

DIPLÔME DE RESTAURATEUR DU PATRIMOINE

Spécialité : Peinture

Étude et conservation-restauration d'une peinture sur cuivre représentant le martyre de sainte Ursule
(premier-troisième quart du XVII^e siècle ; Bourges, musée du Berry).

Étude comparative de résines utilisées en couches d'isolation : protection du support cuivreux et
compatibilité avec un mastic aqueux.

Emma TAMALET



Président du jury :
Monsieur Daniel ROGER

Membres du jury :
Madame Nadège DUQUEYROIX
Madame Emmanuelle GARCIN
Madame Anne-Claire HAUDUROY-LEFEBVRE
Madame Marie-Angélique LANGUILLE
Madame Caroline THIPHAVONG

Directrice de mémoire :
Madame Nelly Cochet

Rapporteur historique :
Monsieur Florent Allemand

Rapportrice scientifique :
Madame Julie GORDON

Personne ressource :
Madame Laurence Mugniot

Étude et conservation-restauration d'une peinture sur cuivre représentant le martyr de sainte Ursule
(premier-troisième quart du XVIIe siècle ; Bourges, musée du Berry).

Étude comparative de résines utilisées en couches d'isolation : protection du support cuivreux et
compatibilité avec un mastic aqueux.

Mémoire de fin d'études

Soutenu par Emma TAMALET

En vue de l'obtention du diplôme de Restaurateur du Patrimoine

Spécialité Peinture

Septembre 2025

Présent du jury :

Monsieur Daniel ROGER

Conservateur général du patrimoine
Responsable de la politique scientifique et des collections
Chef du grand département des Antiquités nationales
Musée d'Archéologie nationale – Domaine national de Saint-
Germain-en-Laye.

Membres du jury :

Madame Nadège DUQUEYROIX

Responsable de l'atelier de restauration
Département des Estampes et de la Photographie
Bibliothèque nationale de France

Madame Emmanuelle GARCIN

Restauratrice (Arts textiles)

Madame Anne-Claire HAUDUROY-LEFEBVRE

Restauratrice (Peinture)

Madame Marie-Angélique LANGUILLE

Ingénieure de recherche
Directrice d'unité adjointe CRC
Centre de Recherche sur la Conservation

Madame Caroline THIPHAVONG

Restauratrice (Mobilier)

Directrice de mémoire :

Madame Nelly Cochet

Restauratrice (Peinture)

Rapporteuse scientifique :

Madame Julie GORDON

Ingénieure au Quai Branly

Rapporteur historique :

Monsieur Florent ALLEMAND

Conservateur de la ville de Bourges
Service de conservation et des collections,
direction Musées et Patrimoine Historique

Personne ressource en restauration :

Madame Laurence MUGNIOT

Restauratrice (Peinture)

À Thierry

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Florent Allemand, conservateur de la ville de Bourges, responsable des collections à la direction des musées et du patrimoine historique. Sa confiance, sa disponibilité et son accompagnement constant m'ont été précieux tout au long de ce travail. Je le remercie sincèrement pour m'avoir offert l'opportunité de mener cette étude, pour son accueil lors de nos nombreuses réunions, ainsi que pour l'aide qu'il m'a apportée dans l'exploration des registres et fonds du musée du Berry. Mes remerciements vont également à Anne Blanchet, chargée de la bibliothèque, de la photothèque et de la documentation à la ville de Bourges, dont l'assistance efficace m'a grandement aidée dans mes recherches d'archives.

Je suis très reconnaissante envers Nelly Cochet, ma directrice de mémoire, pour son encadrement attentif, ses relectures minutieuses, son soutien indéfectible et sa disponibilité tout au long de l'année. Je remercie aussi chaleureusement Laurence Mugniot, ressource incontournable de ce mémoire, dont l'expérience et les connaissances en conservation-restauration des peintures sur cuivre ont largement contribué à la qualité de mon travail.

Je souhaite également adresser mes vifs remerciements à mes rapporteuses scientifiques, Julie Gordon, ingénieure au musée du Quai Branly, et Chloé Ranchoux, ingénieure à l'Inp, pour leur accompagnement tout au long du protocole technico-scientifique et leurs nombreuses remarques constructives.

Un merci tout particulier à l'ensemble des professionnels avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger : Julie Sutter, restauratrice spécialisée en arts du feu et en métal, Matthieu Ranck, Benoît et Thomas Kammer, pour leur disponibilité et leurs précieux conseils.

Je remercie sincèrement les enseignants de l'Inp, l'équipe de l'atelier peinture ainsi que mes camarades de promotion pour leur aide, leurs partages et leur soutien tout au long de cette formation.

Merci au laboratoire de l'Inp pour la qualité des analyses réalisées, et à l'administration de l'établissement pour avoir rendu ces cinq années d'études aussi riches qu'inspirantes.

Enfin, toute ma reconnaissance va à mes proches, pour leur présence et leur soutien constant.

RÉSUMÉ

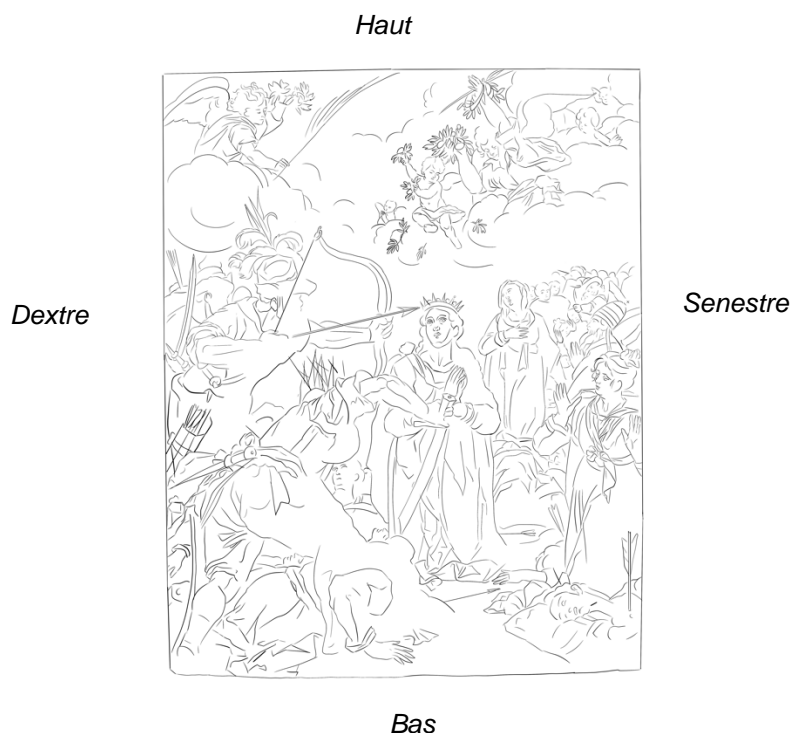
Ce mémoire porte sur l'étude et la conservation-restauration de la peinture sur cuivre du XVII^e siècle, le *Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges*, conservée au musée du Berry à Bourges. L'œuvre est une copie de diffusion interprétée de la gravure de Jan I^{er} Sadeler d'après la peinture monumentale de Pietro Candido à l'église Saint-Michel de Munich. En accord avec le musée, la conservation-restauration aura pour but, au long terme, d'exposer l'œuvre. Une étude est alors menée sur la réintégration de la couche picturale pour les lacunes de peintures sur cuivre, plus particulièrement sur l'efficacité d'une couche d'isolation entre le support cuivre et un mastic aqueux. L'œuvre présentant une souplesse importante, le mémoire se conclut sur l'élaboration d'un maintien périphérique amovible, élaboré avec une technique de prise de vue 3D et d'impression 3D afin d'épouser les déformations du support le mieux possible.

ABSTRACT

This master thesis focuses on the study and conservation-restoration of the 17th-century copper painting *Martyrdom of Saint Ursula and the Eleven Thousand Virgins*, held at the Musée du Berry in Bourges. The work is an interpreted diffusion copy of the engraving by Jan I Sadeler after the monumental painting by Pietro Candido in the Church of St Michael in Munich. In agreement with the museum, the conservation-restoration will have the long-term aim of exhibiting the work. A study was then carried out on the reintegration of the paint layer in gaps for copper paintings, and more specifically on the effectiveness of an insulating layer between the copper support and an aqueous mastic. As the copper plate is very flexible, the master thesis concludes with the development of a removable peripheral support, created using a 3D imaging and 3D printing technique to adapt as closely as possible to the deformations of the copper plate.

NOTES AU LECTEUR

L'orientation de l'œuvre est désignée ainsi :



Sauf mentionnés autrement, les crédits photographiques sont réalisés par © Inp/Emma Tamalet.

Inp : Institut National du Patrimoine

CP : Produit de corrosion (corrosion product)

M : Métal

ATR : spectroscopie infrarouge utilisée en réflexion totale atténuée

MEB : Microscope électronique à balayage

UV : rayonnements ultraviolets

IR : rayonnements infrarouges

MFX : Réflectographie de fluorescence des rayons X

COV : Composés Organiques Volatils

PTS : Protocole technico-scientifique

ICC : Institut canadien de conservation

Tous les produits utilisés sont listés en annexe avec leur fournisseur et leur référence.

SOMMAIRE

Remerciements	4
Résumé	5
Abstract	5
Notes au lecteur	6
Sommaire	7
Fiche d'identification	9
Vue avant restauration	10
Introduction générale.....	11
CHAPITRE I :	12
Étude historique et technique	12
Introduction de l'étude historique et technique	13
I Étude historique.....	14
I.1 Étude iconographique	14
I.2 Contexte de création.....	17
I.3 Les images de dévotion et leur diffusion.....	23
I.4 Histoire matérielle	25
I.5 Résumé de l'étude historique	26
II Étude technique.....	28
II.1 Pourquoi peindre sur du cuivre ?	28
II.2 Comment faire un support de polychromie en cuivre ?.....	31
II.3 Comment peindre sur du cuivre ?.....	34
II.4 Résumé de l'étude technique	40
CHAPITRE II :	42
Constat d'état, diagnostic, pronostic et propositions de traitement.....	42
Organisation du constat d'état.....	43
I Constat d'état et analyses diagnostiques	44
I.1 Support.....	44
I.2 Couche picturale.....	52
I.3 Diagnostic général	65
II Pronostic	66
III Enjeux de la restauration	68
III.1 Étude des valeurs de l'objet.....	68
III.2 Réflexion et déontologie	70
III.3 Proposition de traitement.....	72
CHAPITRE III :	73
Étude technico-scientifique.....	73
I Introduction et état de l'art	74
I.1 Définition des termes.....	74
I.2 État de l'art.....	76
I.3 Définition de la problématique	78
II Cahier des charges et mise en place des tests.....	79

II.1	Recherche des matériaux d'isolation	79
II.2	Sélection des solvants et des concentrations des résines	84
III	Test de corrosion	85
III.1	Introduction	85
III.2	Choix des matériaux	85
III.3	Observation des résultats	89
IV	Test de mouillage	92
IV.1	Introduction	92
IV.2	Choix des matériaux	93
IV.3	Méthodologie des éprouvettes	94
IV.4	Observation des résultats	95
V	Bilan et ouverture	97
V.1	Résumé de l'étude et mise en œuvre pratique	97
V.2	Limites et discussions	98
CHAPITRE IV :	99
Traitement de conservation – restauration	99
I	Interventions de retrait des anciennes restaurations et de stabilisation	100
I.1	Dépoussiérage et dégrassage du revers	100
I.2	Retrait du premier vernis	103
I.3	Retrait des anciennes réintégrations et des résidus de vernis	107
I.4	Retrait des produits de corrosion verts	109
II	Interventions de Restauration	110
II.1	Réintégration du volume	110
II.2	Application d'un vernis de restauration	111
II.3	Réintégrations	114
II.4	Protection du revers	117
III	Conservation préventive	120
III.1	Élaboration d'un support	120
III.2	Préconisations	126
Conclusion générale	128
Vue après restauration	129
Table des figures	130
Bibliographie	136
Annexes	146
I	Annexe photos avant-après	146
I.1	Après conservation-restauration	146
I.2	Avant conservation-restauration	147
I.3	Radiographies rayon X	149
II	Annexe étude technique	150
II.1	Diagramme de Pourbaix	150
II.2	Compte-rendu Laboratoire INP	151
III	Annexe constat d'état	173
III.1	Test de brûlure au cerge de la couche picturale	173
IV	Annexes PTS	175
IV.1	Acide peracétique	175
IV.2	Fiches techniques résines	176
IV.3	Métal	180
IV.4	Résultats des tests de corrosion a t = 24h	181
IV.5	Mesure de l'angle de contact des éprouvettes sur imagej ®	181
V	Annexe produits utilisés	182
V.1	Tableau des produits	182
V.2	RenPaste© SV472-2 / Ren© HV427-1	183

FICHE D'IDENTIFICATION

Numéro Inp	Inp 2024-102
Numéro d'inventaire	1869.93.1
Établissement prêteur	Musée du Berry
Désignation / Titre	Martyre de Sainte Ursule et des onze mille Vierges
Auteur	Anonyme
Date de création	Inconnue
Lieu de création	Inconnu
Provenance	Édouard Alexandre Perdrisat (donation en 1869)
Typologie	Huile sur cuivre
Dimensions	398 x 314 x 0,6 mm
Responsable juridique	Florent ALLEMAND, Conservateur du patrimoine, service conservation et des collections, direction Musées et Patrimoine Historique (DMPH)
Élève restauratrice	Emma Tamalet

VUE AVANT RESTAURATION



Face, lumière visible directe



Revers, lumière visible directe



INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire, élaboré entre les mois de septembre 2024 et de juillet 2025, marque l'aboutissement de cinq années de formation en conservation-restauration de peinture à l'Institut national du patrimoine. Il se penche sur l'étude, la conservation et la restauration du *Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges*, peinture à l'huile sur un support cuivreux, conservée au musée du Berry à Bourges.

La peinture sur cuivre, bien que souvent perçue comme un support marginal, constitue un objet d'étude aussi riche que complexe. L'œuvre étudiée dans ce mémoire en est une illustration précieuse. Réalisée entre le premier et troisième quart du XVII^e siècle, elle est constituée d'une fine plaque de cuivre de moins d'1 mm d'épaisseur et d'environ 40 sur 32 cm. Elle s'inspire de la composition d'une peinture monumentale de Pietro Candido homonyme de 1588 à la commande de Wilhelm V de Bavière pour l'église de Saint-Michel de Munich. La version étudiée ici est profondément ancrée dans le contexte de la Contre-Réforme, avec une demande importante d'images de dévotion de petit format.

La peinture sur cuivre a la particularité d'être un sujet à la croisée de deux spécialités. Le support métallique peint, peu abordé lors du cursus de la spécialité peinture, fait l'objet de recherches dans la spécialité art du feu métal menées avec une approche et des enjeux de restauration différents.

L'enjeu de ce mémoire sera donc d'étudier la matérialité de l'œuvre, le contexte de sa création et de sa conservation afin de comprendre les problématiques de conservation-restauration spécifiques qu'elle soulève. Le travail sera ensuite de rassembler les connaissances disponibles pour élaborer un traitement le plus adapté possible avec les indications du musée du Berry et de le mettre en œuvre.

Ainsi, le mémoire est divisé en quatre chapitres. Il s'ouvre sur une contextualisation historique et une analyse technique de l'œuvre, ce qui nous permettra de mieux comprendre et appréhender le second chapitre sur l'étude des altérations, leur origine et leur risque sur le long terme. Afin d'étayer une proposition de traitement, nous nous pencherons sur un aspect central de la restauration de l'œuvre dans le troisième chapitre, à savoir la réintégration des peintures sur cuivre. Forts de cette étude, nous pourrons enfin procéder aux interventions de conservation-restauration du *Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges*.

CHAPITRE I :

ÉTUDE HISTORIQUE ET TECHNIQUE



INTRODUCTION DE L'ETUDE HISTORIQUE ET TECHNIQUE DE L'ŒUVRE

Ce premier chapitre propose une analyse croisée, historique et technique, de la peinture sur cuivre représentant le Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges, conservée au musée du Berry à Bourges. Cette œuvre anonyme, de petit format, est exécutée sur un support en cuivre. Elle reprend une composition largement diffusée par la gravure de Jan I^{er} Sadeler, elle-même issue d'un tableau monumental réalisé en 1588 par le peintre maniériste Pietro Candido (également connu sous le nom de Peter Candid) pour l'église Saint-Michel de Munich. Cette peinture s'inscrit ainsi dans le vaste réseau de circulation des images de dévotion dans l'Europe catholique post-tridentine.

Nous avons pris le parti de rassembler les études du contexte historique et technique de l'œuvre. Il est en effet impossible de séparer la matérialité de l'œuvre, les traces retrouvées de son parcours ou de son contexte de création. Les deux études se répondent, il a donc paru judicieux de les placer côte à côte.

Ce travail permettra d'apprécier chaque élément de l'œuvre, mieux la comprendre et prendre ainsi compte des enjeux pour proposer un traitement cohérent.

I ÉTUDE HISTORIQUE

I.1 ÉTUDE ICONOGRAPHIQUE

I.1.1 La légende dorée de Jacques de Voragine



FIGURE 1 MARTYRE DE SAINTE URSULE ET DES ONZE MILLES VIERGES, ANONYME, NON DATE, HUILE SUR CUIVRE, 39,8 X 31,4 CM, MUSEE DU BERRY

Le *Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges*¹ représente une des scènes de la vie de la sainte, personnage d'hagiographie chrétienne (fig.1). Ce récit est rapporté dans l'ouvrage de Jacques de Voragine², et peut être résumé ainsi :

Sur l'île de Grande-Bretagne, le roi local chrétien Nothus a une fille, Ursule, célèbre pour sa sagesse et sa beauté. Lorsque le roi d'Angleterre propose de la marier à son fils, Ursule impose des conditions apparemment impossibles : être accompagnée de onze mille vierges pour un pèlerinage à Rome, où elle consacrerait sa virginité, et que le prince se convertisse au christianisme. Ses conditions sont pourtant acceptées.

Après leur pèlerinage à Rome, où le pape Syracuse les rejoint en renonçant à son titre, Ursule et ses compagnes reprennent le chemin du retour. Mais à

Cologne, elles sont attaquées par les Huns, un peuple qui craint l'essor du christianisme. Dans un déchaînement de cruauté, ils massacrent les onze mille vierges, les évêques et les fidèles qui les accompagnent.

Ursule est épargnée un instant grâce à sa beauté, mais repousse la proposition du chef des Huns de l'épouser. Furieux de son refus, il la tue d'une flèche, scellant ainsi son martyre. Cordule, une des vierges qui s'était cachée par peur, sort de sa cachette le lendemain et accepte-t-elle aussi la mort.

La mort de sainte Ursule se situe entre 383 et 385 selon les textes. Son martyre et celui des onze mille vierges est dépeint dans plusieurs œuvres. Il s'agit d'un corpus vaste dont nous ne citerons que des exemples, tels que le *Martyre de sainte Ursule* réalisé par le Caravage en 1610, une huile sur toile

¹ L'œuvre sera souvent désignée par le nom « *Martyre de sainte Ursule* » ou « version de Bourges » pour alléger l'écrit

² WYZEWA T. (de), 1910, p. 590

conservée au palais Zevallos à Naples (fig.2). Dans cette version, Caravage représente une scène plus tardive dans la légende, sa mort, sans représenter celle de ses suivantes.



FIGURE 2 MARTYRE DE SAINTE URSULE, MICHELANGELO DI MERISI DIT LE CARAVAGE, HUILE SUR TOILE, 140,5 × 170,5 CM, 1610, PALAIS ZEVALLOS STIGLIANO, NAPLES. © PALAZZO ZEVALLOS STIGLIANO

Un autre exemple de la popularité de cette iconographie, cette fois dans le nord de l'Europe : les volets du *Cycle de sainte Ursule* peint vers la fin du XV^e siècle par le maître brugeois de la légende de Saint Ursule (Meister der « Brügger Ursulalegende » en allemand), partis d'un retable aujourd'hui incomplet. Ces volets sont conservés au Groeninge Museum de Bruges (fig.3).



