et les microfissures qui se sont formées. Il faut donc redissoudre le vernis en surface pour lui permettre de s'uniformiser. L'évaporation du solvant doit être suffisamment lente pour que cette opération soit réussie.

Nous avons eu de bons résultats en appliquant au pinceau sur les traînées le mélange isopropanol + 2,4-pentanedione (2 : 1). Nous avons actuellement renoncé à utiliser ce solvant, car nous avons constaté sa fâcheuse tendance à jaunir et sa forte rétention. Il est avantageusement remplaçable par la méthylisobutylcétone.

b) Sculptures

Les souillures accumulées sur les sculptures qui ont séjourné à l'extérieur créent parfois des problèmes. Ainsi, un Christ assis au Calvaire, pierre polychrome du 16e s. appartenant au Centre public d'Aide sociale de Bruges, présentait une épaisse et dure souillure noirâtre. Les solvants devaient être choisis de manière à respecter la dernière couche de peinture que l'on avait décidé de conserver. Le meilleur résultat a été obtenu à l'aide du mélange trichloroéthane + p.xylène (1 : 1)

Par contre, une "Marie-Madeleine" du 17e s. (Bruxelles, Musées royaux d'Art et d'Histoire), de style espagnol, qui disparaissait sous une sombre souillure grasse, a été nettoyée à l'aide d'eau déminéralisée additionnée de détergent neutre et appliquée en compresses de carboxyméthylcellulose pendant 5 minutes. Notons à ce propos l'intérêt fréquent qu'il y a de travailler en compresses pour éviter l'abrasion, surtout si la surface présente des crêtes accusées. Ce procédé présente néanmoins le grand désavantage d'empêcher la surveillance directe. Il est

donc indispensable d'ajuster parfaitement le choix du solvant et la durée de son application. Il est prudent aussi de limiter la surface des premières compresses.

Avant d'utiliser un solvant aqueux sur une sculpture polychrome, il faut absolument faire des tests de surface très réduite mais en passant en revue tous les matériaux que l'on doit nettoyer. La couche picturale (azurite), les feuilles métalliques, la préparation, présentent très souvent des liants ou des adhésifs très sensibles à l'eau, au point qu'ils interdisent son utilisation.

c) Peintures murales - papiers peints - cuirs

Le dégrasage des peintures murales pose souvent des restrictions de toxicité des solvants, vu l'ampleur des surfaces à traiter. Fort heureusement, des résultats très satisfaisants peuvent souvent être obtenus par l'emploi d'eau additionnée de détergent non ionique en très faible quantité (0,25 %). Il faut évidemment veiller au rinçage et au séchage pour éliminer autant que possible toute trace de détergent et d'eau sur la peinture. Cette méthode peut servir aussi au nettoyage des cuirs peints ("cuirs de Malines"), après essai, bien entendu.

Parfois, la sensibilité de la peinture n'autorise pas l'emploi de l'eau. Il faut alors recourir à des solvants non hydrophiles les moins toxiques possible, par exemple, le white-spirit.

Pour les papiers peints, les gommes de diverses duretés peuvent rendre de grands services.

d) Matériaux pierreux

Une étude détaillée sur le nettoyage des matériaux pierreux a été publiée récemment (65 - 66).

Les auteurs distinguent deux types de salissures : l'encrassement, dépôt superficiel de matière non incrusté dans le support et ne modifiant pas le matériau proprement dit (suie, terre, ...) et la souillure, matière étrangère qui pénètre plus ou moins fortement dans le matériau et n'en modifie que l'aspect (huile, goudron, rouille, ...).

D'autres modifications de surface particulières aux matériaux pierreux sont aussi envisagées, entre autres les efflorescences, les patines, etc.

Notre expérience dans ce domaine est limitée. Outre le cas des peintures murales cité plus haut, il s'agissait le plus souvent de nettoyage de sculptures en pierre "souillées".

Le recours aux détergents peut être nocif pour des matériaux très poreux où ils fixeront ultérieurement poussières et autres salissures. On ne les utilisera donc qu'en très faible concentration et en veillant à les éliminer par de nombreux rinçages. La préférence sera accordée aux détergents neutres non ioniques.

