

NOUVELLES UTILISATIONS DES GELS À BASE D'AGAR POUR LE NETTOYAGE DES MÉTAUX

ANDRÉA DUPKE, AYMERIC RAIMON, ÉLODIE GUILMINOT

Résumé Depuis plusieurs années, notamment grâce aux travaux de R. Wolbers, les restaurateurs de peintures utilisent des gels avec succès. Cette pratique de traitement par gels est encore peu répandue lors des restaurations des objets métalliques. Les gels à base d'agar sont faciles à mettre en œuvre, non toxiques et peu coûteux. Ils peuvent être très adaptés pour des traitements chimiques ou électrochimiques de nettoyage des métaux. Dans le cadre de cette étude, les propriétés physico-chimiques des gels à base d'agar seront présentées, comparées à d'autres gels, comme le Xanthane ou le Nanorestore®. Différents exemples d'applications de traitements par gels réalisés sur une collection d'objets métalliques historiques sont exposés, afin de montrer la potentialité de ces traitements et leurs limites. Au travers d'études de cas, ces traitements par gels sont comparés à des traitements plus traditionnels ou d'autres traitements innovants comme l'électrolyse localisée avec le Pleco.

Les nettoyages chimiques et électrochimiques sont reconnus pour leur efficacité dans de nombreux cas de traitements d'objets métalliques. La nature des solutions utilisées est variable et dépend de l'action recherchée. Ainsi, un solvant permet de dissoudre, diluer ou extraire certaines substances comme les vernis, les sédiments ou les produits de corrosion. L'ajout d'un agent actif (complexant, réducteur, acide, base) augmente le pouvoir de dissolution du solvant. Néanmoins, la principale limite de ces nettoyages est l'immersion souvent complète des artefacts, certains ne pouvant pas supporter un tel traitement à cause de leur fragilité ou de leur composition (objets composites). Des nettoyages localisés restent possibles, notamment par l'utilisation de cotons-tiges ou de compresses imprégnées de solvant. Cependant, de telles techniques exigent un renouvellement régulier, induit par la volatilité importante des solvants. Par ailleurs, ces applications sont inadaptées aux surfaces verticales (écoulement de la solution hors de la zone traitée).

L'idée de localiser les traitements chimiques ou électrochimiques reste séduisante, car elle peut répondre à de nombreux besoins de traitements d'objets métalliques. La localisation des traitements électrochimiques a fait l'objet de plusieurs recherches qui ont abouti au développement d'un nouvel outil, le Pleco, pinceau électrolytique créé par la Haute École Arc de Neuchâtel (Degrigny, 2016). Les travaux de R. Wolbers au début des années 1990 ont également été décisifs pour les traitements chimiques avec l'utilisation de gels pour emprisonner les solutions de traitement (Wolbers, 2013). Le principal gel promu par Wolbers est l'agar, gel non toxique et peu coûteux, qui, malgré un succès certain auprès des conservateurs-restaurateurs de peintures, reste peu utilisé dans le traitement des métaux.

Dans cet article, nous proposons de présenter le gel d'agar et son potentiel pour les traitements des objets métalliques et de le comparer à un gel d'agar modifié commercialisé par la société CTS sous le nom de Nevek®. Après une présentation de leurs propriétés, ces gels sont testés dans le cadre du traitement d'une collection d'objets d'art islamique. L'efficacité de ces traitements est discutée et comparée avec des techniques de nettoyage localisé, un bilan et des perspectives de recherche sont proposés.