FIGURE 3 CYCLE DE LA LEGENDE DE SAINTE URSULE, MAÎTRE DE LA LEGENDE DE SAINTE URSULE, XV^{ÈME} SIÈCLE, PEINTURE SUR BOIS, GROENINGE MUSEUM, BRUGES. © GROENINGE MUSEUM

I.1.2 Des personnages reconnaissables

Nous retrouvons dans la première version de l'œuvre, peinte par Pietro Candido, ainsi que dans la gravure de Jan I^{er} Sadeler et la version de Bourges, les personnages et les éléments clés de la description du martyre de sainte Ursule par Jacques de Voragine :

Sainte Ursule est centrale, richement vêtue et couronnée pour rappeler son statut de princesse britannique. Elle n'est pas encore transpercée par une flèche ; celle du soldat Hun, pointée vers une de ses suivantes, est cependant dangereusement proche de sa tête. Ainsi Pietro Candido respecte scrupuleusement la chronologie de la légende et présage son destin.

Les anges prennent toute la moitié haute de la composition. Ils portent les couronnes fleuries et les palmes des martyrs. Comme évoqué au chapitre II.1.3, la version de Bourges ne reprend pas l'ange central et réduit la partie de la composition dédiée au ciel. Une étude préparatoire de la version de Munich semble représenter le Christ à la place de l'ange central (fig.4). Si ce personnage céleste est absent de la version de Bourges, la lecture de la scène reste possible : sainte Ursule et ses suivantes s'en remettent à Dieu.



FIGURE 4 COMPARAISON ENTRE LA VERSION FINALE DE MUNICH ET LE DESSIN PREPARATOIRE ©STAATLICHE GRAPHISCHE SAMMLUNG MÜNCHEN³

³ *Martyre de sainte et des onze mille Vierges*, Pietro Candido, 1588, stylo plume brun, lavis brun et mise à carreau rouge, 11,9 x 8,2 cm, Staatliche Graphische Sammlung München, Munich.

Les onze milles vierges sont représentées dans la panique et désespoir. Les multitudes de visages peints permettent de voir le travail de l'auteur sur les corps contorsionnés et les visages apeurés. Il est d'ailleurs possible de voir les études que l'auteur a effectuées sur les personnages.

Les soldats hunns au côté dextre de la composition sont reconnaissables par leurs vêtements à la mode orientalisante (des vêtements colorés, des armes raffinées et de larges couvre-chefs à plume). Ils surgissent face à la foule, sont armés de flèches et de cimenterres.

Le pape Syracuse est identifiable à sa couronne et son manteau. Il était placé à côté de sainte Ursule dans l'étude préalable (fig.4) mais finalement déplacé à l'arrière-plan dans la version finale.

Le paysage peint par Pietro Candido est un extérieur diurne. Nous apercevons des bateaux au loin. Il s'agit d'une représentation de la rivière du Rhin au niveau de Cologne en Allemagne actuelle.

La scène peinte par le ou la peintre de la version de Bourges reprend la composition complète de la légende du martyr de sainte Ursule comme elle est décrite par Jacques de Voragine. Elle reprend les éléments narratifs essentiels des versions de Munich et de la gravure.

I.2 CONTEXTE DE CREATION

I.2.1 Pietro Candido et Le Martyre de sainte Ursule

I.2.1.1 Biographie de Pietro Candido di Pietro⁴

Pietro Candido est l'auteur de la peinture originale du *Martyre de Sainte Ursule et des onze mille Vierges*. Brigitte Volk-Knüttel⁵ lui consacre une monographie en 2011 dont nous tirons un résumé de sa biographie.

Il est connu sous les multiples noms de Peter Candid, Pietro di Pietro Candido, Peter de Witte, Petrus de Witte brugensis... Il naît à Bruges, dans les Flandres, autour de 1548. Son père, aussi nommé Pietro Candido, est un tapissier flamand reconnu. En 1558, le fils a 10 ans et suit sa famille à Florence grâce à une bourse de Giorgio Vasari pour son père qui intègre de prestigieux ateliers de tapisserie. Pietro, le fils, grandit à Florence et commence son apprentissage dans les années 1560. Il passe un an à Rome aux côtés de Vasari en 1574. Il continue de se déplacer en Italie mais retourne à Florence en mai 1583. Il entre au service du duc Wilhelm V de Bavière à Munich en 1586 où il rejoint une cour principalement composée d'artistes formés en Italie. Il sera ensuite au service de son fils, le duc Maximilien. Il construit une carrière fructueuse mais il est touché dès 1611 par la maladie. Il meurt finalement en mars 1628 à Munich.

⁴ Nous conservons donc cette version dans ce mémoire son nom italianisé « Pietro Candido », qui semble le plus répandu dans la littérature.

⁵ VOLK-KNÜTTEL B., 2011, p.13-103.

Le cas de Pietro Candido est un exemple de la fluidité des déplacements des artistes dans l'Europe du XVI^{ème} et XVII^{ème} siècle.

1.2.1.2 Martyre de sainte Ursule pour Saint-Michel de Munich : exemple frappant de la Contre-Réforme en Bavière.

Lorsqu'il est à Munich, Pietro Candido participe au chantier de l'église de Saint-Michel. Ce monument est encore visible de nos jours (fig.5).



FIGURE 5 LA FAÇADE PRINCIPALE RESTAURÉE EN 2013 DE ST. MICHAEL A MUNICH. PHOTO © KERSTIN GROH



FIGURE 6 GRAVURE DU COLLEGE DES JESUITES ET DE L'EGLISE SAINT-MICHEL (WILHELMINUM) PAR MICHAEL WENING DANS « TOPOGRAPHIA BAVARIAE » VERS 1700, LA FAÇADE DE L'EGLISE DE SAINT-MICHEL DE MUNICH EST EN BAS TOUT A GAUCHE.

Des réformes protestantes secouent le Saint Empire romain germanique durant le XVI^e siècle. En effet, la branche catholique du christianisme sous l'autorité du pape est contestée dès la fin du Moyen-Âge et une réforme protestante s'amorce dès le premier quart du XVI^e siècle. Confrontée à une profonde crise interne, l'Église catholique engage un vaste mouvement de renouveau doctrinal et disciplinaire, connu sous le nom de Contre-Réforme, initié à l'issue du concile de Trente, qui s'est tenu en Italie de 1545 à 1563 :

« Le concile de Trente [...] joue un rôle considérable, en simplifiant la liturgie pour la rendre plus accessible aux fidèles, et en confiant aux artistes appointés par l'Église une mission bien précise : susciter l'adhésion du chrétien par tous les moyens, la crainte ou la séduction. »⁶

Dans ce contexte, les seigneurs catholiques aident le pape à faire reculer le protestantisme : des collèges jésuites et des églises luxuriantes sont érigés notamment en Bavière, où l'église de Saint-Michel de Munich voit sa première pierre posée en 1583. Le duc Wilhelm V de Bavière, grand défenseur des jésuites bavarois, s'est particulièrement engagé à appliquer la réforme tridentine par les armes et par les arts.

⁶ HESSEL B., 1997, préface.

L'église de Saint-Michel en est un témoin. Pietro Candido y réalise deux huiles sur toile monumentales en 1588 : l'*Annonciation* (fig.8) et le *Martyre de sainte Ursule* (fig.7). Le Martyre de sainte Ursule est un thème qui est propre à la ville de Cologne, dont elle est la sainte patronne et où étaient préservées ses reliques. Sous Wilhelm V, les armées bavaroises prennent part à la guerre de Cologne, une guerre religieuse entre protestants et catholiques⁷. En 1583, la ville est convertie au catholicisme et les reliques de sainte Ursule ramenées à Munich.



FIGURE 7 MARTYRE DE SAINTE URSULE ET DES ONZE MILLE VIERGES, 1588, MUNICH, EGLISE SAINT-MICHEL, 1^{ÈRE} CHAPELLE DE LA NEF GAUCHE, 318,5 X 223 CM, HUILE SUR TOILE. © BARBARA VOLK-KNÜTTEL



FIGURE 8 ANNONCIATION, 1588, MUNICH, EGLISE SAINT-MICHEL, 3^{ÈME} CHAPELLE DE LA NEF GAUCHE, 320 X 225 CM, HUILE SUR TOILE. © BARBARA VOLK-KNÜTTEL

Le Martyre de sainte Ursule était d'abord destiné à la 1ère chapelle de la nef droite, à côté du Martyre de Saint Sébastien de Hans von Aachen, peint en 1594, afin de dédier une chapelle à la gloire du triomphe des martyrs et d'accueillir leurs reliques⁸. L'œuvre sera déplacée à la suite d'une explosion dans la chapelle où elle est visible actuellement, à la place de *la Marie-Madeleine pénitente* de Hans von Aachen, détruite lors d'une explosion en 1944.

1.2.1.3 Une œuvre ancrée dans le maniérisme

⁷ MASLIN HULME E., 1923, p. 507-510

⁸ VOLK-KNÜTTEL B., 2011, p.48 et 140

Pietro Candido s'inscrit dans le mouvement maniériste et en reprend les codes esthétiques⁹ : la scène représentée est dramatique. Les personnages arborent des expressions de douleur, de colère, de désespoir et de panique. Les corps sont tordus avec des poses complexes (fig.9), les figures des soldats Huns reprennent les idéaux de beauté antique. Les couleurs des vêtements sont vives, claires et la composition retranscrit les demandes de l'église, plaçant la sainte au premier plan, au centre de l'action exposée avec une description claire de la violence. Pietro Candido place une séparation nette entre le chaos du monde terrestre et le monde divin céleste.



FIGURE 9 ÉTUDES PRÉPARATOIRES ©STAATLICHE GRAPHISCHE SAMMLUNG MÜNCHEN ©BRITISH MUSEUM

I.2.2 La gravure de Jan I^{er} Sadeler

I.2.2.1 Jan I^{er} Sadeler, contemporain de Pietro Candido

Jan I^{er} Sadeler (1550-1600) est issu d'une famille de graveurs originaires d'Anvers. Il est appelé en 1588 pour quelques gravures sur cuivre pour le prince de Bavière, Wilhelm V. Durant cette période, Jan I^{er} Sadeler produit des gravures d'une grande qualité qui se diffusent sur le marché de l'art européen. Environ un tiers de (fig.10) : il s'agit d'un accord commercial qui lie les deux hommes dans le but de diffuser les œuvres de Pietro Candido¹⁰. Les deux familles sont également très proches puisque Philipp, le fils de Jan I^{er} Sadeler, épouse Regina, la fille de Pietro Candido en 1624.¹¹ Il reste à la cour de Bavière jusqu'en 1595, puis part pour Venise où il meurt en 1600.¹²

⁹ HESSEL B., 1997

¹⁰ VOLK-KNÜTTTEL B., 2011, « Die Stecherfamilie Sadeler », p. 65 – 70.

¹¹ *Ibid.*

¹² *Ibid.*



FIGURE 10 TROIS GRAVURES DE JAN I^{ER} SADELER D'APRES PIETRO CANDIDO, DE GAUCHE A DROITE : L'ANNONCIATION¹³, LE CHANT DU ROI DAVID ET DE SAINTE CECILE¹⁴, MARIE L'ÉGYPTIENNE¹⁵. © RIJKSMUSEUM

1.2.2.2 La gravure comme objet de diffusion

La gravure ne reprend pas exactement la première version de Candido (fig.11). Il est complexe de déterminer si ces œuvres ont le statut de « copie ». La définition de ce terme est donnée par Ségolène Bergeon-Langle et Pierre Curie :

« Reproduction manuelle de tout ou d'une partie d'une composition, le modèle, dont le copiste n'est pas l'auteur. »¹⁶

Ils proposent un terme propre pour des copies qui, comme cette gravure, modifient l'image :

« Copie interprétée : Copie dans laquelle le copiste prend une liberté plus ou moins grande par rapport au style, au coloris, à la composition ou au thème iconographique du modèle. »¹⁷

FIGURE 11 GRAVURE DE JAN I^{ER} SADELER D'APRES PIETRO CANDIDO, 1588 – 1595 / © RIJKSMUSEUM



¹³ *Annonciation*, Jan I^{er} Sadeler d'après Pietro Candido, gravure, 43 x 28,3 cm, Rijksmuseum, Amsterdam, <https://id.rijksmuseum.nl/200247793>

¹⁴ *Chant du roi David et de sainte Cécile*, Jan I^{er} Sadeler d'après Pietro Candido, gravure, 36,5 x 23,7 cm, Rijksmuseum, Amsterdam, <https://id.rijksmuseum.nl/200247746>

¹⁵ *Marie l'Égyptienne*, Jan I^{er} Sadeler d'après Pietro Candido, gravure, 21,2 x 14,3 cm, Rijksmuseum, Amsterdam, <https://id.rijksmuseum.nl/200247975>

¹⁶ BERGEON LANGLE S., CURIE P., 2009, p. 248.

¹⁷ *Ibid.*, p. 251.

C'est ainsi qu'il est possible de différencier les versions effectuées d'après la gravure ou selon l'originale de Pietro Candido. La gravure permet d'effectuer de multiples tirages sur papier du même format, de les commercialiser et de les diffuser en inspirant des peintres :

« Considérée comme un moyen de diffusion, [la copie de diffusion] s'inspire souvent de gravures [...] »¹⁸

I.2.3 Jusqu'à la version de Bourges

En effet, le terme de « copie de diffusion » s'approche du cas de la version de Bourges. Il est défini par les mêmes auteurs :

Le Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges de Bourges est donc une copie de diffusion car la composition est en effet similaire à la gravure de Jan I^{er} Sadeler, mais présente des différences majeures. Voici quelques comparaisons des éléments similaires (fig.12, fig.13).



FIGURE 12 DETAILS DU MARTYRE DE SAINTE URSULE ET DES ONZE MILLE VIERGES (DE GAUCHE A DROITE) VERSION DE PIETRO CANDIDO, VERSION DE SADELER, VERSION DE BOURGES (AVANT RESTAURATION)



FIGURE 13 DETAILS DU MARTYRE DE SAINTE URSULE ET DES ONZE MILLE VIERGES (DE GAUCHE A DROITE) VERSION DE PIETRO CANDIDO, VERSION DE SADELER, VERSION DE BOURGES (AVANT RESTAURATION)

¹⁸ BERGEON LANGLE S., CURIE P., 2009, p. 252.

La palette utilisée ne semble pas être inspirée de la version originale de l'église de Munich. Il n'est pas possible d'affirmer si le ou la peintre de la version de Bourges la connaissait. La gamme de couleurs est moins dominée par le jaune mais plutôt par le bleu.

Nous constatons un changement de composition et de format de la partie haute de l'œuvre : l'ange central et les chérubins à ses pieds sont retirés, proportionnellement, le ciel est rapproché des personnages et l'ange senestre est recentré (fig.14).



FIGURE 14 DETAILS DE L'ANGE DU MARTYRE DE SAINTE URSULE ET DES ONZE MILLE VIERGES (DE GAUCHE A DROITE) VERSION DE PIETRO CANDIDO, VERSION DE SADELER, VERSION DE BOURGES

Ce changement de format n'est pas justifié dans un registre ou une trace de l'auteur ou autrice de la version de Bourges. Il est cependant possible de former des hypothèses : peut-être ce changement de format aurait été voulu par le ou la commanditaire, par contrainte du format du support en cuivre, par volonté esthétique, etc. La version de Bourges est la seule trouvée durant cette année de mémoire comportant ces modifications.

I.3 LES IMAGES DE DEVOTION ET LEUR DIFFUSION

I.3.1 Copies de diffusion interprétée et commerce des objets de dévotion

I.3.1.1 Pratique du culte de sainte Ursule et marché de son image

Ces changements de composition et de palette mis en évidence précédemment font de la version de Bourges une « copie de diffusion interprétée ». Plusieurs copies de la même nature sont aujourd'hui dans les collections des musées européens. Il existe, par exemple, une version au musée des Beaux-



FIGURE 15 *MARTYRE DE SAINTE URSULE ET DES ONZE MILLE VIERGES*, ANONYME, D'APRES JAN I^{ER} SADELER, 1^{ERE} MOITIE DU XVII^E SIECLE, 160 CM X 115 CM, MUSEE DES BEAUX-ARTS DE VALENCIENNES, HUILE SUR BOIS, AVANT RESTAURATION / © MBA VALENCIENNES

Arts de Valenciennes, commanditée par les Ursulines de Valenciennes¹⁹ (fig.15), peinte sur un panneau de bois de 160 cm x 115 cm, dans la première moitié du XVII^e siècle. Il s'agit d'une copie plus fidèle à la composition de la gravure de Jan I^{er} Sadeler que la version de Bourges.

La popularité du culte de sainte Ursule est attribuée, selon Scott B. Montgomery, à la présence de nombreuses reliques. En effet, l'excavation accidentelle de nombreux ossements au XII^e siècle établit Niederich, banlieue nord de Cologne, comme lieu d'inhumation des onze mille Vierges. Le nombre immense des femmes de la suite de sainte Ursule ne permet pas un travail d'attribution précis et le marché des reliques s'en retrouve inondé²⁰. Cette grande diffusion permet de faire connaître la légende de sainte Ursule et des onze mille vierges à travers toute l'Europe chrétienne de la fin du Moyen-Âge. Ainsi, le culte voué à sainte Ursule est originaire de Cologne mais devient populaire en Europe occidentale, particulièrement autour du Rhin.

1.3.1.2 *L'usage des huiles sur cuivre dans un contexte privé*

Au XVII^e siècle règne l'« oraison mentale », pratique intérieure qui est proche de la médiation et de la prière privée²¹. L'Église catholique soutient celle-ci qui s'ajoute à l'« oraison vocale »²². Les fidèles sont conduits à la dévotion privée, parfois aidée d'« images de dévotion ». Selon Hans Belting, elle va au-delà de la simple représentation artistique : elle incarne une médiation spirituelle entre le croyant et le divin. L'image religieuse ne se contente pas d'être une simple représentation, mais devient une présence, une interface entre le monde des hommes et celui du sacré. Elle n'est pas seulement un objet à contempler, mais un vecteur d'authenticité spirituelle²³ : « le dialogue que veut mener le dévot débute par la contemplation de l'image, entraînement au regard intérieur récompensé par une vision émanant du ciel »²⁴.

¹⁹ JOSSART-DELATTE M.-C., 2019

²⁰ MONTGOMMERY S. B., 2010, p. 19 – 46

²¹ BELIN .C., 2019, chapitre VI, p. 113 – 140

²² Prières à haute voix qui s'associe plus à la prière publique, en lieu de culte.

²³ BELTING H., 1998

²⁴ *Ibid.*, p. 559

Le commerce d'images de dévotion est majoritairement constitué d'impressions de gravures sur cuivre ou sur bois titrées sur papier. Elles sont cependant bon marché contrairement aux peintures sur support bois ou cuivre, ces dernières sont alors favorisées par les classes aisées²⁵. La peinture sur cuivre constitue une technique particulièrement adaptée à la production d'images de dévotion : elles sont de petite taille et transportables, facilitant leur commercialisation (cf. chap. I, partie II. 1.).

I.4 HISTOIRE MATERIELLE

I.4.1 L'arrivée au musée de Bourges et sa donation

La version de Bourges est anonyme et non datée. Nous n'avons pas d'information sur son parcours de sa création jusqu'à sa première mention. Elle apparaît à la page 3 du catalogue de peinture du musée de Bourges (aujourd'hui musée du Berry) de 1869²⁶. Elle est nommée « Martyre des onze mille Vierges » avec le même numéro d'inventaire 1869.93.1. Le registre nous renseigne non seulement sur sa date d'arrivée dans les collections, mais nous permet également de tracer une chronologie de son parcours.

Nous pouvons énoncer une fourchette, large mais fiable, de sa possible date de création. Elle aurait été peinte entre 1588 et 1869. Il sera possible dans l'étude technique de tenter de resserrer celle-ci. Dans le registre n° 10, elle est datée du XVI^e siècle et décrite comme appartenant à l'« école de Michel-Ange ».