L'usage de compresses peut aider à l'élimination de souillures grasses, par exemple : attapulgite + p.xylène.

Récemment, une très belle sculpture en albâtre représentant Saint Martin (Halle, St-Martinuskerk) a été nettoyée à l'aide d'un mélange isooctane + isopropanol (1 : 1). A certains endroits très souillés, on a dû utiliser un mélange éthanol - eau (9 : 1), ce qui exige des précautions accrues, vu la sensibilité de l'albâtre à l'eau.

2. Elimination des vernis

a) Peintures

Les vernis à base de résines naturelles s'enlèvent avec les solvants suivants, par ordre d'action croissante :

isooctane + isopropanol (1 : 1)

toluène + isopropanol (1 : 1)

isooctane + éthanol + éther (80 : 20 : 10) ou (55 : 30 : 15)

Ces solvants respectent normalement les glacis anciens (jusqu'au 18^e siècle) mais cela doit toujours faire l'objet d'un test (surtout les bruns, verts et rouges).

Ainsi, un vernis ancien très jauni où nous avons identifié un mélange de résine de Pinus, de mastic et d'huile, masquait une "Adoration des bergers" du 16^e s., de l'école de Lambert Lombard, appartenant à l'église St-Denis à Liège. Le solvant sélectionné fut le mélange

isooctane + éthanol + éther (80 : 20 : 10).

Un autre exemple intéressant est le cas du dévernissage d'une "Cru-cifixion" du 16^e siècle provenant d'une chapelle privée à Gingelom. Le mélange toluène + isopropanol (1 : 1) élimina aisément le vernis mais laissa subsister des traînées brunes insolubles. Ce phénomène est très fréquent. Ce sont sans doute des traces de vernis plus anciens piégés dans les creux de la surface. Comme nous y identifions souvent de l'huile, il pourrait s'agir soit d'anciens vernis gras, soit de résidus de polissage à l'huile. Dans le cas décrit ici, nous avons pu solubiliser ces traînées à l'aide du mélange toluène + diméthylformamide (3 : 1), un solvant que nous utilisons normalement pour les surpeints à l'huile (cf. plus loin).

Les vernis à base de polycyclohexanone (AW2, Keton N) présentent des solubilités très différentes selon les conditions climatiques qui ont régné au cours du vieillissement. Un tableau de Permeke, "Le pêcheur et sa femme" (coll. du Crédit Communal) a pu être déverni avec le mélange isooctane / isopropanol (1 : 1). Par contre, un vernis appliqué à peu près en même temps sur un tableau de D. Bouts, "L'épreuve du feu" (Musée des Beaux-Arts de Bruxelles) n'était plus soluble que dans un mélange "décapant" (voir p. 107) contenant de l'ammoniaque (isopropanol, ammoniaque, eau) (50 : 25 : 25).

Il semble bien que les vernis très épais, que l'on trouve souvent sur les tableaux d'Amérique centrale ou d'Amérique du Sud présentent une solubilité très réduite que l'on pourrait expliquer par un vieillissement accentué dû au climat. Ainsi, nous avons été forcés d'utiliser un solvant d'habitude réservé aux surpeints à l'huile, le mélange acétate d'éthyle + diméthylformamide, pour éliminer le vernis d'un "Christ des tremblements de terre" de l'école de Cuzco (17^e siècle).

Citons enfin un cas tout à fait exceptionnel où nous avons employé le mélange très pénétrant méthanol + dichloroéthane en compresses, pour éliminer l'épais vernis qui dénaturait une détrempe ("Tuchleim"), attribuée à D. Bouts. La grande fragilité de la couche picturale n'autorisait en effet aucun frottement mécanique (60).

b) Sculptures

Les vernis présentent d'habitude les mêmes problèmes que dans le cas des peintures.