Présentation des gels à base d'agar

Actuellement employé dans le domaine alimentaire et de la culture microbiologique, l'agar se présente sous la forme d'une poudre blanche ou jaunâtre dérivée d'algues marines rouges. Chimiquement, l'agar est un polysaccharide complexe composé de deux types de polysaccharides : l'agaro-pectine et l'agarose, cette dernière assurant le pouvoir gélifiant. Le gel formé est dit physique car la gélification est due aux liaisons hydrogène créées par les interactions électrostatiques entre les atomes d'hydrogène et les atomes les plus électronégatifs (comme F, O ou N). Les gels d'agar ont une hystérésis de gélification élevée, ce qui signifie qu'ils ont une grande différence entre la température de gélification (38 °C) et la température de liquéfaction (85 °C) (Armisen, 2009). Cette hystérésis de gélification varie en fonction des types d'agar ($T_{\text{gel}}=30-50$ °C et $T_{\text{liq}}=85-90$ °C) (Beaugnon, 2012). À 85-90 °C, l'agitation thermique empêche toute formation de liaisons hydrogène entre les chaînes moléculaires : le gel est alors à l'état de solution et les molécules sont donc indépendantes les unes des autres. Lorsque la température diminue (phase de gélification), les chaînes moléculaires se réorganisent en formant une structure à double hélice, créant ainsi des cavités permettant d'emprisonner des grandes quantités de molécules d'eau. Des liaisons hydrogène sont formées entre les chaînes : le gel se rigidifie. Cependant, ces liaisons restant faibles, le réseau formé par un gel physique est moins résistant mécaniquement qu'un gel chimique, dont la réticulation est assurée par des liaisons covalentes.

Cette modalité de gélification confère à l'agar certaines de ses propriétés remarquables, telles que la thermo-réversibilité et la bonne rétention des solutions.

Malgré la large application des gels conventionnels d'agar, la préparation – avec les étapes de pesage, dissolution, chauffage – a souvent freiné son utilisation en restauration, avec le risque de mauvaises utilisations (fabrication de gel visqueux au lieu de gel solide et souple). Une nouvelle formulation commercialisée par CTS, le Nevek®, a été développée sous forme de pré-gel homogène et prêt à l'emploi. Produit commercial, sa formulation n'est pas disponible, mais il semble contenir du propanol et un autre gélifiant, l'alginate de calcium.

Une étude préalable (Dupke, 2017) a permis d'étudier différentes propriétés de ces gels à base d'agar, notamment leur comportement en fonction du pH, le stockage, les résidus laissés sur la surface traitée, la rétention de la solution de traitement, et de les comparer à d'autres gels, tels que le Xanthane ou le Nanorestore® (fig. 1).

1 <http://www.ctseurope.com/fr/dettaglio-news.php?id=362>

| Produit | Agar | Nevek® | Xanthane | Nanorestore® |
|--|---|--|----------------------------|---|
| Fournisseur | Biokar Diagnostics | CTS | Kremer Pigmente | CSGI, université de Florence (Italie) |
| Concentration | 4 % Selon Wolbers | 50 % Selon fiche produit | 2 % Selon Wolbers | Feuille imprégnée d'eau |
| T° liquéfaction | 80 °C | 80 °C | 70 °C | Déjà en gel, vendu sous forme de film |
| Nature de la réticulation | Physique | Physique | Physique | Chimique |
| Rétention ² : pénétration sur un support en plâtre | 0 mm | 0 mm | 5 mm | 0 mm |
| Résidu présent sur une plaque rugueuse à froid | 0,2 g/m ² | 0,5 g/m ² | 1,8 g/m ² | 0 g/m ² |
| Résidu présent sur une plaque rugueuse à chaud | 0,4g/m ² | 0,7 g/m ² | 2,1 g/m ² | 0 g/m ² |
| Conductivité ³ | 13 mS/cm | 6 mS/cm | 12 mS/cm | Non mesurée ⁴ |
| Tenue au pH | Pas de gélification à pH acide (1,5), texture visqueuse à pH basique (12,5) | Texture visqueuse à pH acide (1,5) mais possibilité d'obtenir le gel à pH basique (12,5) | Même texture à 1,5<pH<12,5 | Tenue du film à tout pH mais limite la durée dans le temps du gel aux pH acides (1,5) |

Figure 1 Spécifications et propriétés des gels étudiés (Dupke, 2017).

Les gels à base d'agar ont une bonne rétention de la solution de traitement. Néanmoins, ils réagissent mal aux pH extrêmes. Ainsi, à un pH de 1,5, les gels restent visqueux, alors qu'à un pH de 12,5, les gels deviennent rigides mais de manière beaucoup plus lente (plus de 20 minutes au lieu des trois minutes nécessaires à la gélification avec une solution neutre). Les gels d'agar laissent quelques résidus à la surface de l'objet traités. Les quantités restent cependant faibles (de l'ordre de 0,2 à 0,7 g/m²) et dépendent du mode d'application et de la rugosité de la surface : la rugosité de surface et l'application à chaud tendent à laisser plus de résidus.