Au XIX^e siècle, les « tableautins » sur cuivre sont des petits objets prisés par les collectionneurs privés.²⁷ L'examen des registres du musée de Bourges, croisé avec les informations issues de la presse locale du Cher, confirme l'hypothèse d'une origine privée de l'œuvre. Le registre n° 6²⁸ du musée mentionne en effet le tableau comme ayant été offert par « M. Perdrisat, M. de fer à Bourges ». Ce donateur a également légué une autre peinture sur cuivre, *la Fuite en Égypte*, copie d'après Rubens, des mêmes dimensions²⁹. Edouard Alexandre Perdrisat est né autour de 1840 et grandit à Bourges³⁰. Il est agent secondaire de 2^{ème} classe, attaché au service spécial de la Sologne, se fait élever à la 1^{ère} classe de son grade le 21 mai 1860³¹, il devient conducteur des ponts et chaussées à Vierzon³² et enfin est promu sous-lieutenant en février 1890³³. Sa donation n'est pas expressément citée dans le *Journal du Cher* en 1869, cependant, le conservateur du musée de Bourges, Alphonse Joseph Charmeil, se réjouit de

²⁵ BELTING H., « c. Médias visuels en compétition : peinture et arts graphiques. », 1998, p. 574 - 584

²⁶ Musée de Bourges., 1869, [REG-SN-10], p. 3, n°40

²⁷ BERGEON LANGLE S., CURIE P., 2009, vol 1, p 455.

²⁸ Musée de Bourges, s.d., [REG-SN-6] p. 248, n°13

²⁹ Musée de Bourges, 1869, [REG-SN-10] p.17 n°11

³⁰ Anon., *Journal du Cher*, 1847, vol. XL, n°98, p.3.

³¹ *Ibid.*, 1860, vol. LIII, n°61, p.3.

³² *Ibid.*, 1866, vol. LIX, n°129, p.2.

³³ *Ibid.*, 1890, vol. LXXXV, n°38, p.2.

plusieurs donations et évoque une exposition récente organisée par la Société historique, littéraire et artistique du Cher³⁴ la même année.

I.4.2 L'œuvre dans le musée

En 1932, le tableau est mentionné dans un catalogue du musée de Bourges comme étant exposé dans la salle Jacques Cujas³⁵, une mention de sa localisation en réserve dans le casier 19(1) est ajoutée postérieurement. Dans le registre n° 5 de la ville de Bourges ³⁶, le tableau est mentionné dans la page 28 au numéro 40, suivi d'un tampon à la date du 15 novembre 1950 dans la rubrique « Peintures : Sujets divers. ». Il est suivi de la mention « réserve casier 19(1) ». Dans le registre n° 6, il est titré en 1932 « Scène de Martir » et « sur cadre fait au musée »³⁷ ce cadre semble perdu mais le vernis visible sur la face est absent sur le pourtour : il s'agit peut-être d'un vernissage effectué dans le cadre désigné dans ce registre.

I.5 RESUME DE L'ETUDE HISTORIQUE

L'œuvre s'inscrit dans la période de la Contre-Réforme tridentine et dans le contexte de forts échanges culturels entre l'Europe du Nord et du Sud. L'artiste de l'œuvre originale se déplace de Bruges dans les Flandres, à Florence puis à Munich. Ils ramènent avec lui un savoir-faire de la peinture florentine en Bavière. L'auteur ou l'autrice de la copie de Bourges, même s'il ou elle reprend la copie de Jan 1^{er} Sadeler semble connaître la version de l'église de Saint-Michel de Munich. Il ou elle serait aussi un témoin de ces échanges culturels et commerciaux.

Si l'œuvre n'est pas datée et n'apparaît dans les registres qu'à son acquisition en 1869 par le musée de Bourges, nous tenterons de trouver un indice de son époque de mise en œuvre dans l'étude de sa technique. Nous pouvons cependant résumer cette étude historique par une frise chronologique du parcours global de l'œuvre (fig.16).

³⁴ CHARMEIL, 1870, vol LXIII, n°74, p.3.

³⁵ Musée de Bourges, 1932, [REG-SN-13] p.74, n°291.

³⁶ Musée de Bourges, s.d., [REG-SN-5] p.28, n°40

³⁷ Musée de Bourges, s.d., [REG-SN-6] p. 248, n°13

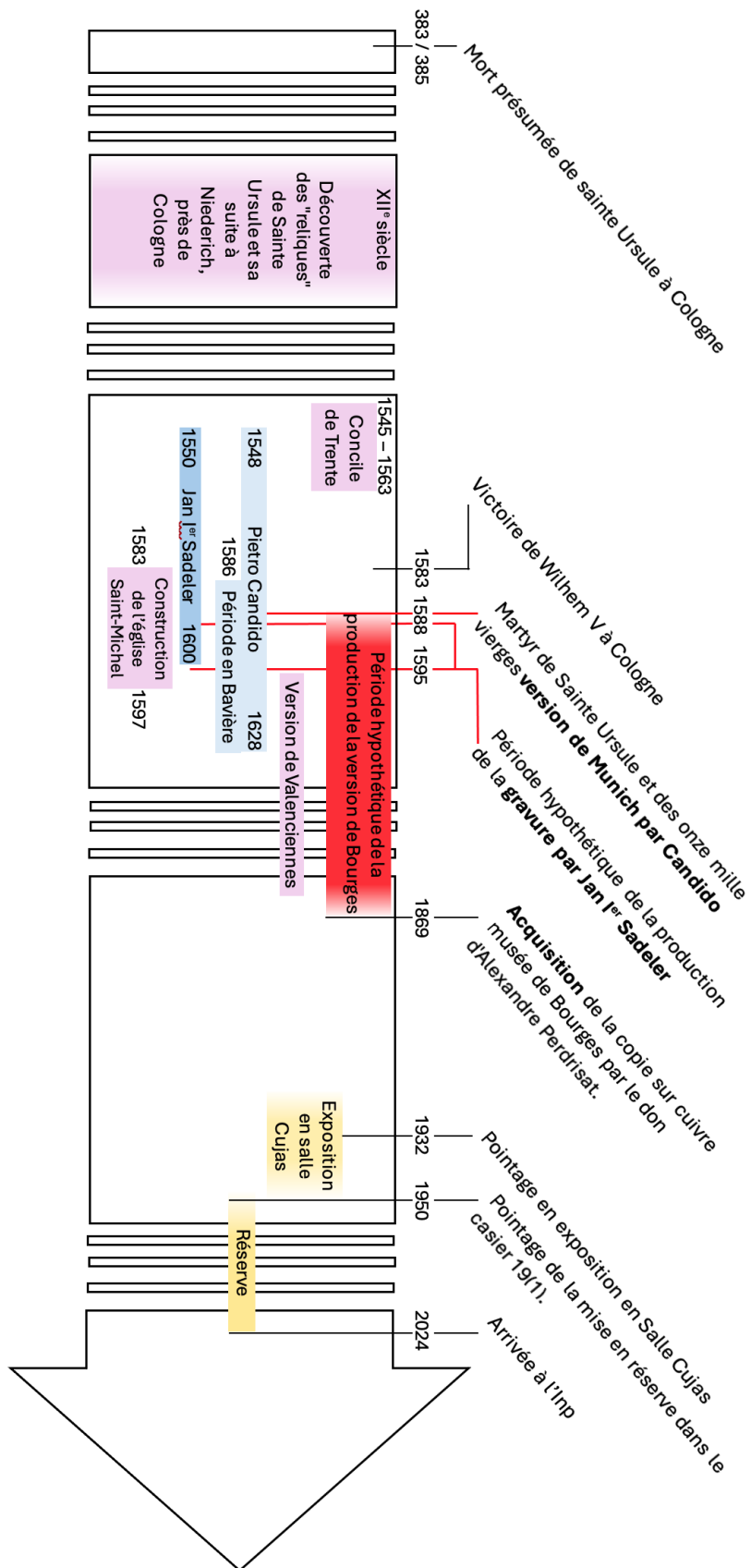


FIGURE 16 FRISE CHRONOLOGIQUE RESUMANT L'ETUDE HISTORIQUE

II ÉTUDE TECHNIQUE

II.1 POURQUOI PEINDRE SUR DU CUIVRE ?

II.1.1 Apparition de la technique en Europe.

Des techniques de polychromie sur métal semblent avoir été sporadiquement utilisées depuis l'Antiquité. La peinture sur cuivre ne s'est vraiment développée qu'en Italie dans la seconde moitié du XVI^e siècle. Les peintres recherchent et innove de nouveaux supports tels que la pierre³⁸ (marbre, ardoise ...) afin de répondre à l'esthétique maniériste. Le but est esthétique, économique et pratique. Le métal peut être travaillé pour être lisse et permettre de fines couches de polychromie détaillées (fig.17).

FIGURE 17 PORTRAIT D'UNE FEMME AGÉE, CHRISTIAN SEYBOLD, 1749-50, HUILE SUR CUIVRE, 37,2 x 29,2 CM, FOGG ART MUSEUM, HARVARD UNIVERSITY ART MUSEUMS, CAMBRIDGE, © ALFRED JARETZKI FUND³⁹



Avec moins de sensibilité aux changements climatiques que la toile ou le bois, le film de peinture produit un réseau de craquelures moins visible. Ses avantages ainsi que sa bonne accroche avec la peinture à l'huile⁴⁰ favorisent son utilisation. Les peintures sur cuivre sont plus résistantes au transport (changement climatique et attaques d'insectes) que les toiles ou le bois⁴¹ et moins lourdes que la pierre. Dans ses recherches sur la commercialisation des peintures sur cuivre au XVII^e siècle en Nouvelle-France, Ariane Généreux⁴² se pose la question du coût de production d'une peinture sur cuivre. Il semblerait qu'à format égal, il ne dépasse pas le prix du bois. Des gisements sont exploités en Allemagne actuelle⁴³ à partir du IX^e

³⁸ VASARI G., 1984, vol. VII, p. 216

³⁹ Ce portrait est un exemple de la finesse remarquable des traits possibles sur un support en cuivre. La peinture ne fait que 37 cm sur 29 cm, pourtant chaque détail (œil, fourrure, voile, ...) est travaillé.

⁴⁰ GRAAF J. A. (van der), 1976, p. 51

⁴¹ Les œuvres sur cuivres seront d'ailleurs utilisées dans la transmission d'images dans le but d'évangéliser les populations locales durant la colonisation des Amériques par les pays européens pour ces propriétés précises.

⁴² GENEREUX A., 2010

⁴³ ARMINJON C., BILIMOFF M., 1998, p. 20

siècle. Le cuivre de Mansfeld en Allemagne domine le marché européen jusqu'au XVII^e siècle⁴⁴. La matière est donc locale et accessible.

II.1.2 Le cercle de la pratique, de Rome à Anvers

Le cuivre est déjà cité en tant que support pour la dorure par Cennino Cennini⁴⁵ en 1437. L'utilisation du cuivre en support pour de la peinture à l'huile aurait réellement commencé à Florence autour de la seconde moitié du XVI^e siècle⁴⁶. Elle concorde avec le second souffle du maniérisme italien acquis à la suite du concile de Trente (1545 – 1563), dans le cadre de la Contre-Réforme.

Vasari décrit son utilisation par Sebastiano del Piombo (1485 – 1547) avec celle de peinture sur d'autres métaux tels que l'argent⁴⁷. La technique se développe à Rome dans le cercle de Paul Bril (1554 – 1626) dans les dernières années du XVI^e siècle. En effet, il invite des artistes contemporains flamands et allemands à « collaborer » sur ses œuvres, comme Jan I^{er} Brueghel (1568 – 1625) et Johann Rottenhammer (1564 – 1625)⁴⁸. La technique prend un réel essor chez les peintres nordiques. En effet, le cuivre ne permet que (sauf exceptions) de peindre sur des petits formats minces, ce qui est proche de la pratique de la peinture sur bois de chêne des maîtres flamands déjà reconnus. De plus, la technique se développe à Anvers où le cuivre est vendu en plaque pour les graveurs. Il y a à Anvers, en 1617, vingt-et-un batteurs de cuivre pour la fabrication de panneaux⁴⁹. Ils sont organisés en guilde et signent parfois les plaques de leur fabrication avec un sceau (ce n'est pas le cas de la copie de Bourges).

II.1.3 Au XVII^e et XVIII^e siècle

Jan I^{er} Breughel et Peter Paul Rubens (1577 – 1640) sont à l'apogée de leur carrière et travaillent entre autres sur du cuivre⁵⁰. C'est surtout le cas de Brueghel qui est connu pour ses paysages très détaillés.

Selon Bowron, au XVII^e et XVIII^e siècles, le cuivre est souvent employé comme support de copies réduites de peintures monumentales. Grâce à sa surface lisse, le copiste peut capturer les moindres détails de l'original⁵¹.

Cependant, le maniérisme perd de sa popularité autour de la moitié du XVII^e siècle⁵² et la peinture sur cuivre avec son aspect lisse et détaillé. Le cuivre ne disparaît pas totalement, mais se fait rare dans les supports en Europe. Rembrandt (1606 – 1669) continue à l'utiliser⁵³, par exemple pour son autoportrait

⁴⁴ PEREGO F., 2005, p. 248 – 250 | WESTERMANN E., 1999, p. 117 - 130

⁴⁵ CENNINI C., 1437, 1991, p. 269

⁴⁶ HESSEL B., 1997 | MURRAY L., 1967

⁴⁷ VASARI G., 1984, vol. VII, p. 216

⁴⁸ BOWRON E. P., 1999, p. 17

⁴⁹ WADUM J., 1999, p. 93

⁵⁰ DOHERTY T., LEONARD M., WADUM J., 2006.

⁵¹ BOWRON E. P., 1999, p. 23

⁵² MURRAY L., 1967.

⁵³ GRAAF J. A. (van der), 1976, p. 51

riant (fig.17) ou Christian Seybold (1695 – 1768), peintre allemand connu pour ses portraits réalistes (fig.18).



FIGURE 18 REMBRANDT RIANT, REMBRANDT VAN RIJN, 1628, HUILE SUR CUIVRE, 22,2 x 17,1 CM, J. PAUL GETTY MUSEUM, LOS ANGELES © J. PAUL GETTY MUSEUM, LOS ANGELES

Or la peinture sur cuivre connaît un succès dans la diffusion des icônes catholiques en Amérique du Sud, dans les colonies espagnoles et en Nouvelle-France (colonies françaises d'Amérique du Nord)⁵⁴. Grâce aux avantages de la technique évoqués au chap. I, II.1.1., leur transport en bateau est plus simple que pour les toiles (souvent roulées) ou les panneaux de bois (particulièrement lourds). La technique y est présente pendant plus longtemps d'en Europe de l'Ouest.

Mérimée écrit en 1830 : « Depuis longtemps on ne peint plus sur cuivre. »⁵⁵. En effet, la production de peintures sur cuivre devient très rare, mais les collectionneurs conservent un attrait pour ces peintures anciennes.⁵⁶

⁵⁴ GÉNÉREUX A., 2010 ; BERGEON LANGLE S., CURIE P., 2009, vol 1, p. 454 – 456.

⁵⁵ MERIMÉE J.-F.-L., 1830, p. 246

⁵⁶ BERGEON LANGLE S., CURIE P., 2009, vol 1, p 455

II.2 COMMENT FAIRE UN SUPPORT DE POLYCHROMIE EN CUIVRE ?

II.2.1 Identification du cuivre

II.2.1.1 Contexte historique

La métallurgie du minerai est présente en Europe occidentale à partir du II^e millénaire avant notre ère (il est alors miné en péninsule Ibérique et en Europe centrale)⁵⁷.

« Il possède un caractère à demi-noble (c'est-à-dire une faible altérabilité), [...] de multiples possibilités de mise en forme (via la fonderie et la déformation plastique) et un recyclage aisé. Cela fait du cuivre [...] une classe de matériaux à forte valeur ajoutée [...]. »⁵⁸

Grâce à ces qualités, il est très utilisé en Europe, seul ou en alliage. Son extraction à l'état natif est faite à partir de minerais⁵⁹ (fig.19). Ils sont composés de cuivre et de sulfures de fer, la pyrite (FeS_2) et la pyrrhotite (Fe_{1-x}S). Selon Georgius Agricola⁶⁰, le fer est le premier élément 'lavé' du minerai en une série de fontes donnant un minerai de cuivre enrichi contenant du sulfure. Il s'agit de cuivre « matte », qui est ensuite calciné, fondu, puis calciné à nouveau. Le produit est un cuivre impur noir, il est fondu avec du plomb qui se charge des dernières impuretés. Le plomb est séparé du cuivre solide grâce à sa température de fusion bien plus basse que celle du cuivre.⁶¹ Il s'agit de la technique de raffinage postmédiévale la plus répandue, elle est développée par les artisans allemands et permet de produire 50 kg de cuivre à partir de 150 kg de cuivre matte (rendement de 33%).⁶²

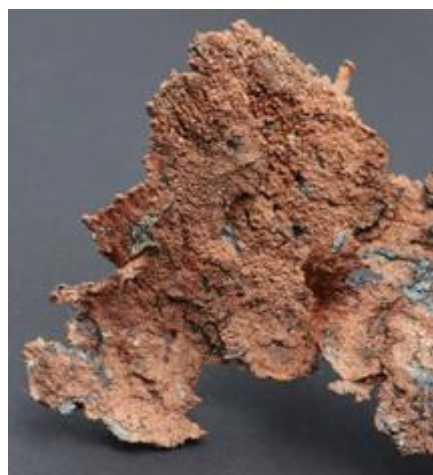


FIGURE 19 CUIVRE NATIF EXTRAIT DANS UNE MINE AUSTRALIENNE © D. MYLIUS,

[HTTPS://WWW.MINDAT.ORG/PHOTO-819859.HTML](https://www.mindat.org/photo-819859.html)

II.2.1.2 Cas de l'œuvre de Bourges

On observe, grâce à la spectrométrie de microfluorescence des rayons X (MFX) semi-quantitative (cf. annexe II.2 p.172) réalisée sur le revers de l'œuvre effectuée à l'Inp, que le cuivre utilisé pour la

⁵⁷ ARMINJON C., BILIMOFF M., 1998, p. 20

⁵⁸ PERNOT M., 2017, p.16

⁵⁹ PEREGO F., 2005, p. 248 – 250.

⁶⁰ AGRICOLA G., 1556

⁶¹ TYLECOTE, 1992, p. 108-109

⁶² *Ibid.*

fabrication du support est relativement pur. Il s'agit de cuivre à environ 95% avec des traces de silicium, de nickel, de plomb et de fer.

II.2.2 Technique de mise en œuvre du support

II.2.2.1 Contexte historique

Une fois le cuivre raffiné ou purifié, il est mis en forme pour accueillir la peinture. Le cuivre peut être allongé, étiré et laminé⁶³. Afin de produire des plaques fines, lisses et robustes, les plaques de cuivre peuvent être martelées ou laminées entre deux cylindres de métal. Lors de ce travail, le métal est écroui, c'est-à-dire que chaque déformation réduit la plasticité du matériau, le rendant dur et cassant.

« L'écrouissage se traduit généralement par un durcissement [...] dans un matériau provenant de la déformation plastique due à une modification structurale, cette opération engendre une augmentation de la résistance (la dureté, la limite d'élasticité) et une diminution de la ductilité (l'allongement, striction) dans le cas des tôles, fils et pièces étirées. »⁶⁴

Afin de reprendre la mise en forme de la plaque, elle est recuite. Le métal est chauffé à nouveau jusqu'à atteindre une température proche de son point de fusion. Sa structure est remise en place, sans traces d'anciennes compressions à l'échelle moléculaire⁶⁵. Alors le martelage ou le laminage peut recommencer. La plaque est alternée entre écrouissage et cuisson jusqu'à ce qu'elle atteigne la finesse et la souplesse désirées. Ce phénomène explique pourquoi cette plaque fine, de moins de 1 mm d'épaisseur pour environ 30 cm sur 40 cm, offre un support solide pour la peinture.