Nous avons rencontré néanmoins quelques cas très particuliers. Signalons une couche de nature protéique très souillée que nous avons trouvée à reprises diverses sur des feuilles d'or ou d'argent. Peut-être servait-elle à mater le métal ? Quoi qu'il en soit, dans son état de souillure actuel, elle dénature l'expression originale. Pour l'éliminer, il faut hydrolyser les protéines par un acide. Nous utilisons dans ce cas le mélange azéotropique dichlorométhane + formiate d'éthyle + acide formique (50 : 50 : 2). L'action est très superficielle, vu la grande volatilité de ce mélange. Cela réduit le danger, car l'action est parfaitement contrôlable.

Un autre problème particulier nous fut posé par l'élimination d'une couche de gomme laque très sombre que l'on avait utilisée pour isoler certains moules en plâtre des statuettes de la chaise de Ste Gertrude de Nivelles. Fort heureusement, la gomme laque était encore gonflable par une action prolongée (30 minutes) de compresses imbibées de méthanol. Une fois gonflée par le solvant, la couche de vernis se laissait peler aisément. Rappelons à ce propos, l'article de S.P. Koob (61) qui préconise la pyridine pour éliminer des collages à la gomme laque. Nous préférons si possible éviter ce solvant extrêmement toxique et d'odeur très désagréable. S'il faut faire appel à des produits basiques, nous choisissons plutôt l'ammoniacque plus ou moins dilué que des bases organiques (amines) nettement plus dangereuses (cf. p. 91).

3. Enlèvement des surpeints

L'élimination d'un surpeint exige au préalable une sérieuse justification des points de vue esthétique et historique, une évaluation économique du travail de retouche et une minutieuse mise au point des solvants. Il faut en effet faire appel à des "décapants", c'est-à-dire des substances qui attaquent le liant d'une peinture. Il est donc essentiel de s'assurer qu'ils respecteront le liant de l'original. Ceci est bien souvent une gageure : l'original est fréquemment plus fragile que le surpeint. Cette fragilité peut provenir d'un défaut d'adhésion de la couche picturale à son support, source de soulèvements, cloches et lâchages. Il faut

alors fixer la peinture avant toute autre opération.

L'état de surface de la couche picturale originale peut aussi être la cause de difficultés. Ce fut le cas pour un "Intérieur de ferme" d'un peintre anonyme du 19e s. (coll. liégeoise). Un épais surpeint brun recouvrait une couche bleue très granuleuse. Le surpeint était profondément ancré dans les creux de la couche originale qui présentait malheureusement une solubilité quasi identique à celle du surpeint. Dans ce cas, il vaut mieux s'abstenir de toute intervention.

Fort heureusement, ce type de problème n'est pas toujours insoluble. Quand la couche picturale est beaucoup plus ancienne que le surpeint on peut avoir recours à des compresses pour ramollir les résidus piégés dans les creux. Il est alors souvent nécessaire de terminer leur élimination au scalpel, pour éviter l'usure des crêtes.

Il arrive aussi que le surpeint soit moins soluble que l'original : c'est souvent le cas pour des peintures des 19e et 20e siècles. La seule possibilité est alors de trouver un solvant très volatil qui permette de limiter l'action en profondeur (voir plus loin). Cette opération reste néanmoins toujours périlleuse et ne peut être tentée que par un restaurateur chevronné.

Surpeints huileux. Nous préconisons deux types de mélanges, les uns volatils et d'action brève, les autres à action lente et pénétrante.

Les mélanges du premier type contiennent de l'ammoniaque :

isopropanol + ammoniaque + eau (90 : 10 : 10) - (50 : 25 : 25).

Les mélanges du second type contiennent du diacétonealcool ou du diméthylformamide :

toluène + DMF (75 : 25)

trichloroéthane + diacétonealcool (75 : 25)

trichloroéthane + DMF (50 : 50)

acétate d'éthyle + DMF (50 : 50).

Surpeints protéiques. Ces surpeints sont d'habitude sensibles aux solvants acides :

dichlorométhane + formiate d'éthyle + acide formique (50 : 50 : 2).

a) Peintures

Le mélange contenant de l'ammoniaque (90 : 10 : 10) est utilisé fréquemment. Citons entre autres le dégagement d'un surpeint sur un "St Blaise", tableau anonyme du 15e siècle (Musée de Neuchâtel).