Le développement de moisissures sur ces gels d'agar dès qu'ils sont exposés à l'air limite fortement la possibilité de stockage. De plus, lorsque les gels à base d'agar sèchent, ils sont difficilement ré-hydratables donc réutilisables. Bien qu'il soit possible de conserver pendant plusieurs jours les gels à base d'agar en solution aqueuse dans un sachet zippé, il reste préférable de les préparer au moment de leur utilisation.

² La mesure de rétention d'un gel définit sa capacité à conserver un liquide dans sa structure. Ainsi, plus la rétention d'un gel est importante, moins le liquide pourra s'écouler en dehors du gel. Dès lors, lorsque la rétention est élevée, on parle de traitement d'extrême surface.

³ Mesure de conductivité réalisée avec un conductimètre (3110 SET 1 [WTW]) et une solution de NaNO₃ à 1 %m (dont la conductivité est de 11 mS/cm).

⁴ La trop faible épaisseur des films Nanorestore® rendait impossible la mesure de conductivité.

Utilisation des gels en traitement

Préparation des gels

La préparation des gels à base d'agar, pur ou modifié (Nevek®), est simple mais nécessite des étapes avec des températures précises, critère fondamental pour la réussite de formation du gel. Dans un bécher en verre, la solution de traitement choisie est chauffée à environ 55 °C sous agitation constante. Puis, l'agar en poudre (concentration de 4 %_{mas}) ou en pré-gel (Nevek®, concentration de 50 %_{mas}⁵) est ajouté progressivement. La température est ensuite augmentée jusqu'à environ 80 °C puis maintenue jusqu'à obtenir un mélange homogène et translucide. Le gel ainsi formé peut être appliqué soit à chaud (voir partie suivante sur les techniques d'application), soit à froid. Dans ce dernier cas, la solution est coulée en fine épaisseur dans un moule afin d'obtenir des feuilles après refroidissement complet. Le temps nécessaire pour la gélification de ce type de gel est d'environ 3 minutes.

La préparation à chaud de ces gels permet l'utilisation d'une gamme variée d'agents chimiques (complexant, acide, base, oxydant et réducteur), pour peu qu'ils ne présentent pas de pH extrêmes et qu'ils supportent une montée importante en température. Dans le cas des solvants organiques (l'acétone par exemple), l'agar modifié (Nevek®) possède l'avantage de pouvoir être mélangé à froid, tel qu'il est commercialisé. À l'instar d'une préparation à chaud, la solution chimique ou solvant est mélangée à 50 %_{mas} avec le gélifiant, mais le gel ainsi obtenu reste visqueux. Il présente alors le même inconvénient que le Xanthane : il laisse de nombreux résidus à la surface de l'objet.

Thermoréversibles, il est possible de réutiliser ces gels, même après leur gélification complète. Les gels sont alors fragmentés et de l'eau déminéralisée est rajoutée. L'ensemble est ensuite chauffé au bain-marie jusqu'à environ 80 °C. La température est maintenue jusqu'à obtenir à nouveau un mélange homogène et translucide. Cette technique est actuellement empirique, puisqu'aucune quantité de solution chimique à rajouter n'a été quantifiée, cependant nous avons pu observer qu'un gel ne peut guère être réutilisé plus de deux fois. De même, la gélification semble être plus rapide. Par ailleurs, il est important de prendre en compte l'effet du réchauffement répété sur l'évolution de la concentration de la solution. Le rajout d'eau déminéralisée doit assurément compenser cette augmentation de la concentration de la solution chimique présente dans le gel mais, à nouveau, de manière empirique.

Application des gels

Les différents tests nous ont progressivement appris à normaliser l'application de ces gels. Quelle que soit la nature du gélifiant ou la méthode de préparation, l'important est d'appliquer uniformément le gel et de s'assurer qu'aucune « bulle » d'air ne soit piégée entre le gel et la surface métallique. En effet, dans le cas contraire, l'agent actif agit de manière différentielle, pouvant alors causer la formation d'auréoles, notamment pour les surfaces métalliques du mobilier historique. À noter que la bonne rétention de ces gels d'agar et le peu de résidus laissés ne nécessitent pas l'utilisation d'une interface de type papier Japon.