« Pour réaliser cette réduction d'épaisseur d'un facteur 10⁶⁶, il est nécessaire d'appliquer 10 à 15 passes de martelage, chacune étant séparées par un traitement thermique de recuit [...] vers 600°C [...] suivi d'une trempe à l'eau. »⁶⁷

Le procédé du laminage n'apparaît que plus tardivement, au milieu du XVII^e siècle⁶⁸ et son utilisation ne se développe réellement qu'au XVIII^e siècle pour la confection de tôles de cuivre⁶⁹. Cette date est similaire à celle donnée par Isabel Horovitz qui décrit que le martelage est la principale technique de fabrication de plaques de cuivre jusqu'au XVIII^e siècle⁷⁰.

⁶³ ARMINJON C., BILIMOFF M., 1998, p. 20

⁶⁴ BENGUEDIB M., KEBIR T., 2017, p. 2

⁶⁵ ARMINJON C., BILIMOFF M., 1998, p. 34

⁶⁶ Dans l'exemple de la citation, de 5mm à 0,5mm.

⁶⁷ PERNOT M., 2017, p. 70

⁶⁸ TYLECOTE R. F., 1992

⁶⁹ PERNOT M., 2017, p.18

⁷⁰ HOROVITZ I. 1999

II.2.2.2 Cas de l'œuvre de Bourges

Ici, la plaque présente à la radiographie X des irrégularités dans l'épaisseur de la plaque formant des ronds allongés (fig.22). Les zones les plus blanches sont les plus radio-opaques, donc les plus épaisses. Ces observations témoignent peut-être d'une trace d'ancien martelage suivi d'un laminage. Cette hypothèse est également rendue plausible par la prise de vue par radiographie X. Nous pouvons la comparer à celles effectuées pour le colloque *Painting on Copper*⁷¹ en 2017 à Valence en Espagne.



FIGURE 20 RADIOGRAPHIE RAYON X DU CAS D'ETUDE N°4, MARIE-MADELEINE⁷²



FIGURE 21 RADIOGRAPHIE RAYON X DU CAS D'ETUDE N°2, SAINTE FAMILLE



FIGURE 22 RADIOGRAPHIE RAYON X MARTYR DE SAINTE URSULE ET DES ONZE MILLE VIERGES © CHLOE BERNARD / INP



FIGURE 23 RADIOGRAPHIE RAYON X DE LA FUIITE EN ÉGYPTTE DU DOMINIQUIN © ALLEN MEMORIAL ART MUSEUM, OHIO



FIGURE 24 RADIOGRAPHIE RAYON X DU CAS D'ETUDE N°1, SAINT LEANDRE

Nous pouvons observer que les radiographies X de la *Fuite en Égypte* (fig.23) et de *Saint Léandre* (fig.24) sont les plus similaires à celle de l'objet de ce mémoire. Elles ont été toutes les deux martelées puis laminées. Aussi, nous observons aussi des plis dans le cuivre (fig). Ceux-ci peuvent être les vestiges d'un défaut de mise en forme qui aurait conduit à une surépaisseur du métal écrasée sous les rouleaux de laminage. L'hypothèse dégagée lors de ces analyses est que l'œuvre a été martelée principalement, puis laminée. Ceci peut nous aider dans la datation de la copie de Bourges, puisque la plaque de métal aurait pu être produite entre le milieu du XVII^e siècle et le XVIII^e siècle (cf. II.2.2.1).

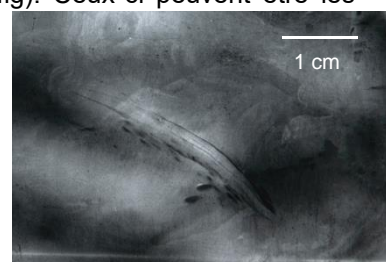


FIGURE 25 PLIS DU CUIVRE AUX RAYONS X

⁷¹ CHULIÁ BLANCO I., FERRAZZA L., MADRID GARCÍA J. A., et al., 2017, p. 141 – 142

⁷² Sauf mention contraire, les radiographies rayon X sont ici © CHULIÁ BLANCO I., FERRAZZA L., MADRID GARCÍA J. A., PÉREZ MIRALLES J., SARRIÓ MARTÍN F.. Les références complètes des peintures étudiées sont à retrouver dans l'article cité ci-dessus.

II.3 COMMENT PEINDRE SUR DU CUIVRE ?

II.3.1 La question de la sous-couche

II.3.1.1 Histoire des techniques de préparation du cuivre

La bibliographie sur les techniques anciennes ne nous permet pas de dégager une technique unique ou une norme de préparation du support à accueillir une couche picturale. Un point fait toutefois l'unanimité : la nécessité de poncer la plaque de métal. En peinture de chevalet, la préparation est généralement définie comme l'application d'une ou plusieurs couches d'un liant, éventuellement chargé de charges inertes et/ou teinté. Elle permet une meilleure adhérence entre le support et la couche picturale et une application plus homogène et fluide de la polychromie.

Cennino Cennini⁷³ par exemple, demande de préparer le fer comme un panneau sur bois⁷⁴. Cependant, il décrit également une technique de préparation sur plusieurs supports, également utilisée comme mordant pour la dorure : « mais [le mordant avec de l'ail] est vraiment à sa place sur panneau et sur fer [...]. »⁷⁵

Il conseille d'utiliser le jus de gousses d'ail mûres d'y ajouter du blanc de plomb et de conserver le mélange à couvert. Au moment de l'utiliser, il recommande d'y ajouter de l'urine afin d'obtenir une consistance liquide pour appliquer la préparation au pinceau.

Roger de Piles en 1684 reprend la recette du mordant de Cennino Cennini :

« Pour ce qui est des fonds de cuivre, il n'y a pas d'autre préparation à faire, que de couper une gousse d'ail en deux, & d'en frotter le costé de cuivre sur lequel on veut peindre, à moins qu'on ne voulût une autre couleur pour Fond, que celle du même cuivre. »⁷⁶

L'ail est un élément souvent retrouvé dans les préparations de plaques de cuivre et Isabelle Leegenhoek en explique l'intérêt :

« L'ail est un mélange de sulfure d'amyle (C₃H₅) et d'allyle (C₅H₁₁). L'atome de soufre est divalent et peut former deux liaisons de covalence de la même façon que l'oxygène. Il a deux doublets libres sur sa couche périphérique, et c'est par leur intermédiaire qu'il peut se lier avec le cuivre. On peut en effet supposer que le soufre met en commun deux de ses électrons périphériques avec le cuivre, et crée ainsi un lien tandis que la queue lipophile du sulfure d'allyle ou d'amyle va permettre à la peinture à l'huile d'adhérer à cet ail. »⁷⁷

Jean de la Fontaine⁷⁸ préconise de passer deux couches de préparation. La première est un mélange d'huile chargée de blanc de plomb, de terre d'ombre et de noir de charbon appliqué au pinceau sur la

⁷³ CENNINI C., 1437, 1991

⁷⁴ Il faut comprendre avec une préparation aqueuse, composée de colle animale et de sulfate de calcium, ce qui ne semble pas compatible avec le métal.

⁷⁵ CENNINI C., 1437, 1991, p. 269

⁷⁶ PILES R. (de), 1684, p. 65

⁷⁷ LEEGENHOEK I., 1986, p. 11.

⁷⁸ FONTAINE J. (de la), 1679, vol. 2, p. 28-29

plaque de cuivre poli, puis frotté et tamponné avec un linge et du coton, puis au couteau. Une fois sèche, il recommande d'utiliser la même méthode d'application pour une seconde couche plus claire⁷⁹.

En 1676, André Félibien conseille de préparer les métaux comme les pierres, avec une fine couche de peinture à l'huile plus ou moins transparente selon si l'artiste souhaite faire ressortir la couleur du support.⁸⁰

Mérimée décrit en 1830 un ponçage de la plaque pour « donner du grain » et une préparation à la peinture à l'huile mélangée à du vernis au copal⁸¹ et Alexandre Ziloty conseille de baisser la quantité de vernis afin de ne pas rendre la couche de préparation trop dure et cassante⁸².

En résumé, la plaque de cuivre est poncée, couverte d'un mordant à l'ail ou non, puis imprimée avec une couche d'huile chargée en vernis ou non, colorée ou non.

II.3.1.2 Cas de l'œuvre de Bourges

Nous avons prélevé des échantillons de la couche picturale, prenant garde de récupérer toutes les strates jusqu'au cuivre afin de les analyser au laboratoire de l'Inp.

Le cuivre nu, visible dans les lacunes, semble bien présenter des stries verticales régulières sur toute la face peinte qui s'apparentent à un ponçage (fig.26).

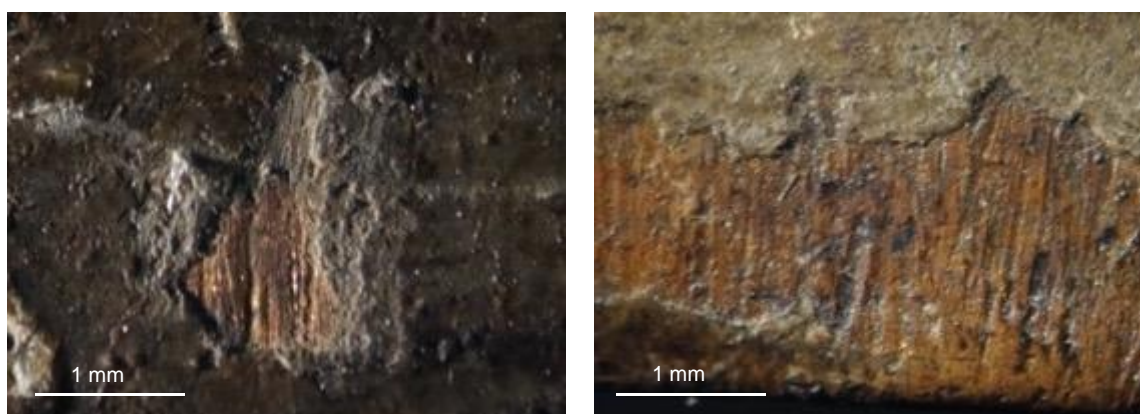


FIGURE 26 DETAIL DU PONÇAGE DU CUIVRE DANS UNE LACUNE (GAUCHE), SUR UN BORD (DROITE) DE L'ŒUVRE EN LUMIÈRE RASANTE

L'absence de couche verte entre la préparation et le support cuivreux révèle l'absence d'oxydes cuivriques produits par l'interaction des acides oléagineux et du cuivre. Selon Isabelle Leegenhoek, il s'agit d'une indication de la présence d'une préparation à l'ail.⁸³

⁷⁹ De la Fontaine sous-entend peut-être plus chargée en blanc de plomb.

⁸⁰ FELIBIEN A., 1676, p. 409

⁸¹ MERIMÉE J.-F.-L., 1830, p. 246

⁸² ZILOTY A., 1947

⁸³ LEEGENHOEK, 1986

Les analyses effectuées par le laboratoire de l'Inp⁸⁴ révèlent une préparation en deux couches (fig.27): une première couche composée d'huile chargée en blanc de plomb, une seconde à laquelle sont ajoutés du carbonate de calcium et une terre brune-noire.

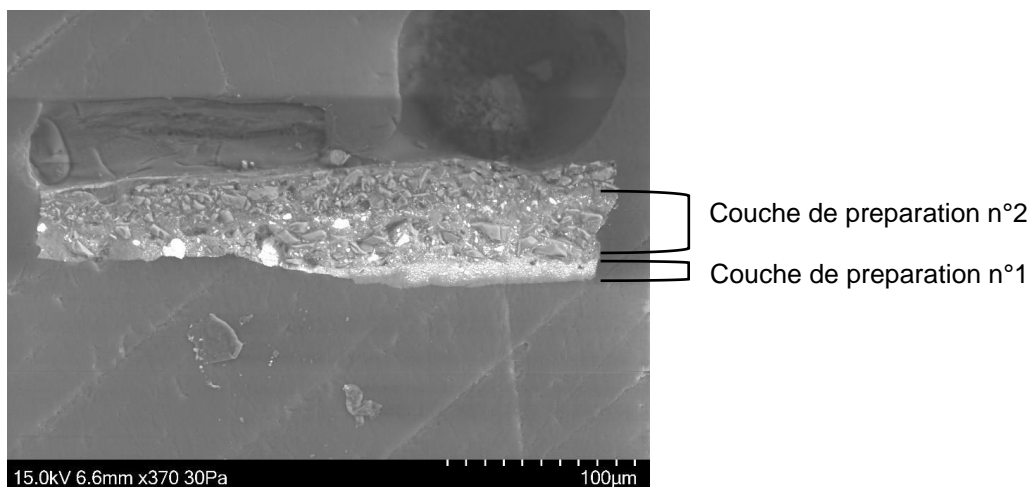


FIGURE 27 OBSERVATION SOUS MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE EN MODE D'ELECTRONS RETRODIFFUSES (CONTRASTE DE NUMERO ATOMIQUE) DE L'ECHANTILLON INP2024-102_P01 © CHLOE RANCHOUX / INP

La préparation de l'œuvre, observée en coupe stratigraphique (fig.28, fig.29) présente bien une couche grise sous la couche picturale. Ceci pourrait se rapprocher de la technique évoquée par Jean de la Fontaine.

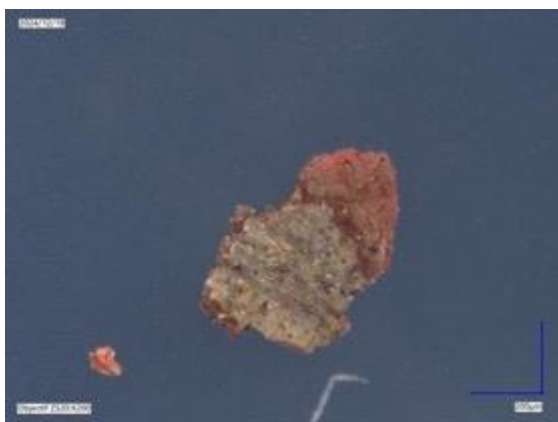


FIGURE 28 PHOTO LUMIERE VISIBLE DE LA FACE INTERNE (CONTRE LE CUIVRE) DE LA COUCHE PICTURALE (ECHANTILLON INP2024102P02)



FIGURE 29 COUCHE STRATIGRAPHIQUE DE L'ECHANTILLON INP2024102P02 EN LUMIERE POLARISEE

⁸⁴ Les analyses effectuées par sur les prélèvements sont l'examen au Microscope électronique à balayage (MEB-EDS), la spectroscopie infrarouge utilisée en réflexion totale atténuée (ATR), les mesures d'imagerie spectroscopique micro ATR-IRTF (μ -ATR-IRTF) et les tests microchimiques sur coupes stratigraphiques. (cf annexe)

II.3.2 Liants et palette de l'artiste

II.3.2.1 Liants

Les analyses μ -ATR-IRTF et les tests microchimiques effectués sur les deux prélèvements de couche picturale révèlent la présence d'huile et l'absence de protéines dans le liant⁸⁵. Les huiles utilisées comme liant de la peinture proviennent principalement du lin, d'œillette (ou pavot) ou de noix, comme décrit par Théodore Turquet de Mayerne⁸⁶.

II.3.2.2 Pigments

La palette utilisée par l'artiste est vive et colorée. Grâce aux analyses MFX effectuées à l'Inp, nous pouvons déterminer les pigments utilisés pour l'œuvre (cf. annexe II.2).

BLANC DE PLOMB (CARBONATE BASIQUE DE PLOMB)

Ce pigment est synthétisé et utilisé dans la peinture à l'huile pour sa stabilité, son opacité, etc. Il est un blanc dominant dans les palettes de peintres sur toute la période de production possible de l'œuvre et le reste jusqu'au XX^e siècle⁸⁷. Il est broyé très fin⁸⁸, on ne distingue donc pas de grain à la loupe binoculaire.

CINABRE OU VERMILLON (SULFURE DE MERCURE)

Le pigment rouge présent dans l'œuvre peut être soit du cinabre, sa forme naturelle, soit du vermillon, sa version synthétique. Ces deux substances, toutes deux constituées de sulfure de mercure, ont été employées en association avec du blanc de plomb pour obtenir des nuances de rouge et de rose. L'analyse par MFX ne permet pas de différencier ces deux formes, car elles présentent un signal identique. De plus, leur utilisation est attestée à l'époque supposée de création de l'œuvre, rendant impossible une identification précise sur la seule base de ce pigment.⁸⁹ Une recette est donnée par Turquet de Mayern en 1620 pour les deux pigments, ne discernant pas une utilisation différente par les peintres :

« Vermillon. Cynabre. Broyés-le premièrement avec urine d'enfant, puis estant sec, avec huile sur la palette. »⁹⁰

AZURITE (CARBONATE BASIQUE DE CUIVRE)

Ce pigment minéral est utilisé sur la majorité des bleus de l'œuvre, sauf le ciel. Il est mélangé avec du smalt sur certains drapés. Selon Perego, il est très utilisé en Europe occidentale du Moyen Âge jusqu'à la seconde moitié du XVII^e siècle où il se fait rare, car son prix augmente considérablement⁹¹.

⁸⁵ Cf. annexe

⁸⁶ MAYERNE T. (Turquet de), 1620, 1977, p. 19

⁸⁷ PEREGO F., 2005, p. 94 – 95

⁸⁸ MAYERNE T. (Turquet de), 1620, 1977, p. 26

⁸⁹ PEREGO F., 2005, p. 196 – 197

⁹⁰ MAYERNE T. (Turquet de), 1620, 1977, p. 18

⁹¹ PEREGO F., 2005, p. 75

SMALT (VERRE POTASSIQUE CONTENANT DE L'OXYDE DE COBALT)

Le smalt est un pigment artificiel à base de verre teinté de cobalt avec une large granulométrie⁹².

« Le Smalte se fait de cailloux ou de pierres à feu, brulées et vitrifiées. Il se faicte comme un esmail noir, qui broyé devient d'un très beau bleu [...]. »⁹³

Il est utilisé et connu par les verriers en Europe occidentale dès la fin de l'Antiquité⁹⁴ et est sporadiquement utilisé dans la peinture italienne et flamande du XIV^e et XV^e siècle. Il est synthétisé par le verrier Platten C. Schürer dans la première moitié du XVI^e siècle qui s'approprie son invention.⁹⁵

Jørden Wadum explique qu'en 1607 le smalt était un bleu plus abordable que l'outremer : il coutait deux guilders par livre à Anvers, alors que l'outremer en coutait huit⁹⁶. Il est donc utilisé seul ou en mélange jusqu'au XVIII^e siècle, remplacé par le bleu de cobalt.⁹⁷

JAUNE DE PLOMB ET D'ÉTAÏN

Le jaune de plomb et d'étain est documenté dans de nombreux tableaux entre le milieu du XV^e siècle et celui du XVIII^e selon François Perego⁹⁸.

Il existe deux types de ce pigment :⁹⁹

1. Le **jaune II** ($\text{Pb}(\text{Sn},\text{Si})\text{O}_4$) est d'un jaune très vif, il contient du silicium qui remplace une part de l'étain dans la fabrication par l'ajout de sable avant la calcination. Il est introduit au XVI^e siècle, connut une diffusion plus marquée dans la céramique et le verre peint, mais son usage diminue progressivement au XIX^e siècle dans ces disciplines.
2. Le **jaune I** (orthostannate de plomb, Pb_2SnO_4) est d'un jaune moins vif et ne contient pas de silicium. Il apparait dès le XV^e siècle, est particulièrement prisé durant la Renaissance pour la peinture à l'huile et les fresques, avant de décliner XVIII^e siècle.

« C'est un pigment d'un jaune lumineux qui a disparu de la palette occidentale vers le milieu du XVIII^e siècle. »¹⁰⁰

Les analyses MFX mettent en évidence l'absence de silicium dans le jaune de plomb et d'étain utilisé dans la couche picturale, il s'agit donc du jaune I.

TERRES (DIFFERENTS OXYDES DE FER)

Les oxydes de fer sont présents dans les bruns, les rouges et les jaunes de l'œuvre. Ils sont très largement utilisés sur toute la période possible de production et encore de nos jours. Ils ne permettent pas d'apporter des informations supplémentaires sur la chronologie.