Un cas très récent, le "Tryptique de la Crucifixion" de Pieter Aertsen, 16e s. (Centre public d'Aide sociale, Anvers), nécessita l'utilisation du mélange trichloroéthane + diacétone alcool (75 : 25) sur un des volets et le mélange acide, dichlorométhane + formiate d'éthyle + acide formique (50 : 50 : 2) sur le panneau central.

b) Sculptures

Les polychromies surpeintes des sculptures sont souvent en couches épaisses, nombreuses et difficilement solubles.

Dans de nombreux cas, la solubilisation, voire le ramollissement des surpeints exigent des solvants si dangereux qu'il vaut mieux avoir recours au scalpel, du moins à partir des couches proches du niveau sélectionné.

Il n'est pas rare de rencontrer des peintures particulièrement dures, très probablement à base de caséine. Ainsi, il fallut faire appel à un mélange exceptionnel qui n'est pas repris au tableau général (p. 112) : 1,1,1-trichloroéthane + diméthylformamide + NH₄OH (25 % NH₃) (1 : 3 : 1) pour ramollir une couche extrêmement dure sur une "Ste Hélène" du 16e s. de l'église de Zoutleeuw (Léau).

4. Diversa) Taches de bitumes

Les bitumes sont des substances qui présentent une extraordinaire faculté de migration dans les corps poreux (19). Il faut les éliminer complètement, sous peine de voir réapparaître en surface après quelque temps les résidus oubliés dans les couches profondes. Le phénomène est lent mais inexorable.

Un vandale endommagea il y a quelques années une peinture murale de J. Folon "Magic City" dans une station du métro bruxellois. Cette

peinture à liant acrylique est extrêmement mince, fragile et sa surface est mate. Bien que le bitume des taches était très aisément soluble dans l'isooctane, son extraction entraînait la mise à nu de la préparation et donc un important travail de retouche.

Le même problème se pose quand un peintre a eu la fâcheuse idée d'employer des bitumes comme pigments. C'est le cas notamment de Mellery dont plusieurs toiles sont actuellement envahies par un jus brunâtre qui les rend tout à fait illisibles. Toutes nos tentatives d'extraction ont été vaines. La grande sensibilité de la peinture rend d'ailleurs l'opération très périlleuse.

b) Taches d'acide sulfurique

Un autre cas de vandalisme fut commis sur une peinture murale à l'huile de P. Delvaux, "Le voyage légendaire" (Casino de Chaudfontaine). A notre arrivée, la peinture, qui avait été déjà abondamment rincée à l'eau, présentait de longues traînées mates. L'acide avait attaqué plusieurs pigments, surtout les bleus, les verts et les gris. Des taches brunes apparaissaient au bout des coulées et à ces endroits, l'altération pénétrait profondément dans la peinture. Des taches humides subsistaient et leur pH était encore nettement acide (pH 5). Nous avons donc, après essai, préconisé une neutralisation à l'aide d'une solution saturée de bicarbonate de sodium suivie de rinçage à l'eau distillée et séchage. On décida alors d'éliminer les parties brunes de la couche picturale endommagée, car elles transparaisaient dans les retouches : le mélange isooctane + isopropanol (1 : 1) suffit pour dissoudre cette peinture récente et de plus, dégradée.

c) Elimination de colles

La colle animale se solubilise généralement dans des mélanges contenant des acides : dichlorométhane + formiate d'éthyle + acide formique (50 : 50 : 2), ou acide acétique + eau (5 : 95). Nous avons néanmoins dû recourir à un autre procédé pour éliminer un mauvais mastic très dur sur un tableau de M. Seghers, une "Nature morte" de l'église St-Nicolas de Perk. C'est un enzyme, la papaïne, qui donna le meilleur résultat : nous l'avons dissout à raison de 50 mg dans 50 ml de tampon phtalate (pH 5.0).

Il faut veiller à ce que la solution d'enzyme n'atteigne pas la préparation à base de colle animale, car cela provoquerait des écaillages.

Des taches de colles cellulosiques. Les anciennes colles cellulosiques utilisées sur des papiers ont souvent jauni et provoqué des taches très perturbantes.