Les feuilles de gel obtenues suite à une préparation à froid sont découpées au format de la zone à traiter. Les surfaces lisses se prêtent particulièrement bien à ce type de traitement. La

⁵ Données provenant des fiches techniques des produits.

feuille est alors déposée avec une spatule, puis légèrement pressée contre la surface à traiter, afin non seulement d'éjecter l'air, mais aussi d'assurer une bonne adhésion du gel sur l'objet. L'épaisseur de la feuille est importante et doit osciller entre 2 et 3 mm. En dessous de cette épaisseur, la tenue mécanique du film est insuffisante et empêche une bonne manipulation; son adhésion à la surface métallique s'en trouve alors altérée. Il est possible, au moment de la gélification de la feuille, d'y déposer une gaze afin d'obtenir des bandes de gel longues, solides et néanmoins malléables. Il est ainsi possible de traiter des surfaces inclinées.

Pour une application à chaud, les gels sont coulés à l'aide d'une seringue (sans aiguille) en une épaisseur d'environ 5 mm. La température du gel et, donc, sa consistance au moment de son application sont des critères intéressants à observer. Ainsi, une application très liquide du gel (celui-ci peut être maintenu dans cet état grâce à un bain-marie) permet une dépose uniforme, notamment pour les surfaces rugueuses. Par ailleurs, l'apport de chaleur et la transformation physique du gel de son état fluide à solide (gélification) favoriserait l'extraction des particules (Beaugnon, 2012). À l'inverse, l'utilisation d'un gel partiellement pris aide à son adhésion sur une surface verticale.

À l'instar de tout autre gel, le temps d'application de ces préparations est variable en fonction de la nature du substrat, de l'état de conservation de l'objet et de l'effet escompté. Il est cependant intéressant de constater que les gels restent actifs durant plusieurs heures.

Résultats des traitements

Les gels d'agar ont été testés pour le traitement de la collection d'art islamique de Pierre Loti, dont la maison est aujourd'hui labélisée « musée de France ». Situé à Rochefort, cet ensemble d'objets d'art collecté par l'auteur est caractérisé par sa grande richesse : variété des typologies, des techniques de création et des matériaux présents.

Cette collection d'environ cent objets, présente de nombreuses problématiques :

- nettoyage de mobilier composite (métaux et matériaux organiques), des objets pouvant être constitués jusqu'à cinq matériaux différents;
- dégageant de feuilles métalliques peu adhérentes au substrat métallique;
- nettoyage de surfaces métalliques difficilement accessibles.

Face à ces difficultés, ainsi qu'à la quantité importante d'objets à traiter, nous avons cherché à mettre en place un protocole simple, rapide et commun à l'ensemble de la collection, notamment en vue d'obtenir des nettoyages homogènes.

Les premiers tests de traitement nous ont fait porter notre choix sur l'utilisation du gel Nevek®, l'agar traditionnel séchant trop rapidement et devenant alors rapidement cassant et donc plus difficile d'utilisation. De même, l'emploi répété de ces gels nous ont permis d'affiner progressivement leur protocole d'application tel que nous l'avons précédemment présenté.

Appliqué à froid ou à chaud selon les différents cas de figure, les gels Nevek® (nous avons essentiellement réalisé des gels de tri-ammonium citrate, de EDTA et d'acétone) nous ont permis de traiter les différents métaux présents, sans diffuser de produits chimiques sur les matériaux organiques proches, et d'obtenir des résultats de nettoyage homogènes sur l'ensemble de la collection (**fig. 2**). Par ailleurs, la diffusion contrôlée des produits chimiques ne nécessite pas un rinçage important par immersion, puisqu'un simple passage d'eau déminéralisée au coton suffit à retirer les quelques résidus de gel.



Figure 2 Poire à poudre en corne, placage laiton et textile. Objet avant traitement (à gauche), en cours de traitement avec le retrait du gel de tri-ammonium citrate (au centre) et après traitement (à droite).
© JGA Arc Antique.