⁹² MAYERNE T. (Turquet de), 1620, 1977, p. 26

⁹³ *Ibid.*, p. 103

⁹⁴ TOMMASI FERRONI S., SALERNO C. S., 2000.

⁹⁵ PEREGO F., 2005, p. 675

⁹⁶ WADUM J., 1999, p. 100

⁹⁷ MERIMEE J.L.F., 1830, p. 168 | PEREGO F., 2005, p. 108 – 109

⁹⁸ PEREGO F., 2005, p. 422 – 423

⁹⁹ DUVAL A. R., MARTIN E., 1990, p. 117 – 136 | PEREGO F., 2005, p. 422 – 423

¹⁰⁰ *Ibid.*, p. 117

II.3.3 Application de la peinture

A la mode maniériste, le peintre a profité de la surface lisse que le support cuivre propose pour appliquer la peinture en touches fines et fondues. Ceci a permis une grande précision et l'application de détails minutieux. La peinture présente de légers empâtements sur les rehauts clairs principalement (fig.30, fig.31).



FIGURE 30 DETAILS DES EMPÂTEMENTS DANS LES BIJOUX DE LA SUIVANTE



FIGURE 31 DETAILS DES EMPÂTEMENTS DANS LA COURONNE DE SAINTE URSULE

II.3.4 Le(s) vernis

Le vernissage des peintures est décrit dès Cennino Cennini¹⁰¹. Le vernis visible est prélevé et analysé par GCMS (cf. annexe II.2). Il est composé de résine de conifère de la famille des Pinacées (d'acides abiétadiènes, d'acides pimaradiènes)¹⁰² ainsi que d'huiles siccatives (d'acides gras saturés et d'acides dicarboxyliques). Il s'agit d'un « vernis gras » obtenu à partir de la dissolution d'une résine naturelle dans de l'huile cuite, un mélange utilisé jusqu'à la formulation de vernis synthétiques¹⁰³.

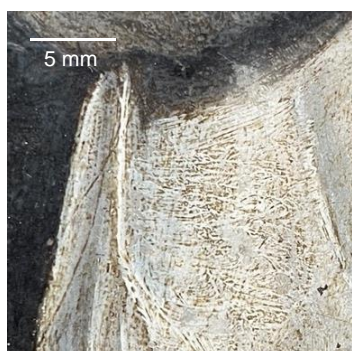


FIGURE 32 COUCHE D'ISOLATION LACUNAIRE BRUNE

Les tests microchimiques au Ponceau S révèlent la présence de protéines dans le vernis. Il n'est pas possible en l'état de les caractériser précisément. Une couche d'un revêtement antérieur est présente sous le vernis dans les creux des empâtements de la couche picturale (fig.32). Nous n'avons pas pu analyser sa composition, cependant sa présence nous apprend que l'œuvre aurait été vernie et dévernée plusieurs fois. Il est possible qu'il s'agisse d'une « couche d'isolation » à base de blanc

¹⁰¹ CENNINI C., 1437, 1991, p. 270 – 272.

¹⁰² MASSCHELEIN – KLEINER L., 1992, p. 86 – 88

¹⁰³ PEREGO F., 2005, p. 750 – 752.

d'œuf, de colle animale, etc., utilisée jadis pour isoler la couche picturale originale des interventions de conservation-restauration¹⁰⁴.

II.4 RESUME DE L'ETUDE TECHNIQUE

Nous pouvons dresser une frise chronologique (fig.33) des techniques utilisées et tenter d'estimer une fourchette possible de sa date de production. Il s'agit d'une estimation hypothétique. L'œuvre pourrait probablement avoir été peinte entre le premier quart et le troisième quart du XVII^e siècle. Cette période correspond au déclin de la popularité de la peinture sur cuivre.

¹⁰⁴ *Ibid.*, p. 752

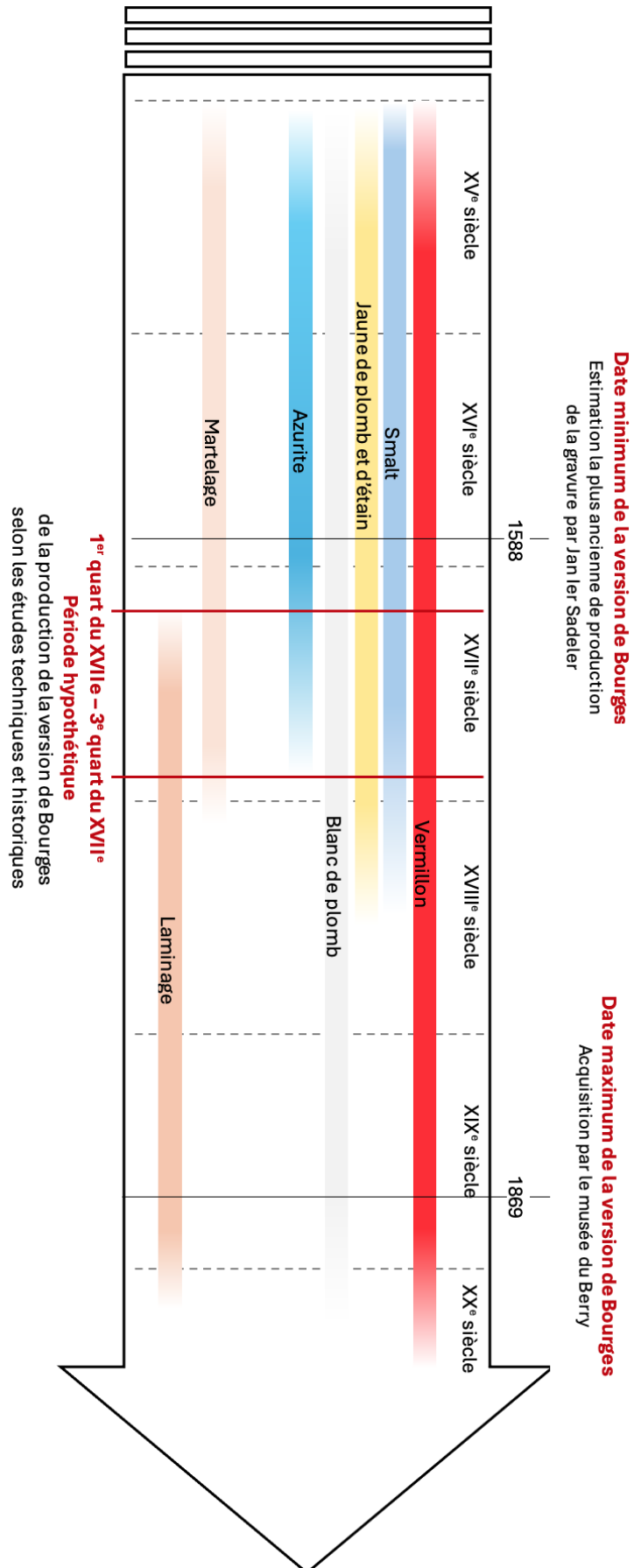


FIGURE 33 FRISE CHRONOLOGIQUE RESUMANT L'ETUDE TECHNIQUE

CHAPITRE II :

CONSTAT D'ETAT, DIAGNOSTIC, PRONOSTIC ET PROPOSITIONS DE TRAITEMENT



ORGANISATION DU CONSTAT D'ÉTAT

Pour ce constat d'état, nous analysons l'œuvre en partant du support jusqu'à la surface de la couche picturale et des anciens traitements. Les altérations sont classées de la manière suivante :

- D'une part, nous avons les altérations **du support** de l'œuvre, qui modifient ses propriétés physiques, mécaniques et son aspect superficiel.
- D'autre part, il existe celles qui touchent **la couche picturale** ; celles-ci sont superficielles, peuvent impacter la structure des matériaux s'il y a une mauvaise adhérence entre des couches, mais impacte surtout le rendu esthétique de l'œuvre et la lisibilité de l'image.

Les altérations sont identifiées et décrites, puis un diagnostic est établi concernant leur origine. Cette approche favorise une compréhension globale et synthétique de l'état de l'œuvre et de **son histoire matérielle**, qui servira de fondement à notre pronostic. Un bilan sous forme de tableau permettra de résumer ces analyses. L'ensemble du constat et du pronostic guidera les mesures de conservation et de restauration à envisager.

I CONSTAT D'ETAT ET ANALYSES DIAGNOSTIQUES

I.1 SUPPORT

I.1.1 Altérations mécaniques

I.1.1.1 Déformations généralisées et chocs des angles

L'œuvre est déformée sur l'ensemble (+8 mm au point le plus haut) (fig.34, fig.35). Lors de sa manipulation, on observe un fluage et une certaine souplesse du support. De plus, les angles présentent des lignes droites au revers (fig.36, fig.37) et des lacunes de couche picturale à la face.



FIGURE 34 VUE ENTIERE DE LA TRANCHE, BAS.

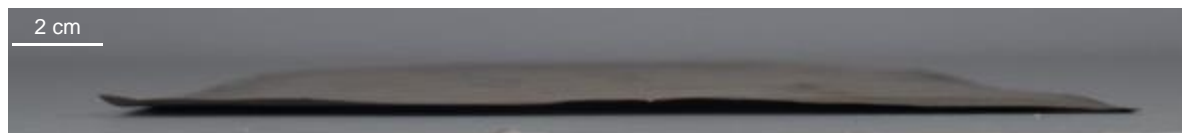


FIGURE 35 VUE ENTIERE DE LA TRANCHE, HAUT.



FIGURE 36 VUE DU REVERS DE L'ANGLE
SENESTRE-BAS



FIGURE 37 VUE DE LA FACE DE L'ANGLE
SENESTRE-BAS

Diagnostic La plaque de cuivre a été mise en forme par une série de laminage, martelage et de forgeage (cf. II.2.2.) qui lui confèrent une certaine dureté. Elle a pu subir des chocs lors de manipulations, d'accrochages ou de mises en réserve, la déformant localement ou globalement. Les angles sont particulièrement touchés, certains semblent avoir été remis à plat.

1.1.1.2 Griffures

Le métal est mis à nu sur des zones très localisées (autour de 1 cm), sur le revers comme la face. Des traces creusent le métal et le repoussent sur les bords du sillon, formant une lèvre (fig.38, fig. 39).

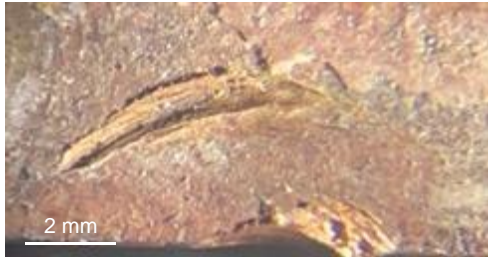


FIGURE 38 DETAIL A LA LOUPE BINOCULAIRE D'UNE GRIFFURE SUR LE BORD BAS DANS LE DRAPE ROUGE.



FIGURE 39 DETAIL A LA LOUPE BINOCULAIRE DE LA GRIFFURE AU CENTRE DU BORD HAUT.

Diagnostic Ces traces sont des griffures accidentelles liées à la manipulation et à l'accrochage. Le cuivre est en effet un métal particulièrement tendre, 2,5 à 3 sur l'échelle de Mohs¹⁰⁵, il est donc facilement griffé et rayé.

1.1.1.3 Angle retourné

L'angle dextre-bas est retourné et écrasé (fig.40, fig.41).

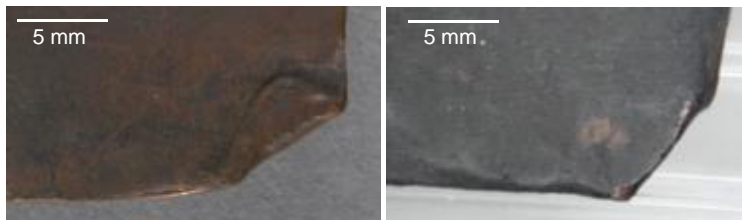


FIGURE 40 DETAIL FACE ET REVERS DE L'ANGLE DEXTRE-BAS A L'OBJECTIF MACRO



FIGURE 41 DETAIL TRANCHE BAS DE L'ANGLE DEXTRE -BAS A L'OBJECTIF MACRO

Diagnostic À la suite d'un choc mécanique, le bord a été déformé et comprimé.

¹⁰⁵ Centre d'information du cuivre, laiton et alliages, 1992, p. 6

1.1.1.4 Abrasions

Des zones sont localement plus brillantes et plus rouges sur le revers. L'angle senestre-haut présente cette altération qui semble former un ovale lacunaire de 2,5 cm de diamètre (fig.42, fig.43, fig.44).



FIGURE 42 ZONE BRILLANTE DU REVERS VUE A LA LOUPE BINOCULAIRE

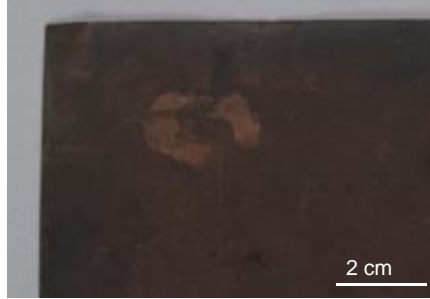


FIGURE 43 ANGLE SENESTRE-HAUT.

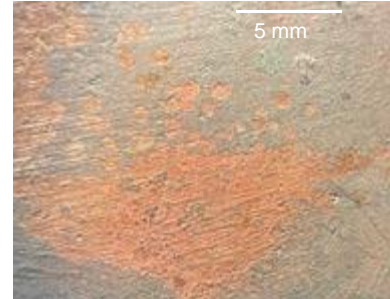


FIGURE 44 DETAIL A LA LOUPE BINOCULAIRE ET A LA LUMIERE RASANTE DE L'ANGLE SENESTRE-HAUT

Diagnostic

Ces zones sont des abrasions soit dû à un frottement à cause des déformations généralisées de la plaque, soit dues à un arrachage de la couche de corrosion superficielle du cuivre. Celles-ci auraient pu être dues à la présence d'une ancienne étiquette ovale qui aurait été retirée.

1.1.2 Altérations chimiques

Le support cuivre présente des voiles rouge-brun, des taches noires (fig.45) et des taches vertes sous forme de gouttelette (fig.47) sur le revers de l'œuvre, mais aussi un effet de halo de plus en plus noir sur les bords de la plaque (fig.46) (cf. relevé 1).



FIGURE 45 TACHES NOIRES SUR LE VOILE ROUGE



FIGURE 46 BORDS NOIRS DE LA PLAQUE



FIGURE 47 TACHES VERTES SUR LES TACHES NOIRES SUR LE VOILE ROUGE

Il s'agit du phénomène de corrosion du cuivre. Le cuivre minéral est la forme naturelle de l'élément, la forme métallique de celui-ci est synthétique et instable dans le milieu atmosphérique de la surface de la Terre.

1.1.2.1 Phénomène de corrosion du cuivre

« La corrosion est l'ensemble des processus physico-chimiques qui s'établissent entre le métal et le milieu à partir de la surface du métal, et qui provoquent le retour du métal à un état minéral, proche de celui du minéral, thermodynamiquement plus stable. La corrosion est un phénomène **spontané et irréversible**. »¹⁰⁶

La corrosion est une double réaction¹⁰⁷ :

- L'oxydation anodique du cuivre : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ ou $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
- La réduction cathodique des polluants (exemple de l'eau) : $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{HO}^-$

Dans le cas de la formation d'ion métallique, la présence d'eau est nécessaire. Elle transporte des polluants (sels, gaz) et permet les échanges entre milieu anodique et cathodique.

« Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, ses cations situés près de la surface tendent à quitter le réseau cristallin pour passer en solution. »¹⁰⁸

Selon les polluants, différents produits de corrosion sont formés.

1.1.2.2 Observation et faciès de corrosion

Afin de décrire le **faciès de corrosion**, nous utilisons la méthode proposée par Régis Bertholon¹⁰⁹(fig.48).

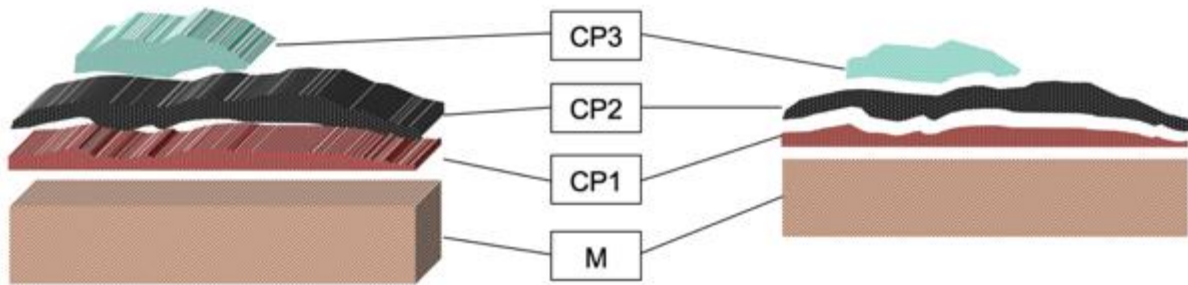


FIGURE 48 SCHEMA DE DECOUPAGE DES MATERIAUX CONSTITUTIFS DU FACIES DE CORROSION PRESENT AU REVERS¹¹⁰

¹⁰⁶ BERTHOLON R., RELIER C., 1990, p. 171






¹⁰⁷ ROBBIOLO L., 1994, p. 30

¹⁰⁸ BERTHOLON R., RELIER C., 1990, p. 172

¹⁰⁹ BERTHOLON R., 2001.

¹¹⁰ CP = Produit de corrosion (Corrosion Product) ; M = métal.

TABEAU 1 DESCRIPTION DES STRATES PRESENTES SUR LE REVERS DU *MARTYRE DE SAINTE URSULE*

Nom	Morphologie (Épaisseur, continuité, dureté, cohésion, ...)	Apparence	Nature ¹¹¹ (Hypothèses)	Photo
M	Env. 0,5 à 1 mm, continu, mou, non poreux	Orange, brillant	Cuivre métal Cu	
CP1	Env. 1 à 10 µm, uniforme, dur, poreux	Rouge, mat	Oxyde cuivreux <ul style="list-style-type: none"> Cuprite Cu₂O 	
CP2	Env. 10 à 100 µm, discontinu, dur, poreux	Noir, mat	Oxyde cuivrique <ul style="list-style-type: none"> Ténorite CuO Sulfure : <ul style="list-style-type: none"> Chalcosite Cu₂S 	
CP3	Env. 10 à 100 µm, discontinu, dur, poreux, pulvérulent	Vert, mat	Hydroxycarbonates <ul style="list-style-type: none"> Malachite Cu₂(OH)₂CO₃ Azurite Cu₃(OH)₂(CO₃)₂ Chlorure cuivrique basique <ul style="list-style-type: none"> Atacamite Cu₂(OH)₃Cl Sulfates / hydroxysulfates <ul style="list-style-type: none"> Hydrocyanite CuSO₄ Antlérite Cu₃(SO₄)(OH)₄ Brochantite Cu(SO₄) . 3Cu(OH)₂ 	 

Diagnostic D'après la répartition des produits de corrosion (cf. relevé 1), celle-ci est liée à trois actions :

- Corrosion du cuivre au contact de l'air : produit le film de corrosion rouge, fin et uniforme (CP1)
- Manipulation sans gants : favorisée sur les bords, les polluants présents sur la peau (transpiration, sébum, ...) entraînent une corrosion ponctuelle du cuivre (CP1, CP2).

¹¹¹ BERTHOLON R., RELIER C., 1990 | SELWYN L., 2004, p. 60

5. Application accidentelle de solution aqueuse : l'apparition de produits de corrosion suivent la forme des tâches de solutions aqueuses. Leur nature et leur couleur dépendent des polluants transportés (CP2, CP3).

La nature des produits de corrosion pourra être déterminée par une analyse RAMAN.

I.1.3 Dépôts exogènes

I.1.3.1 Dépôts blancs

Le revers est couvert de traces blanc mat. Certaines ressemblent à un voile avec un aspect griffé et pulvérulent, d'autres à des traces ponctuelles opaques pulvérulentes (fig.49).



FIGURE 49 DETAIL DU REVERS AVANT DEPOUSSIERAGE ET DECRASSAGE.