Un dessin à la plume de P. Delvaux représentant une "Descente de Croix" (collection privée) a pu être débarrassé de ses taches par application répétée de méthanol et extraction à l'aide de papiers absorbants placés des deux côtés de la feuille .

L'emploi de mauvais papiers collants provoquent des souillures encore plus fréquentes. Elles s'éliminent d'habitude au xylène ou à l'acétate d'éthyle.

IV. RECHERCHES RECENTES

Ces dernières années, des recherches ont été consacrées à l'étude de l'effet des solvants sur les couches picturales.

S.Schmitt (73) a montré l'effet désastreux du baume de copaiva utilisé par Pettenkofer pour "régénérer" les peintures présentant des blanchiments. Le baume a complètement ramolli les huiles et les résines et l'on constate des migrations et des formations de bulles spectaculaires qui bouleversent toute la matière picturale, depuis le vernis jusqu'à la préparation.

S.Michalski (74) essaie de réaliser un modèle physique pour la pénétration du solvant dans les couches picturales. Il examine les phénomènes de diffusion, de capillarité et d'adsorption. Il montre entre autre que le solvant adsorbé par les pigments peut causer une rupture du lien avec le liant, ce qui expliquerait certains blanchiments et virages de couleur.

Depuis quelques années, des recherches initiées par R.Wolbers (72) ont été consacrées au remplacement des solvants traditionnels jugés trop toxiques.

R.Wolbers propose des émulsions contenant de l'eau, par exemple :

- 60 ml de xylène + 12 ml de Triton X-100 (détergent neutre) + 30 ml de triéthanolamine (1% dans l'eau, pH 8) : pour éliminer un vernis damar agé.
- 2% de savon résineux (triéthanolamine abiétate) ou de savon stéroïdique (triéthanolamine déoxycholate) + 1% Triton X-100 + 2% d'hydroxypropylméthylcellulose (+ alcool benzylique) : le mélange dilué à l'eau est utilisé sous forme de gel pour enlever un vernis résineux.
- 1 g de lipase (enzyme) Type VII (Sigma) + 1 ml Triton X-100 + 1,5 g Hydroxypropylmethylcellulose + 6 g tampon Tris-HCl (pH 8.6) + 100 ml d'eau : pour enlever un surpeint huileux.

Ces mélanges présentent des dangers non négligeables pour les couches picturales. Ils sont alcalins ce qui favorise l'hydrolyse des huiles et des résines et peut altérer certains pigments (71).

Le Triton X-100 est un agent tensioactif très peu volatil, qui a tendance à se fixer aux interfaces. A.Burnstock et R.White ont montré (78) que même après des rinçages abondants à l'eau et au white-spirit, les

surfaces traitées en retiennent encore des résidus. De plus, il forme par autoxydation des composés radicalaires qui provoqueront, à la longue, la destruction des résines et des huiles même agées présentes.

Ces mêmes auteurs, J.Koller (77) et R.Wolbers lui-même (79) ont constaté que les savons résineux et stéroïdiques laissaient eux aussi des résidus impossible à éliminer.

Bien pire, selon KOLLER, le savon déoxycholate attaque surtout les huiles et pratiquement pas les résines des vernis.

La lipase n'est pas volatile non plus et il peut être difficile de l'éliminer complètement avant qu'elle ne s'attaque à l'huile des couches picturales sous-jacentes au surpeint.

L'eau est sans doute moins toxique les autres solvants pour les restaurateurs mais elle est loin d'être inoffensive pour les oeuvres d'art. Elle est dangereuse pour tous les cas où l'on a utilisé des colles ou des liants aqueux : les dorures polies, les préparations à la colle, les aquarelles, les gouaches et certaines émulsions modernes. Elle peut également causer des blanchiments irréversibles dans des couches huileuses ou résineuses. G.HEDLEY et coll. ont montré récemment (76) que l'eau influençait aussi, comme d'autres solvants, les propriétés mécaniques des films de peinture à l'huile.

L'emploi des gels est intéressant pour délimiter la surface traitée mais nous manquons de données concernant la quantité des matières qui pénètrent dans la couche picturale en fonction du temps.