Notons le cas d'une dague en acier, ivoire, argent et vermeil (**fig. 3**). Outre son aspect composite, l'objet présente des surfaces difficiles d'accès, notamment les placages en vermeil dont des éléments rapportés en argent empêchent un traitement satisfaisant de la tôle de fond. Nous avons fait le choix d'utiliser les gels Nevek® non pas comme technique de nettoyage mais comme support à un traitement électrochimique. Après une protection des éléments en argent (verniss acrylique de Paraloid B72), le gel fluide avec l'électrolyte (NaNO_3 à $1\%_{\text{mas}}$) a été appliqué sur les surfaces en vermeil. La contre électrode (grillage de platine) a été posée dans le gel encore fluide afin que la gélification puisse la maintenir en place. Le gel et la contre-électrode sont maintenus sous la pression de l'électrode de référence (**fig. 4**).



Figure 3 Dague en acier, ivoire de morse, vermeil et argent. © JGA Arc Antique.

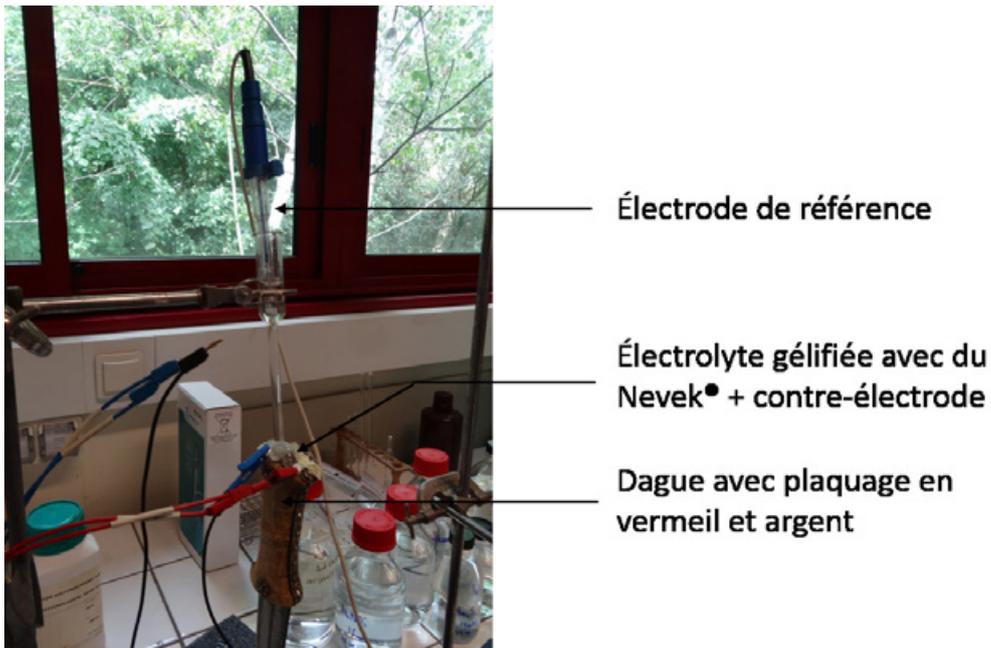


Figure 4 Montage électrolytique pour le traitement par oxydo-réduction de la plaque arrière. © A. Raimon.

Le dégagement de la corrosion de l'argent, redéposée en surface de la dorure, a été réalisé grâce à un procédé d'oxydo-réduction : première étape de réduction des sulfures d'argent en argent à $-1,3\text{V/ESS}$, puis une seconde étape d'oxydation de l'argent réduit à $+0,25\text{V/ESS}$ pour mettre au jour la dorure (Degrigny, 1996). Un dernier nettoyage avec un mélange d'eau déminéralisée / éthanol appliqué avec une brosse douce a permis de finaliser le nettoyage du vermeil (**fig. 5**).



Figure 5 Plaque arrière avant et après traitement. © JGA Arc Antique.

À l'issue de cette première phase de tests, nous pouvons observer des avantages, mais aussi des limites, à l'utilisation des gels d'agar pour le nettoyage des métaux (**fig. 6**).

| Avantages |
|--|
| Facilité de mise en œuvre = application possible même en chantier extérieur |
| Variété des modes d'application |
| Bonne adhérence = application possible sur des surfaces verticales |
| Compatibilité importante avec de nombreux agents chimiques / solvants |
| Gélification rapide mais séchage lent (agar modifié) = application prolongée |
| Rétention importante de la solution chimique / solvant = rinçage limité |
| Retrait aisée du gel = peu de résidus, aucun arrachage de surface |
| Faible coût |
| Limites |
| Temps de mise en œuvre |
| Les gels d'agar traditionnels sont rapidement cassants |
| Composition réelle de l'agar modifié? |
| Mauvaise conservation dans le temps des gels préparés |
| Rétention importante = action en extrême surface |
| Action réelle sur des couches de corrosion épaisses? |

Figure 6 Avantages et limites des gels d'agar.