Diagnostic Le voile blanc est dû à une fixation préférentielle de la poussière à cause d'alternances entre zones hydrophobes et hydrophiles. Le passage d'un tissu humide par exemple aurait pu former ce voile. Les taches opaques semblent être de la craie appliquée accidentellement sur le revers.

I.1.3.2 Dépôt noir

Une matière noire filmogène¹¹², brillante est présente sur le revers de l'œuvre (cf. relevé 1). Lors du retrait de celle-ci, on observe la présence d'une couleur verte dans le film au plus près du cuivre (fig.50).

¹¹² Matière formant un film.



FIGURE 50 A. DEPOT NOIR EN COURS DE RETRAIT, B. C. DEPOT NOIR RETIRE

Diagnostic

La couleur verte dans la matière filmogène est due à la présence d'ions Cu^{2+} :

« L'oxydation du cuivre en ion cuivrique initiée par les agents chimiques corrosifs de l'air (O_2 , H_2S , SO_2 , etc.), est ensuite catalysée par les premiers complexes cuivriques formés par les acides gras libres déjà présents dans l'huile. »¹¹³


Le dépôt noir contient donc des acides organiques (par exemple l'acide oléique et/ou acide résinique) qui ont réagi avec le cuivre pour former des ions cuivriques bleu-vert.


¹¹³ GUNN M., MARTIN E., 2000, p. 141

I.1.4 Relevé des altérations du revers


RELEVÉ 1 ALTERATION DU REVERS



 Trace d'étiquette

 Dépôts exogènes noirs

 Traces de chocs

 Produits de corrosion verts

I.2 COUCHE PICTURALE

I.2.1 Sous-couche

La sous-couche grise est homogène, a une bonne cohésion et adhérence avec le cuivre et la couche picturale (fig.51, fig.52).



FIGURE 51 COUPE STRATIGRAPHIQUE EN LUMIERE DIRECTE, ECHANTILLON INP2024102P02, SOUS-COUCHE GRISE VERS LE BAS

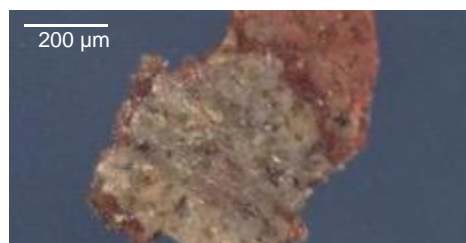


FIGURE 52 VUE EN LUMIERE DIRECTE, ECHANTILLON INP2024102P02 RETOURNE, SOUS-COUCHE GRISE EXPOSEE

I.2.2 Altérations mécaniques de la couche colorée

I.2.2.1 Réseau de craquelure

Le réseau de craquelures est très fin et serré, présent seulement sur les couches épaisses claires. Il est difficilement visible à l'œil nu, sur la figure, la photo est prise après le retrait du vernis afin de mieux l'observer (fig.53).



FIGURE 53 VUE A LA LOUPE BINOCULAIRE DU RESEAU DE CRAQUELURE DANS LA ROBE DE SAINTE URSULE APRES LE RETRAIT DU VERNIS.

Diagnostic Le support de cuivre apporte une stabilité face aux changements d'humidité relative par rapport à un support bois ou toile¹¹⁴. Le cuivre subit bien une variation dimensionnelle avec la chaleur : le **coefficient de dilatation thermique linéaire** :

$$\alpha = 16,8 \cdot 10^{-6} \text{ par } ^\circ\text{C entre } 20^\circ\text{C et } 100^\circ\text{C}^{115}$$

¹¹⁴ CAVALERI T., DIANA E., FAILLA M. B., et al., 2024

¹¹⁵ Centre d'information du cuivre, laiton et alliages, 1992, p. 6

Pour le format du *Martyre de sainte Ursule et des Vierges* (39,8 x 31,4 cm), calculons sa variation dimensionnelle linéaire pour un écart de 50°C (écart maximal des températures en France) .

Pour la longueur :

$$\text{Longueur} \times \text{Écart de température} \times \alpha = 39,8 \times 50 \times 16,8 \cdot 10^{-6} = 33,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

Soit **0,334 mm**, soit une variation de **66,9.10⁻⁵ cm** par °C.

Pour la largeur :

$$\text{Largeur} \times \text{Écart de température} \times \alpha = 31,4 \times 50 \times 16,8 \cdot 10^{-6} = 26,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

Soit **0,264 mm**, soit une variation de **52,8.10⁻⁵ cm** par °C.

Le film de peinture est donc peu soumis à des mouvements de son support, le réseau de craquelure se forme peu, mais cette variation n'est pas négligeable. Les couches les plus épaisses, majoritairement au blanc de plomb, forment un film dur et cassant qui cède sous les mouvements du support.

1.2.2.2 Griffures

La peinture est entaillée (sillons entre moins 0,1 mm et 0,5 mm), parfois jusqu'au support dans la couche colorée, sous le vernis. Ils ne forment pas de motif particulier (fig.54, fig.55).



FIGURE 54 VUE EN LUMIERE DIRECTE D'UNE GRIFFURE DANS LA COUCHE PICTURALE



FIGURE 55 VUE EN LUMIERE RASANTE D'UNE GRIFFURE DANS LA COUCHE PICTURALE

Diagnostic Ces sillons sont des griffures probablement accidentelles, causées par une pointe dure.

1.2.2.3 Lacunes de choc

Certaines pertes de couche colorée ont lieu sur une zone sous laquelle le métal sous-jacent est déformé (fig.56, fig.57).

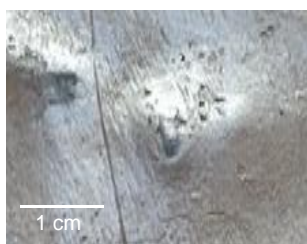
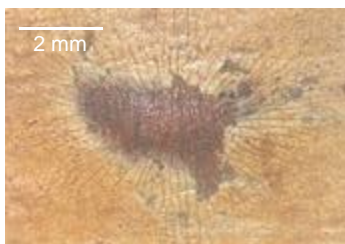


FIGURE 56 LACUNE DANS LE CIEL JAUNE A LA LOUPE BINOCULAIRE (GAUCHE) EN LUMIERE RASANTE (DROITE) FIGURE 57 LACUNE DU BORD DEXTRE HAUT.

Diagnostic

Lorsqu'une altération mécanique crée une déformation du support, le film de peinture ne se déforme pas à son tour mais se brise. Parfois le choc est assez fort sur un point localisé pour créer une perte d'adhérence entre la couche colorée et le métal.

1.2.2.4 Usures

La couche colorée semble ponctuellement retirée de manière plus ou moins profonde, laissant souvent apparaître une couche grise.

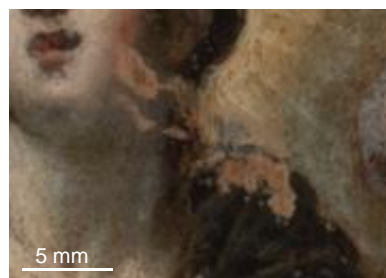
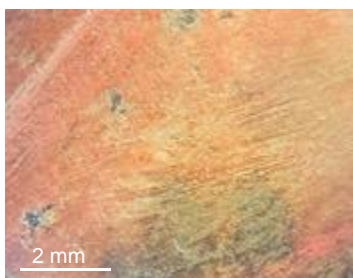


FIGURE 58 PHOTO DE DRAPE ROUGE DE LA COUCHE. L'USURE NE CONCERNE QUE LA COUCHE SUPERFICIELLE.

FIGURE 59 PHOTO DU DRAPE BLEU, LA COUCHE BLEUE COMPOSEE DE SMALT EST ENTIEREMENT USEE, REVELANT LA PREPARATION.

FIGURE 60 PHOTO DU VISAGE DE SAINTE URSULE, LA COUCHE PICTURALE A ETE USEE JUSQU'AU CUIVRE. L'USURE EST PROFONDE.

Diagnostic

La couche picturale est usée sur trois niveaux : les couches colorées superficielles (fig.58), jusqu'à la sous-couche grise (fig.59), jusqu'au cuivre (fig.60). Ces usures peuvent être dues à des abrasions mécaniques ou chimiques, à la suite de nettoyages inadaptés ou de manipulations.

I.2.3 Altérations chimiques de la couche colorée

I.2.3.1 Aspect gris du bleu

Au niveau du ciel et de certains bleus, la couleur semble avoir perdu de sa saturation (fig.61).



FIGURE 61 PHOTO DU CIEL EN SMALT ET BLANC DE PLOMB APRES RETRAIT DU VERNIS.

Diagnostic Le smalt peut se dégrader en une couleur grise à cause d'un défaut de fabrication :

« Si on les broyes fort, en seichant, ils noircissent. »¹¹⁶

Et/ou à cause de la lixiviation des ions de cobalt dans le liant :

« [...] sous l'influence de facteurs environnementaux tels que l'humidité ou l'huile, un processus d'échange d'ions se produit. Ce processus conduit à la lixiviation des ions K^+ de la matrice de verre de smalt. Dans le milieu huileux, cette lixiviation s'accompagne d'une réaction de saponification. Le K^+ réagit avec les acides gras pour former des savons de K , ce qui contribue potentiellement à la dégradation de la peinture en créant des croûtes à sa surface. Dans le verre, à mesure que les ions K^+ sont lessivés, la structure locale du smalt est modifiée, ce qui entraîne un déficit de charge

autour des ions Co^{2+} et, parallèlement, l'échange d'ions induit la formation de groupes silanols ($Si-OH$) dans la matrice vitreuse du smalt. Avec le temps, ces groupes silanols se condensent pour former des liaisons $Si-O-Si$, ce qui entraîne d'autres altérations structurales du smalt. En raison de la création de ces déficits de charge et de la réorganisation de la matrice vitreuse, la coordination du Co

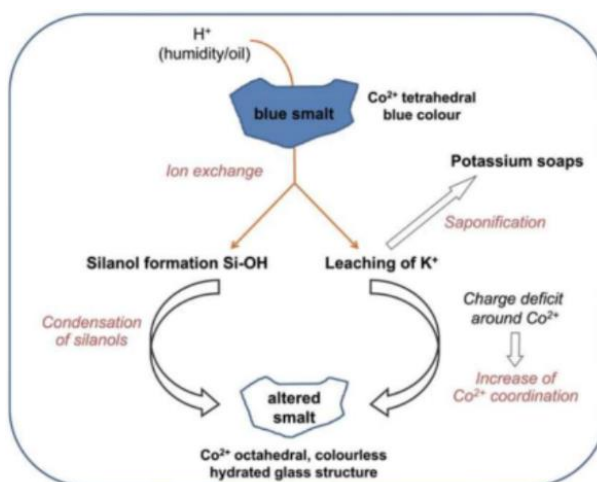


FIGURE 62 SCHEMA BILAN DE LA DEGRADATION DU SMALT

© CLEMENT DE MECQUENEM

¹¹⁶ MAYERNE T. (Turquet de), 1620, 1977, p. 26

change, passant de tétraédrique à octaédrique, ce qui est incolore. »¹¹⁷

Ici le processus décrit par Clément de Mecquenem semble l'hypothèse la plus probable, couplé à une usure de la couche picturale laissant ressortir la préparation grise.

1.2.3.2 Taches brunes

Certaines zones (relevé 2) paraissent brunies ou tachées sur le drapé rouge d'une suivante et le genou de sainte Ursule. Elles ne suivent pas une plage colorée ou une zone particulière. Elles apparaissent noires aux UV. Elles semblent cependant sous les touches de rehauts et les empâtements et ne provoquent pas de déformation de la couche picturale (fig.63, fig.64).

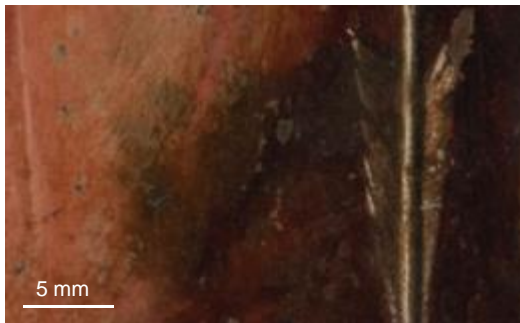


FIGURE 63 TACHE BRUNE DANS LE DRAPE ROUGE COTE SENESTRE BAS EN LUMIERE DIRECTE

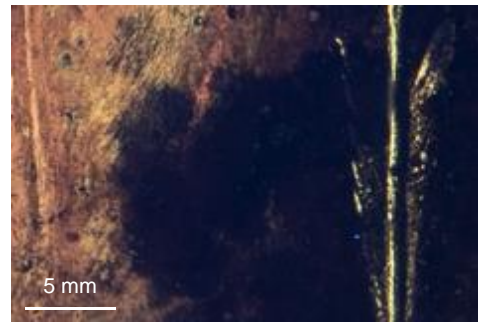


FIGURE 64 TACHE BRUNE DANS LE DRAPE ROUGE COTE SENESTRE BAS EN LUMIERE UV

Diagnostic Cette altération est similaire à celle évoquée par Julie Gordon sur l'objet « Chaudière P02 » du corpus étudié dans sa thèse ¹¹⁸, également observée par Isabelle Leegenhoek¹¹⁹. L'hypothèse avancée est qu'il s'agit d'un produit de corrosion sous-jacent qui modifierait la couleur de la couche picturale par la transparence de celle-ci. Les produits de corrosion comme les oxydes et chlorures de cuivre fluorescent noir à la lumière UV.

1.2.3.3 Lacunes nettes et micro-lacunes

L'œuvre présente des lacunes de couche picturale, c'est-à-dire toute la strate de la sous-couche aux touches de peinture : ces lacunes ont des bords nets et se clivent au niveau du métal. Le métal sous-jacent présente localement des taches vertes pulvérulentes, cependant nous distinguons les stries

¹¹⁷ MECQUENEM C. (de), 2024, p. 35, traduit de l'anglais par l'élève.

¹¹⁸ GORDON J., 2022, p. 118 – 130.

¹¹⁹ LEEGENHOEK I., 1986, p. 17.

du ponçage du cuivre (cf. II.3.1.2.). Les lacunes varient entre des « micro-lacunes »¹²⁰ de 1 mm de diamètre ou moins (fig.65) et des lacunes de 1 à 25 mm (fig.66). Elles ne correspondent pas à une zone d'ancien choc ou abrasion.



FIGURE 65 DETAILS DE LACUNES ET DE CREUX TACHES DE VERT PULVERULENT.

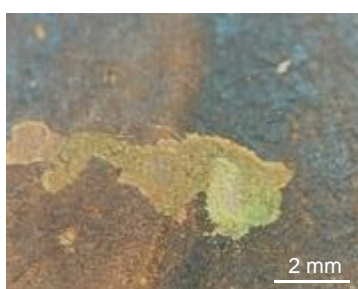


FIGURE 66 PHOTO UV DE L'ANGLE DEXTRE HAUT DE L'ŒUVRE.

Diagnostic Les lacunes à bords nets sans trace de chocs sont dues à une perte d'adhérence entre la peinture et le cuivre. En effet, de l'eau peut s'infiltrer par la face, formant une solution chargée en polluants (sels, ions provenant des pigments et / ou de l'extérieur) et entraînant la corrosion du cuivre à l'interface peinture-métal (fig.). Les produits de corrosion qui se forment exercent une pression sur la peinture, accélérant la perte d'adhérence au film de peinture et entraînant des phénomènes de délamination et de cloquage (fig.).¹²¹ La présence de produits de corrosion verts dans les lacunes conforte cette hypothèse. Cet apport d'eau peut avoir eu lieu lors d'anciennes restaurations, avec des matériaux de réintégration inadaptés (par exemple à base d'eau comme de la gouache ou de l'aquarelle).

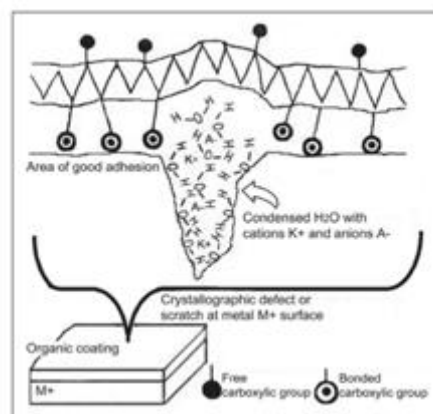


FIGURE 67 SCHEMA DE LA PERTE D'ADHERENCE ET DE LA CORROSION DU SUPPORT AU NIVEAU MOLECULAIRE © PAVLOPOULOU L.-C., WATKINSON D., 2006, P. 60.

1.2.3.4 Lacune principale

Une large lacune de 18,1 cm de longueur et 1,3 cm de largeur se découpe en quatre zones différentes (fig.68) :

¹²⁰ Présentes sur la totalité de l'œuvre. Elles ne gênent pas la lecture de la composition mais lui donnent un aspect « piqueté ».

¹²¹ PAVLOPOULOU L.-C., WATKINSON D., 2006

- 1) (85 mm sur 7 mm) Lacune de couche picturale et de sous-couche, bords de lacune très striés. (fig.70).
- 2) (24 mm sur 13 mm) Lacune de couche picturale et de sous-couche, bords de lacune très striés et dépôt noir au centre de la lacune.
- 3) (22 mm sur 3 mm) Micro-lacunes jusqu'au cuivre, bords de lacune nets.
- 4) (50 mm sur 4 mm) Lacune couche picturale aux bords très striés et de sous-couche aux bords nets, jusqu'au cuivre (fig.69).



FIGURE 68 PHOTO GLOBALE DE LA LACUNE.

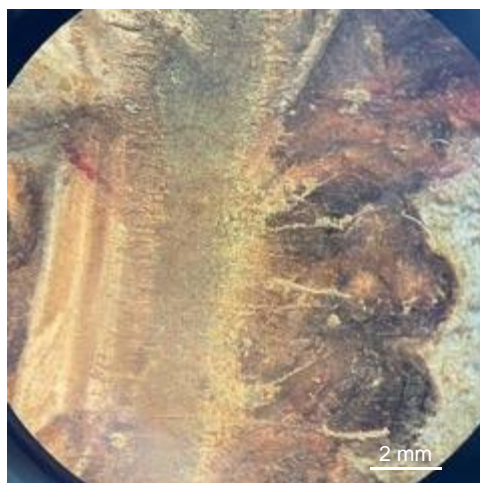


FIGURE 69 DETAIL DE LA LACUNE DANS LE VISAGE DE L'ARCHER.



FIGURE 70 DETAIL DE LA LACUNE DANS LA BRANCHE DE PALME.

Diagnostic La lacune semble être le résultat d'une altération physique et chimique.

Une hypothèse est d'imaginer qu'il peut s'agir d'une brûlure de cierge suivie d'un nettoyage excessif. La zone 1 correspond à la chaleur dégagée au-dessus de la flamme, la zone 2 à la flamme avec un produit de combustion noir au fond de la lacune, la zone 3 à la mèche de la bougie et la zone 4 à une coulure de combustible (par exemple cire ou graisse). Cette hypothèse peut être infirmée par les bords de lacune qui ne sont pas ronds comme des cloques du film de peinture formées à la chaleur, mais des stries perpendiculaires à la lacune.

Il n'est pas possible d'infirmar ou de confirmer entièrement cette hypothèse car la zone a été restaurée et repeinte, il est possible que dans un effort de retirer les produits de combustion, les bords de lacune aient été modifiés (cf. expérience annexe III p.174).

Une autre hypothèse voudrait qu'il s'agisse d'une altération mécanique causée par le raclage d'un objet dur au bout plat sur la surface de la peinture. Cette hypothèse explique la présence de stries verticales mais n'explique pas la présence de matière noire dans le fond de la lacune.

I.2.4 Couche de vernis

I.2.4.1 Hétérogénéité du vernis

Nous observons une disposition du vernis qui semblerait suivre une application particulière, des amas sont présents sur les bords et la périphérie n'est pas vernie (cf. annexe I.1 p.146).