En conclusion, il est à recommander de n'utiliser ces méthodes que pour des cas bien spécifiques où l'on a pu s'assurer qu'il n'y a pas d'effets secondaires indésirables. Le dégagement des couches de surpeints superficiels sur les sculptures pourrait par exemple constituer un domaine d'application intéressant.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. BOUSQUIE, "Texture et porosité des roches calcaires".
Thèse présentée à l'Université P. et M. Curie -
Paris VI (1979).
- (2) S. MARTINUZZI, "Cours de physique", Ediscience, Paris (1973).
- (3) L. MASSCHELEIN-KLEINER et J. DENEYER, "Contribution à l'étude des solvants utilisés en conservation". ICOM Committee for Conservation 6e. Triennial meeting, Ottawa (1981).
- (4) C.A. JOUENNE, "Céramique générale, notions de physico-chimie", Gauthier-Villars, Paris (1960) II, p. 144.
- (5) H. SCHOELLER, "Les eaux souterraines", Masson et Cie, Paris (1962), p. 145
- (6) Cf. (4), p. 298.
- (7) D. HUMMEL, "Identification and analysis of surface-active agents by I.R. and chemical methods", Interscience J. Wiley and Sons, New York (1962).
- (8) Cf. (4), p. 316.
- (9) Cf. (5), p. 55.
- (10) Cf. (1), p. 115.
- (11) D.A. ROSE, "Water movement in unsaturated porous materials", RILEM 29 (1965).
- (12) L. de BROUCKERE, "Etude des systèmes colloïdaux", Desoer, Liège (1945), p. 16.
- (13) Cf. (12), p. 38.
- (14) Cf. (2), p. 203.
- (15) L.A. van der MEER-LERK et M.M. HEERTJES, "Mathematical model of growth of blisters in varnish films on different substrates", J. Oil. Col. Chem. Assoc. 62 (1979), 256-63.
- (16) L. de BROUCKERE, "Chimie Générale", Desoer, Liège (1952).
- (17) E. HENRIOT (rédigé par L. GROVEN) "Cours de physique générale", deuxième partie, Energétique, B-Thermodynamique - Office des cours U.L.B. (1938), 327.
- (18) W. MASSCHELEIN, "Molécules organiques hydroxylées", chap. V dans "Monographies de Chimie Organique", VII, Structures et Propriétés moléculaires, Masson, Paris (1970), 329 - 420.

- (19) L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Liants, vernis et adhésifs anciens", Cours de conservation 1, IRPA, Bruxelles (1978) 27 - 29.
- (20) C.D. HODGMAN, "Handbook of Chemistry and physics", The Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland USA (1963) 2527-2535 et 3214.
- (21) C.M. HANSEN, Official Digest 37 (1965) 57.
- (22) C.M. HANSEN, "A mathematical description of film drying by solvent evaporation", J. Oil Col. Chem. Assoc., 51 (1968) 27 - 43.
- (23) C.M. HANSEN, "Vinylchloride retention in coatings formed solutions", J. Oil. Col. Chem. Assoc., 60 (1977) 245 - 248.
- (24) D.J. NEWMAN et C.J. NUNN, "Solvent retention in organic coatings", Progress in Org. Coatings, 3 (1975) 222 - 243.
- (25) G.M. SLETMOE, "The evaporation of non hydrogenbonding solvents from resin films", J. of Paint Technology 38 (1966) 642 - 653.
- (26) M. DAUCHOT-DEHON et E. DE WITTE, "Etude du temps de séchage du vernis Paraloid B72 sur les peintures", ICOM Committee for Conservation, 5e. réunion triennale, Zagreb (1978) 78/16/2.
- (27) M. YASEEN et H.E. ASHTON, "Solvent retention in phenolic varnish films", J. Oil. Col. Chem. Assoc., 53 (1970) 977 - 988.
- (28) T.H. DURRANS, revised by E.H. DAVIES, "Solvents", Chapman and Hall, Ltd, London (1971).
- (29) M. DAUCHOT-DEHON, "Les effets de solvants sur les couches picturales. 1. "Alcools et acétone", Bulletin IRPA/KIK, XIV (1973/74) 89 - 104.
- (30) Cf. (5), p. 417.
- (31) R.L. FELLER, N. STOLOW et E.H. JONES, "On picture varnishes and their solvents", The Press of Case Western Reserve University - Cleveland and London (1971).
- (32) Cf. (12), p. 6.
- (33) G. CHAMPETIER et H. RABATE, "Physique des peintures, vernis et pigments" Tome II, Dunod, Paris, (1962) p. 301.
- (34) K.S. PITZER et L. BREWER, "Thermodynamics" Mc Graw Hill, New York (1961).
- (35) H. BURREL, "Trends in solvent science and technology" dans R.W. TESS "Solvents, theory and practice", Advances in Chemistry series, Amer. Chem. Soc., Washington D.C. (1973).
- (36) W.J. ROFF et J.R. SCOTT, "Fibres, films, plastics and rubbers" Butterworths, London (1971) p. 509.
- (37) J.H. HILDEBRAND et R.L. SCOTT, "The solubility of non-electrolytes", Reinhold, New York (1950).