Conclusion et perspectives

Les propriétés remarquables des gels d'agar (grande capacité de rétention de solutions aqueuses, thermoréversibles, faible coût) leur donnent des qualités indéniables pour le nettoyage des métaux. Les multiples tests réalisés sur la collection de Pierre Loti ont permis de définir les possibilités et les usages les plus adaptés pour l'élimination des ternissures d'objets composites et à géométrie complexe. L'utilisation du Nevek® mélangé à une solution de tri-ammonium citrate à 2,5 % mas appliqué à chaud s'est généralement avérée être la méthode la plus prometteuse pour ces objets. Une meilleure connaissance des propriétés du Nevek® permettrait de mieux comprendre les limites et les possibilités de son utilisation. Il serait aussi intéressant de poursuivre cette étude en comparant le Nevek® à d'autres gels, comme les gels chimiques développés par l'équipe de P. Baglioni (CSGI, université de Florence) ou d'autres gels physiques, comme ceux dérivés de l'acide polyacrylique (Carbopol®).

Bien que les tests présentés dans cet article concernent les objets historiques, de premières applications ont également été initiées sur des objets archéologiques présentant d'épaisses couches de corrosion (traitements chimiques ou électrochimiques). Cependant, ces traitements nécessitent encore des recherches complémentaires avant de pouvoir maîtriser leur impact sur l'épaisseur des couches de corrosion.

Enfin, l'application des gels sur d'autres matériaux archéologiques, tels que les bois gorgés d'eau et la céramique, a aussi été abordée.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Jean Yves Mevellec, de l'IMN (Institut des matériaux de Nantes) pour nous avoir permis de réaliser les mesures en spectroscopie infra-rouge, ainsi que le conservateur Claude Stefani pour sa confiance et pour nous avoir permis de tester ces traitements sur les objets de la collection de Pierre Loti. Enfin, nos remerciements vont à Christian Degrigny pour sa collaboration pour le traitement du vermeil.

Références bibliographiques

Armisen R., Gaiatas F., Hispanagar S.A. (2009), « 4. Agar », dans Phillips, G.O., Williams, P.A. (éd.), *Handbook of hydrocolloids* (2nd édition), Boca Raton-Oxford, Woodhead publishing series in food science, technology and nutrition, p. 82-107.

Beaugnon D. (2012), *Une urne cinéraire étrusque de la période Hellénistique (musée du Louvre, Paris). Étude, conservation et restauration d'une terre cuite avec une polychromie mate. Évaluation d'une méthode de nettoyage aqueux à base d'un gel d'agar*, mémoire de fin d'études de l'Institut national du patrimoine, département des Restaurateurs, Paris, 180 p.

Degrigny C., Wéry M., Vescoli V., Blengino J.M., (1996), « Altération et nettoyage de pièces en argent doré », *Studies in conservation*, vol. 41, n° 3, p. 170-178.

Degrigny C., Jeanneret R., Witschard D., Baudin C., Bussy G., Carrel H. (2016), « A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish », *Studies in conservation*, vol. 61, n° 3, p. 162-173.

Dupke A. (2017), *Utilisation des gels pour le traitement localisé des métaux archéologiques et historiques*, rapport de stage de fin d'études de l'INSA Rennes, spécialité SGM, 36 p.

Wolbers R. (2013), *Le nettoyage des surfaces peintes. Méthodes aqueuses*, Paris, Eyrolles, 208 p.

Les auteurs

Andréa Dupke Étudiante de l'Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) (Natal, Brésil), andreadupke@gmail.com.

Aymeric Raimon Conservateur-restaurateur spécialisé en mobilier archéologique et historique, 10, rue de la Sagate, 45140 Ormes, aymeric.raimon@outlook.fr.

Élodie Guilminot Scientifique en conservation à GPLA – ArcAntique, Elodie.Guilminot@Loire-atlantique.fr.