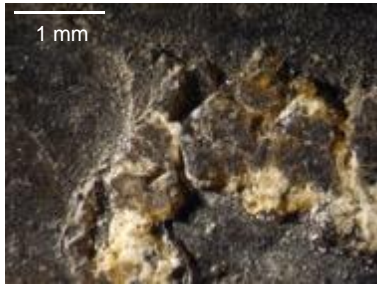


FIGURE 71 VUE D'AMAS DE VERNIS SUR LE BORD SENESTRE EN LUMIERE RASANTE A LA LOUPE BINOCULAIRE.



FIGURE 72 VUE DU BORD BAS SENESTRE A LA LUMIERE UV. LE VERNIS FLUORESCÉ JAUNE-VERT.

Diagnostic Le vernis aurait été appliqué alors que l'œuvre était encadrée. L'encadrement est en effet mentionné au registre n°6.¹²²

I.2.4.2 Réseau de craquelure du vernis

On observe que le réseau de craquelure du vernis ne suit pas celui de la couche colorée.



FIGURE 73 VUE DU VERNIS CRAQUELE ET LACUNAIRE AVEC LA COUCHE PICTURALE BLANCHE EN DESSOUS A LA LOUPE BINOCULAIRE EN LUMIERE RASANTE.

Diagnostic Le vernis actuellement présent en surface a été appliqué bien après l'apparition du réseau de craquelure sur la couche colorée. Il n'est pas original mais postérieur.

¹²² Musée de Bourges, s.d., [REG-SN-6] p. 248, n°13

1.2.4.3 Jaunissement et griffures du vernis

La couche de vernis est jaune-orangée (fig.74). Des traces blanches entre 1 et 3 cm sont présentes sur toute la couche de vernis (fig.75, fig.76).

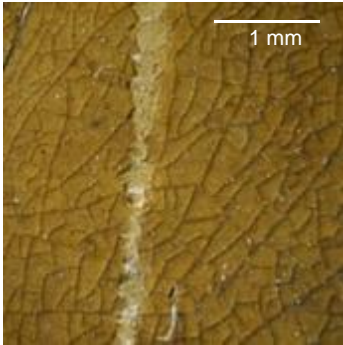


FIGURE 74 VUE DE DETAIL DU VERNIS GRIFFE A LA LOUPE BINOCULAIRE EN LUMIERE RASANTE.

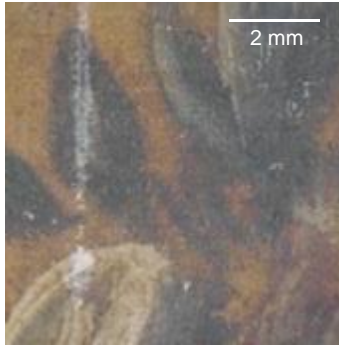


FIGURE 75 VUE DE DETAIL DU VERNIS GRIFFE DANS UNE FLEUR DU CIEL A LA LOUPE BINOCULAIRE EN LUMIERE DIRECTE.

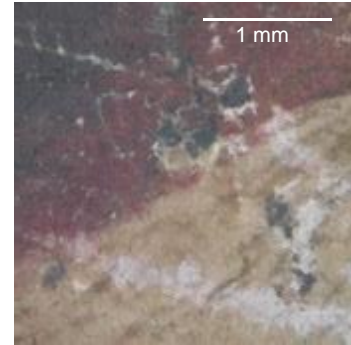


FIGURE 76 VUE DE DETAIL DU VERNIS GRIFFE DANS LE DRAPE ROSE DE LA FEMME A TERRE DEXTRE A LA LOUPE BINOCULAIRE EN LUMIERE DIRECTE.

Diagnostic

« [...] tous les vernis subissent un jaunissement plus ou moins intense selon les conditions d'exposition et la nature du vernis. Cela atténue les contrastes de la lumière et la couleur d'origine. »¹²³

Le vernis à base de résine naturelle et d'huile¹²⁴ peut être de coloration jaune-orangée, cette couleur s'intensifie lors de la dégradation. La couche perd alors sa cohésion et peut se briser sous une pression localisée.

« Nous connaissons au moins quatre façons dont ces substances peuvent s'altérer : 1) par rupture de chaîne, c'est-à-dire que les chaînes polymériques peuvent se briser en unités plus petites.[...] ; 2), 3) peuvent être l'oxydation chimique générale et la décomposition éventuelle (dégradation) des arrangements atomiques au sein de la substance polymère. La dégradation peut prendre la forme à la fois de la rupture de fragments de faible poids moléculaire et de la rupture des chaînes principales ; et 4) la réticulation, où, au cours du vieillissement, si un atome ou un groupe d'atomes d'une chaîne polymère linéaire est activé, il est possible que les groupes activés se lient à une chaîne voisine. Littéralement, les chaînes linéaires se réticulent et se joignent l'une à l'autre. En effet, cela produit des molécules de poids moléculaire de plus en plus élevé, conduisant finalement à un réseau de chaînes moléculaires attachées qui sont insolubles [...] »¹²⁵

¹²³ AZEMARD AZEMARD C., p. 48

¹²⁴ Cf. annexe II.2 | cf. chap. I. II.3.4.

¹²⁵ FELLER R. L., STOLOW N., JONES E. H., 1971, p. 156.

1.2.4.4 Soulèvements du vernis

Le vernis semble former des crêtes sur le bord des écailles (fig.77, fig.78). Certaines sont mobiles.

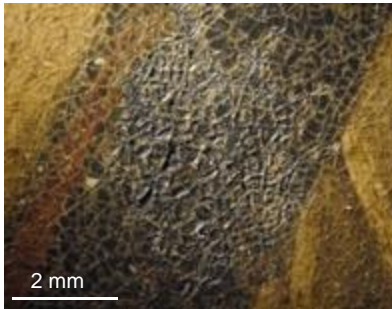


FIGURE 77 VUE DE DETAIL DU MANTEAU DE SAINTE URSULE EN LUMIERE RASANTE A LA LOUPE BINOCULAIRE.

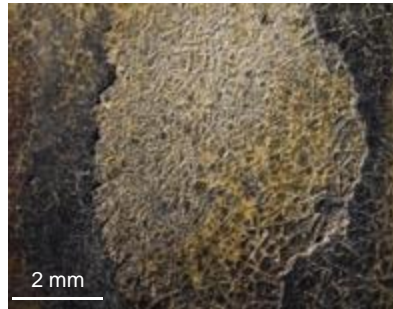


FIGURE 78 VUE DE DETAIL D'UNE LACUNE EN LUMIERE RASANTE A LA LOUPE BINOCULAIRE.

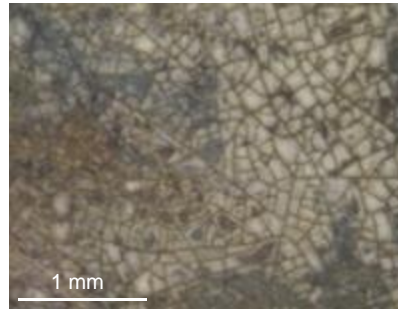


FIGURE 79 VUE DE DETAIL DU SOULEVEMENT DU VERNIS DANS LE CIEL BLEU A LA LOUPE BINOCULAIRE.

Diagnostic

Le vernis a localement perdu son adhérence à la couche picturale. Ce blanchiment (fig. 79) peut être accentué par un phénomène de chancis du vernis.

1.2.4.5 Points blancs dans le vernis

Des petits points blancs d'environ 0,1 mm de diamètre tachent la couche picturale (fig.80, fig.81). Ils ne suivent pas de zone colorée ou une autre altération précise. Après analyse de la coupe stratigraphique de l'échantillon INP2024102P01, ces points semblent emprisonnés dans le vernis et de la même composition que celui-ci (fig.82) (cf. annexe II.2).

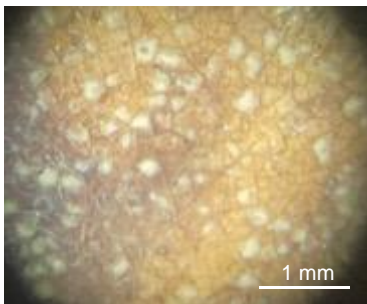


FIGURE 80 DETAIL DU COU DU HUN ARCHER PARSEME DE POINTS BLANCS, AVANT RESTAURATION.

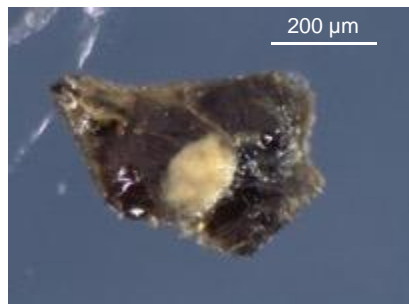


FIGURE 81 PHOTO DU PRELEVEMENT INP2024102P01, FACE EXTERNE.



FIGURE 82 PHOTO DE LA COUPE STRATIGRAPHIQUE DU PRELEVEMENT INP2024102P01, FACE INTERNE EN BAS, FACE EXTERNE EN HAUT.

Diagnostic

Il s'agit de chancis localisés : une opacité liée à la détérioration du vernis à la suite d'une infiltration d'un solvant ou à un choc mécanique. Le vernis présente alors des microfissures et devient opaque.

1.2.4.6 Couche brune sous le vernis

On observe, une fois le vernis jaune retiré, une seconde couche filmogène présente principalement dans les creux des empâtements (fig.83)



FIGURE 83 COUCHE BRUNE SOUS LE VERNIS, A. DANS LES VETEMENTS DU SOLDAT HUN, B. C. DANS LE CIEL BLEU.

Diagnostic Il peut s'agir d'un ancien vernis encrassé, retiré partiellement lors d'anciennes interventions.

1.2.5 Anciennes interventions et état de surface

1.2.5.1 Dorure

On observe des résidus de fragments métallique jaune sur la couche picturale, sous le vernis, sur une ligne formant un carré à environ 5 mm du bord de l'œuvre (fig.84, fig.85).



FIGURE 84 DETAIL DE DORURE SOUS LE VERNIS, BORD DEXTRE.



FIGURE 85 DETAIL DE LA DORURE SOUS LE VERNIS, BORD BAS.

Diagnostic Il s'agit sûrement de dorure d'un ancien cadre ayant laissé des résidus sur la couche picturale. L'encadrement est en effet mentionné au registre n°6.¹²⁶

¹²⁶ Musée de Bourges, s.d., [REG-SN-6] p. 248, n°13

1.2.5.2 Repeints

Nous notons des couches de couleurs désaccordées à l'intérieur de la majorité des lacunes (fig.86, fig.87, fig.88) (relevé 2).

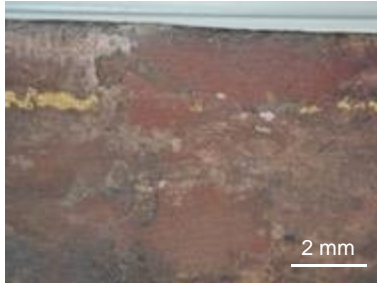


FIGURE 86 DETAIL A LA LOUPE BINOCULAIRE DES REPEINTS DU DRAPE ROUGE APRES RETRAIT DU VERNIS.

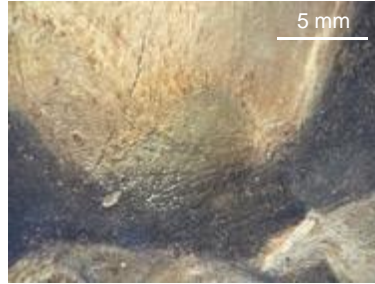


FIGURE 87 DETAIL A LA LOUPE BINOCULAIRE DES REPEINTS DU GENOU DE SAINTE URSULE APRES RETRAIT DU VERNIS.

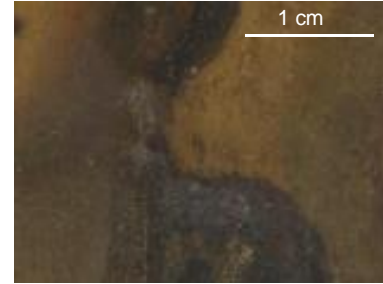


FIGURE 88 DETAIL A LA LOUPE BINOCULAIRE DES REPEINTS DU VISAGE DE SAINTE URSULE AVANT RETRAIT DU VERNIS.

Diagnostic Il s'agit de repeints (relevé 2), directement appliqués sans l'utilisation de mastic ou de matériau de remise à niveau dans les lacunes. Leur finesse ne nous a pas permis d'effectuer un prélèvement pour connaître leur composition, cependant s'il s'agit de réintégrations avec une peinture aqueuse (aquarelle, gouache, ...), il est possible que le métal sous-jacent présente des produits de corrosion.

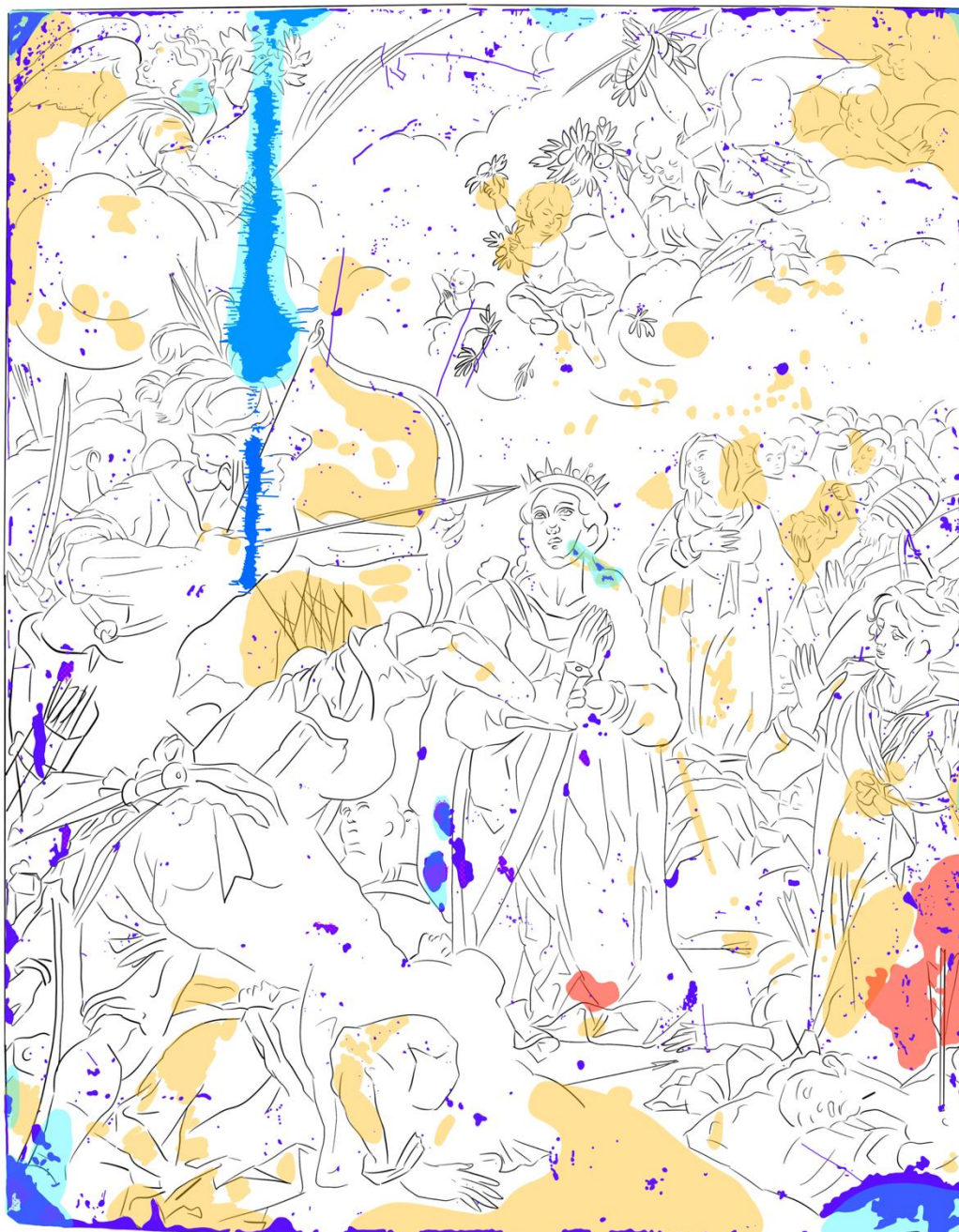
1.2.5.3 Encrassement et empoussièrément

L'œuvre est encrassée et empoussiérée de manière généralisée. La couche picturale est couverte d'une couche de crasse fine et légèrement d'une couche de poussière volatile qui modifient son aspect brillant en un aspect mat.


Diagnostic Il est possible de supposer que l'œuvre aurait été conservée dans un lieu empoussiéré.


I.2.6 Relevé des altérations de la face


RELEVÉ 2 ALTERATIONS DE LA FACE.



 Lacunes

 Anciens repeints

 Lacunes liées à l'accident

 Produits de corrosion verts

 Usures

 Taches brunes

I.3 DIAGNOSTIC GENERAL

D'un point de vue global, l'œuvre est structurellement stable mais très difficilement lisible, donc non exposable en l'état. Le travail du constat d'état et du diagnostic peut nous permettre d'émettre une chronologie des altérations et des anciennes interventions, déterminant ainsi l'histoire matérielle de l'œuvre (fig.89).

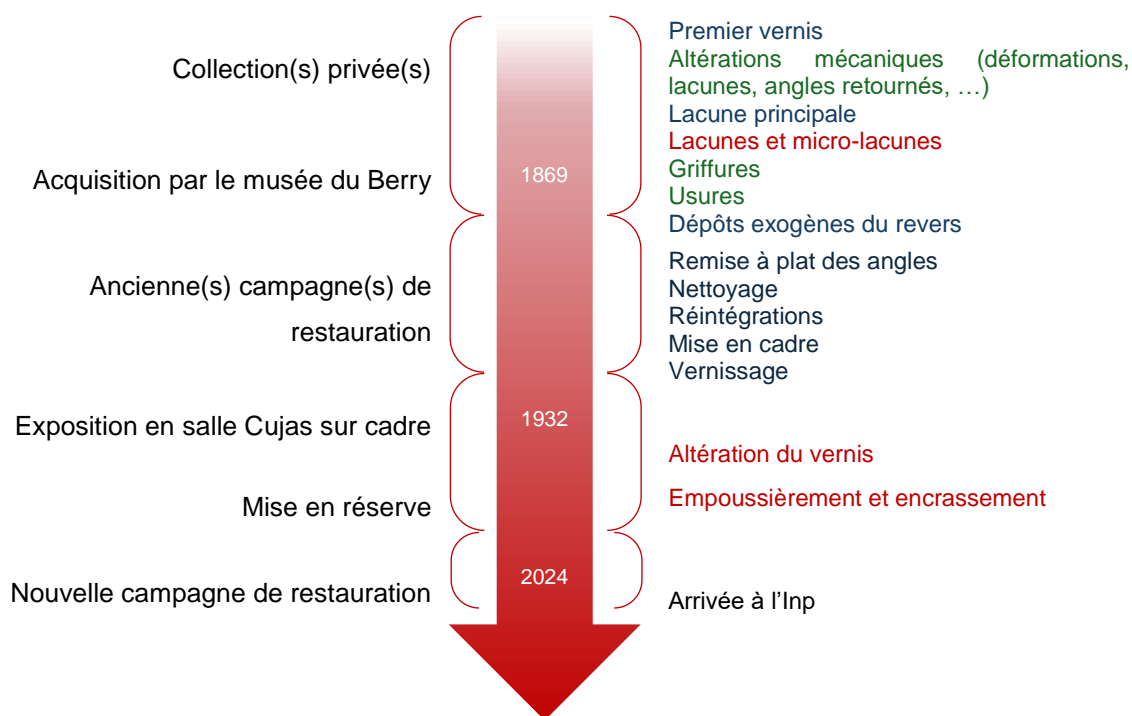


FIGURE 89 FRISE CHRONOLOGIQUE RESUMANT LES HYPOTHESES DE L'HISTOIRE MATERIELLE

La majorité des altérations sont dues à des **accidents de manipulation**, d'**anciennes interventions de restauration** et à une **conservation dans un climat inadapté**. Il est important de retenir que les altérations sont en majorité dues à l'accumulation de ces facteurs.