- (38) J.D. CROWLEY, G.S. TEAGUE et J.W. LOWE, "A three dimensional approach to solubility", J. of Paint Techn. 38 (1966) 269 - 280.
- (39) C.M. HANSEN, "The three dimensional solubility parameter, key to paint component affinities", J. of Paint Techn. 39 (1967) 104 - 117
- (40) J.P. TEAS, "Graphic analysis of resin solubilities", J. of Paint Techn. 40 (1968) 19 - 25.
- (41) J. DAYANTIS, "Le paramètre de Hildebrand, solubilité des polymères", Plastiques modernes et élastomères 29 (1977) 58 - 62.
- (42) R. FELLER, "The relative power needed to remove various aged solvent-type-coatings, Conserv. Restor. Pict. Art, (1976) 158 - 61.
- (43) G. TORRACA, "Solubility and solvents for conservation problems". ICCROM (1975).
- (44) L.S. MORA, P. MORA et P. PHILIPPOT, "Le nettoyage des peintures murales", Bulletin IRPA/KIK, XV (1975) 240 - 261.
- (45) H. AHMAD et M. YASEEN, "Estimation of the solubility parameters of low molecular weight compounds by a chemical group contribution technique". J. Oil. Chem. Assoc., 60 (1977) 99 - 103 et 488 - 494.
- (46) C. REICHARDT, "Effets de solvants en chimie organique". Flammarion Science, Paris (1971).
- (47) M. JULIA, "Mécanismes électroniques en chimie organique", Gauthier-Villars, Paris (1961).
- (48) C. MARSDEN et S. MANN, "Solvents guide". Cleaver-Hume Press Ltd, London (1962).
- (49) V. GRIGNARD, "Traité de Chimie Organique III. Hydrocarbures aliphatiques et cycliques, IV. Hydrocarbures cycliques, V. Combinaisons organométalliques alcools, éthers". Masson, Paris (1949).
- (50) D.J. CRAM et G.S. HAMMOND, "Organic Chemistry". Mc Graw Hill, New York (1964).
- (51) R. LAUWERYS, "Précis de toxicologie industrielle et des intoxications professionnelles". Duculot, Gembloux (1972).
- (52) DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, "Maximum concentrations et the workplace". Report n° XV. Commission for investigation of health hazards of Chemical Compounds in the Work Area, Bonn (1979).
- (53) A. I. VOGEL, "A textbook of practical organic chemistry". Longmans, London (1957).

- (54) P.G. STECHER, "The Merck Index", Merck and Co, Rahway (1968).
- (55) L. MASSCHELEIN-KLEINER, J. HEYLEN et F. TRICOT-MARCKX,
"Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis
anciens", Studies in Conserv. 14 (1969) 75 - 82.
- (56) T.H. DURRANS, "Solvents", Chapman and Hall, London (1971).
- (57) C.D. HODGMANS, "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical
Rubber Publ. Co, 44e éd. (1963), Cleveland USA.
- (58) P. MAITTE, "Ethers" dans (49) p. 837.
- (59) G. VERA et L. MASSCHELEIN, Rapport de stage (1970 - 71).
Non publié.
- (60) L. MASSCHELEIN-KLEINER, N. GOETGHEBEUR, L. KOCKAERT, J. VYNCKIER
et R. GHYS, "Examen et traitement d'une détrempe sur toile
attribuée à Thierry Bouts, La Crucifixion de Bruxelles,
Bulletin IRPA/KIK, XVII (1978 - 79) 5 - 21.
- (61) S.P. KOOB, "The removal of aged shellac adhesive from ceramics",
Studies in Conservation 24 (1979) 134 - 135.
- (62) E.H. JONES, "Investigations on the removal of aged varnish Coatings"
in (31) pp. 171 - 191.
- (63) E.H. JONES, "The effect of aging and Re-forming on the ease of
solubility of certain resins".
Recent Advances in conservation, London (1963) 79 - 83.
- (64) K. RAFT, "An examination of the value of the re-forming technique
in practice", Studies in Conservation 25 (1980) 137 - 140.
- (65) P. de HENAU, R. GERARD, E. MEERT et A. PIEN, "Renovation, nettoyage
et assèchement des bâtiments anciens". Centre Scientifique
et Technique de la Construction (CSTC), Colloque ODEMA,
Bruxelles, 7 - 10 octobre 1980.
- (66) ANONYME, "Ravalement des façades, choix des méthodes de nettoyage".
CSTC, note d'information technique 121 (1978).
- (67) H. LANK et V. PEMBERTON-PIGOTT, "The use of dimethylformamide
vapor in reforming blanched oil paintings" dans N. BROMMELLE
et P. SMITH (eds), "Conservation and restoration of pictorial
art". Butterworths, London (1976) 103 - 109.
- (68) R. WHITE, A. ROY, J. MILLS et J. PLESTERS, "George Stubb's Lady and
Gentleman in a Carriage", a preliminary note on the
technique. National Gallery Technical Bulletin 4 (1980) 64.
- (69) H. RUHEMAN, "The cleaning of Paintings", Praeger, N.Y. (1968).

- (70) L. MASSCHELEIN-KLEINER et J. DENEYER, "Contribution à l'étude des solvants utilisés en conservation", ICOM, Comité pour
- (71) L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Remarques sur l'utilisation des solvants en conservation", Bulletin IRPA/KIK (1982-83) 95 - 104.
- (72) R.C. WOLBERS, "Aspects of the examination and cleaning of two portraits by Richard and William Jennys", A.I.C. sixteenth annual meeting, New Orleans (1988) 245 - 260.
- (73) S. SCHMITT, "Examination of paintings treated by Pettenkofer's process", dans J.S. MILLS et P. SMITH (eds), "Cleaning, retouching and coatings", 13e réunion internationale I.I.C., Bruxelles (1990) 81 - 84.
- (74) S.MICHALSKI, "A physical model of varnish removal from oil paint" Congrès I.I.C., Bruxelles (1990) 85 - 92.
- (75) D. ERHARDT et J.S.TSANG, "The extractable components of oil paint films", Congrès I.I.C., Bruxelles (1990) 93 - 97.
- (76) G. HEDLEY, M.ODLYHA, A.BURNSTOCK, J.TILLINGHAST et C.HUSBAND, "A study of mechanical and surface properties of oil paint films treated with organic solvents and water", Congrès I.I.C., Bruxelles (1990) 98 - 105.
- (77) J.KOLLER, "Cleaning of a nineteenth-century painting with deoxycholate soap: "mechanism and residues studies", Congrès I.I.C., Bruxelles (1990) 106 - 110.
- (78) A.BURNSTOCK et R.WHITE, "The effect of selected solvents and soaps on a simulated canvas painting", Congrès I.I.C., Bruxelles (1990) 111 - 118.
- (79) R.C.WOLBERS, "A radio-isotopic assay for the direct measurement of residual cleaning materials on a paint film", Congrès I.I.C., Bruxelles (1990) 119 - 125.