II PRONOSTIC

Grâce au constat d'état et au diagnostic, nous pouvons tenter d'analyser et de prévoir les évolutions des altérations évoquées.

La plaque, bien qu'écrouie, présente une certaine souplesse¹²⁷. Sa manipulation provoque des fluages importants et pourrait, à force de mouvement, provoquer des altérations mécaniques (des pertes d'adhérence entre le film de peinture et le support) ou induire des accidents de manipulation (choc, chute, ...).

L'altération chimique du métal est stable sur l'ensemble du support en cuivre dans les conditions actuelles de conservation (température de l'atelier peinture : $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, humidité relative de l'atelier peinture : $50\% \pm 5\%$). Cependant, le produit de corrosion vert (CP3) est poreux et hygroscopique. La surface du revers a des affinités différentes avec le milieu et ces hétérogénéités peuvent favoriser des reprises de corrosions localisées¹²⁸. Cette altération peut ainsi être évolutive.

Une problématique potentiellement évolutive est soulevée : des corrosions sous-jacentes peuvent être à l'origine des taches brunes. Il n'a pas été possible de déterminer un diagnostic certain, cependant il est possible que les produits de corrosion à l'interface entre la couche picturale et le support affaiblissent l'adhérence entre les deux couches et provoquent, sur une échelle de temps très incertaine, l'apparition de lacunes importantes.

Nous n'avons pas pu déterminer les matériaux utilisés pour les anciennes réintégrations. Cependant, il est possible que ceux-ci aient été aqueux et qu'ils aient induit des altérations chimiques du métal sous-jacent, dans les lacunes. Il est primordial de les retirer.

Nous pouvons les présenter sous forme de tableau classé par un code couleur (tableau 2).

¹²⁷ VOLFOVSKY C., 2001, p. 273

¹²⁸ Diagramme de Pourbaix en annexe.

TABLEAU 2 BILAN DES ALTERATIONS DE L'ŒUVRE (CONSTAT, DIAGNOSTIC ET PRONOSTIC)

	Altérations	Conséquence structurelle	Conséquence esthétique	Caractère évolutif
Support	Anciens chocs	Minime	Peu / lent	Minime
	Déformations généralisées	Peu / lent	Peu / lent	Minime
	Produits de corrosion rouges	Minime	Minime	Minime
	Produits de corrosion noirs	Minime	Peu / lent	Minime
	Produits de corrosion verts	Concernant	Peu / lent	Concernant
	Dépôts exogènes	Minime	Concernant	Minime
Couche picturale	Lacunes et accident	Concernant	Important	Peu / lent
	Taches brunes	Peu / lent	Concernant	Important
	Cohésion de la couche picturale	Minime	Minime	Minime
	Vernis	Peu / lent	Important	Peu / lent
	Anciennes réintégrations	Concernant	Concernant	Concernant
	Crasse et empoussièrement	Minime	Concernant	Peu / lent



Minime



Peu / lent



Concernant



Important

III ENJEUX DE LA RESTAURATION

III.1 ÉTUDE DES VALEURS DE L'OBJET

III.1.1 L'importance des valeurs culturelles

Un objet accède au statut de bien patrimonial non seulement par ses caractéristiques matérielles, mais également à travers des dimensions immatérielles telles que son histoire, ainsi que les choix, interprétations et représentations culturelles propres à la communauté qui le préserve. Ces dimensions immatérielles sont désignées sous le terme de « valeurs ». Ainsi, un objet est conservé en raison des valeurs qui lui sont attribuées. La conservation-restauration d'une œuvre ou d'un objet permet la transmission de celui-ci. Elle est, selon Régis Bertholon¹²⁹, le biais de transmission des valeurs de l'objet. Les valeurs culturelles sont l'ensemble des sens et significations attribuées à l'objet qui dépassent sa matérialité et en font un témoin du contexte de sa création. Dans ce cas, le but de la conservation-restauration de la matérialité d'un objet est « de transmettre [...] les sens d'un bien culturel »¹³⁰

En effet, il propose d'étudier toutes les valeurs culturelles d'une œuvre afin de proposer des interventions de conservation-restauration qui respectent et transmettent ces valeurs. L'étude de celles-ci selon chaque objet a pour but d'éviter toute restauration dite abusive ou destructrice de certaines valeurs.

« Le conservateur-restaurateur doit respecter l'esthétique, l'historique, l'importance spirituelle et l'intégrité physique de l'héritage culturel confié à ses soins. »¹³¹

Nous nous basons sur la description des valeurs proposée par Barbara Appelbaum¹³² et reprises par Régis Bertholon¹³³.

III.1.2 Étude des valeurs du *Martyre de sainte Ursule* selon les périodes d'évolution matérielle

L'évolution matérielle de l'œuvre se sépare en trois périodes :

1. Mise en œuvre entre le 1^{er} quart et le 3^e quart du XVII^e siècle :
2. Vie en collection privée jusqu'en 1869 ;
3. Vie patrimoniale au musée du Berry (anciennement musée de Bourges) à partir de 1869

¹²⁹ BERTHOLON R., 2012.

¹³⁰ *Ibid.*, p. 11.

¹³¹ ECCO, 2002, p. 3, traduit de l'anglais par l'élève.

¹³² APPELBAUM B., 2007.

¹³³ BERTHOLON R., 2012.

Durant celles-ci, les valeurs culturelles évoluent, certaines deviennent désuètes, d'autres apparaissent. Nous pouvons identifier les principales :

- Valeur esthétique : un objet acquiert une valeur esthétique lorsqu'il est apprécié pour ses qualités visuelles. Cette valeur peut découler d'un savoir-faire remarquable, de l'emploi de matériaux nobles.
- Valeur historique : lorsqu'un objet est représentatif ou témoin d'un événement ou d'une période historique, celle-ci va de pair avec la valeur d'âge. Il s'agit d'une peinture ancrée dans la Contre-Réforme, événement central en France et pour Bourges.¹³⁴

« L'université de Bourges a été l'un des premiers foyers des idées nouvelles. »¹³⁵

Calvin y étudie et la ville devient un lieu d'embrassement lors des guerres de religion du XVI^e siècle : la ville est régie par les protestants qui seront chassés en 1562 après le siège de Bourges établi par les armées royales. La ville aura vu une partie conséquente de son patrimoine artistique religieux détruit.¹³⁶

- Valeur de rareté : est dictée par le caractère unique et propre à un objet. Selon les connaissances actuelles, la copie de Bourges est la seule version ayant subi un changement de composition, de format et la sélection de la palette de couleurs. Elle est également la seule connue peinte sur cuivre.
- Valeur religieuse : est associée aux objets de dévotion (cf. chap. I, I.3.1.1.). L'œuvre fut un objet de dévotion personnel voué au culte catholique de sainte Ursule.

Ces valeurs évoluent selon les périodes déterminées ci-dessus (tableau 3).

TABLEAU 3 VALEURS SELON LA PERIODE

Valeurs	Périodes		
	Création 1 ^{er} – 3 ^e quart XVII ^e	Collection privée Jusqu'à 1869	Collection muséale A partir de 1869
<i>Esthétique</i>	Création et utilisation dans un but entre autres esthétique		
<i>Historique</i>	Non	Représente la période de contre-réforme à Bourges	
<i>Rareté</i>	Toujours présente par son caractère unique de prise de décisions de changements techniques et esthétiques par le ou la copiste		
<i>Religieuse</i>	Création et utilisation en tant qu'objet de dévotion		Perdue à son entrée au musée

¹³⁴ BRIMONT T. (de), 1905.

¹³⁵ *Ibid.*, p. 45.

¹³⁶ *Ibid.*

III.2 REFLEXION ET DEONTOLOGIE

III.2.1 But de la restauration en accord avec le musée du Berry

III.2.1.1 Stabiliser l'œuvre et sécuriser sa manipulation

L'œuvre est actuellement difficilement manipulable. Pour faciliter son accès et son exposition dans le futur, il sera essentiel de confectionner un sous-cadre ou berceau. Cette couche intermédiaire sera centrale dans le travail en cours mené par le musée du Berry pour retrouver l'ancien cadre effectué par le musée lors de son exposition au XX^e siècle¹³⁷.

III.2.1.2 Rendre l'œuvre lisible et les intentions de l'artiste

Il a été établi que la couche picturale devra être traitée afin de retrouver l'unité de celle-ci. Les vernis qui ne sont pas originaux et dérangeants pour la lecture de l'œuvre. Nous avons déterminé une hypothèse de l'origine de la lacune principale (chap. II. I.2.3.4.). Il peut s'agir d'une trace d'usage de l'objet de dévotion, une question survient sur la pertinence de la conserver.

« La restauration doit viser à rétablir l'unité de l'œuvre d'art [...] sans effacer la moindre trace du passage de l'œuvre dans le temps. »¹³⁸

Après plusieurs réunions, il est conclu de proposer la réintégration de cette lacune, le plus documenté possible.

III.2.1.3 Sainte Ursule dans les collections Berruyères.

Au moyen terme, l'œuvre retournera dans les réserves du musée du Berry, le musée étant fermé pour travaux. Au plus long terme cependant, il pourra être question d'une exposition de l'œuvre. En effet, la ville de Bourges possède une importante collection d'œuvres issues de la Contre-Réforme. De plus, elle est désignée capitale européenne pour l'année 2028, ce qui permet d'imaginer une perspective de future exposition d'après les échanges avec les équipes du musée du Berry, dont son conservateur, Florent Allemand.

III.2.2 Déontologie

III.2.2.1 Déontologie de la conservation-restauration

Les traitements recherchés et proposés doivent répondre aux exigences de la conservation-restauration. Tout acte doit bénéficier d'une réflexion en amont, d'une discussion interprofessionnelle et une étude du rapport risque-bénéfice des interventions. Il en sera question lors de la proposition de traitement, lors des tests préalables menés sur l'œuvre et enfin lors de la réalisation des interventions.

¹³⁷ BRANDI, C., 1963, 2011, appendice VII, p. 129 - 138

¹³⁸ *Ibid.*, chapitre I, p. 9 – 14

Pour cela, nous pouvons nous référer, par exemple, aux *ECCO Professional Guidelines*, ainsi qu'aux travaux de Régis Bertholon. Lors des échanges avec les responsables de l'œuvre au musée du Berry, il a été établi que la restauration devra être réversible, chimiquement compatible et scrupuleusement documentée. Elle fera suite à la conservation curative et sera suivie par la conservation préventive :

« La **conservation préventive** consiste en une action indirecte visant à retarder la détérioration et à prévenir les dommages en créant des conditions optimales pour la préservation du patrimoine culturel dans la mesure où cela est compatible avec son utilisation sociale. [Elle] englobe également la manipulation, le transport, l'utilisation, le stockage et l'exposition corrects. Elle peut également concerner la production de fac-similés dans le but de préserver l'original.

La **conservation** consiste principalement en une action directe sur le patrimoine culturel dans le but de stabiliser son état et de retarder sa détérioration.

La **restauration** consiste en une action directe sur le patrimoine culturel endommagé ou détérioré dans le but de faciliter sa perception, son appréciation et sa compréhension, tout en respectant autant que possible ses propriétés esthétiques, historiques et physiques. »¹³⁹

III.2.2.2 Polychromie sur métal, qui sont les interlocuteurs ?

Comme mentionné en introduction, la question des polychromies sur métal constitue un enjeu majeur, car elle se situe à l'intersection de deux domaines distincts de formation des conservateurs-restaurateurs : la spécialité peinture et la spécialité art du feu, métal. Cette dualité engendre une divergence dans les approches et les traitements appliqués aux objets concernés.

Lorsque le métal, par sa forme, son aspect de surface ou sa couleur, est l'élément principal de l'œuvre et que la polychromie intervient comme un ajout décoratif secondaire, il est généralement admis que la valeur patrimoniale dominante de l'objet réside dans son support métallique. Ce sont alors des interlocuteurs spécialisés dans le métal (conservateurs et conservatrices, restaurateurs et restauratrices, régisseurs et régisseuses, ...).

Lorsque le métal constitue le support plat d'une polychromie figurative et/ou travaillée, il est alors admis que la valeur patrimoniale dominante est dans sa polychromie. Dans ce cas, les interlocuteurs spécialisés en peinture mobile auront la charge de la conservation et de la mise en valeur de l'œuvre.

Si ces critères ne sont pas fixes, mais représentent des curseurs, il est essentiel de souligner que les accords autour des propositions de traitement varient selon les interlocuteurs, selon les valeurs et la typologie de l'objet (archéologique, art décoratif, etc.). Il est essentiel de prendre en compte cette dualité afin d'apporter le traitement le plus adapté selon l'objet.

¹³⁹ ECCO, 2002., p. 2, traduit de l'anglais par l'élève.

III.3 PROPOSITION DE TRAITEMENT

À l'issue de l'analyse des problématiques révélées par le constat d'état, diagnostic et pronostic, une proposition de traitement peut être établie. Celle-ci s'articule selon une progression chronologique logique, respectant les principes de déontologie de conservation-restauration évoqués ci-dessus.

III.3.1 Conservation ou conservation curative

Le dépoussiérage et le dégrasage du revers constituent une étape préalable essentielle, visant à éviter les altérations chimiques préférentielles du métal à cause d'une surface hétérogène et hygroscopique. De même, le nettoyage de la face est indispensable en amont de toute autre intervention, conditionnant la lisibilité des altérations et la pertinence des choix de traitement.

Le retrait des anciens vernis doit être mis en œuvre afin de révéler les altérations affectant la couche picturale. Cette opération est déterminante, tant pour la compréhension des phénomènes de dégradation que pour l'élaboration du relevé des altérations. L'œuvre a été restaurée préalablement, il est possible que les anciennes interventions masquent des altérations importantes et/ou évolutives.

III.3.2 Restauration

La phase de réintégration vise à rétablir une lecture cohérente de l'œuvre, tout en respectant les principes de différenciation et de réversibilité¹⁴⁰. Le vernissage qui suit permet d'assurer une protection de la surface picturale et d'unifier la perception visuelle de l'ensemble, contribuant ainsi à une meilleure intelligibilité de l'image. Il est décidé, après les échanges avec le conservateur Florent Allemand, de proposer une réintégration illusionniste en reprenant la documentation disponible sur la gravure de Jan I^{er} Sadeler et en utilisant des matériaux de retouche réversibles et différenciables de la couche picturale originale sous lumière UV.

La remise à plat de la plaque de métal a été écartée en raison de son caractère invasif et des risques qu'elle comporte. Les déformations actuelles n'entravant pas la lecture de l'œuvre, leur maintien est justifié par une approche prudente et respectueuse de l'intégrité matérielle.

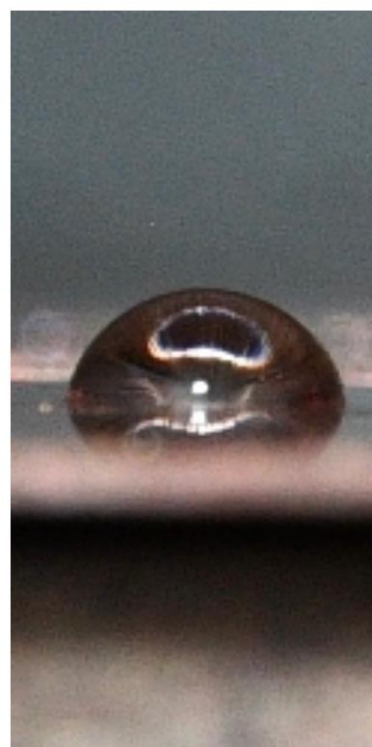
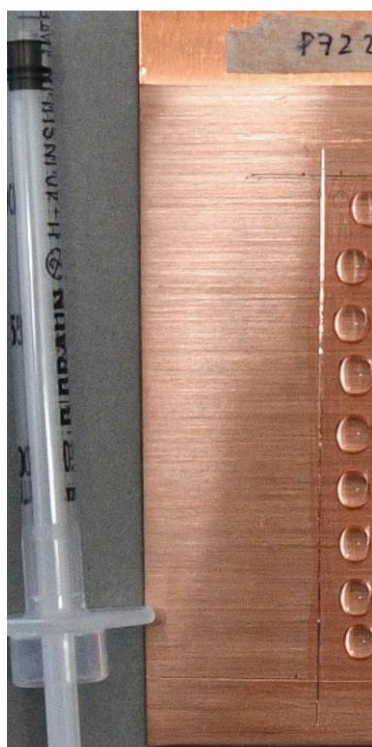
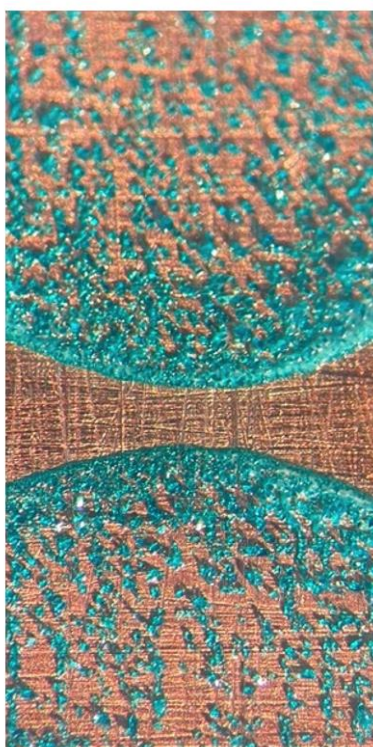
III.3.3 Conservation préventive

Enfin, il est essentiel de chercher une technique de maintien de la plaque de cuivre. Une prise de vue en trois dimensions est envisagée afin de concevoir un berceau ou un cadre adapté aux spécificités physiques et chimiques de l'objet. Ce dispositif, modulable selon les orientations du musée du Berry, aura pour fonction de stabiliser l'œuvre, de suivre ses courbures et ses déformations, tout en facilitant sa manipulation, sa présentation et son conditionnement.

¹⁴⁰ BRANDI, C., 1963, 2011, appendice II., p. 71 – 77

CHAPITRE III :

ÉTUDE TECHNICO-SCIENTIFIQUE



I INTRODUCTION ET ETAT DE L'ART

I.1 DEFINITION DES TERMES

I.1.1 La problématique de la réintégration

I.1.1.1 Le cas de la version de Bourges du Martyre de sainte Ursule

L'œuvre est altérée et présente des lacunes de couche picturale entre 5 mm et 15 mm et une importante de 18,1 cm de longueur et 1,3 cm de largeur, mises en évidence dans le constat d'état (chap. II. I.2.2.3). Il s'agit d'une œuvre de petit format et très détaillée qui sera observée de près. Ses lacunes sont une gêne à sa lisibilité. Il a donc été défini avec le musée du Berry que la réintégration des lacunes est une étape essentielle de la restauration de l'œuvre.

I.1.1.2 La réintégration en conservation-restauration

« Le but de la réintégration est de remettre l'œuvre ancienne à sa place, tant esthétique (en comblant, ou intégrant, ses lacunes [...]) qu'historique, en laissant visible les traces du passage du temps (patine), et des hommes (patine d'utilisation [...]). »¹⁴¹

Afin de proposer une réintégration satisfaisante de la couche picturale du tableau, il a été admis à la réunion des conditions clefs suivantes :

La forme : la réintégration doit reproduire le relief et la texture de la couche picturale.

La couleur : la retouche doit permettre de donner une couleur similaire aux zones alentour pour rendre une unité à l'image.

La brillance : semblable aux zones alentour, même avec un éclairage changeant.

Retraitabilité et réversibilité : la réintégration doit être entièrement réversible. Le retrait de celle-ci doit pouvoir s'effectuer sans dommage. L'usage de matériaux stables et compatibles avec l'œuvre est fondamental pour garantir cette réversibilité¹⁴².

Stabilité mécanique et chimique : dans le cas de la peinture sur cuivre, la réintégration est également un moyen de protéger le cuivre au creux de la lacune et éviter une reprise de corrosion.¹⁴³

La réintégration doit répondre aux standards de la déontologie exposée au chapitre II. III.2.2. Or comme évoqué dans le constat d'état (chap. II. I.2.1.3), des matériaux de réintégration à base aqueuse peuvent

¹⁴¹ BERGEON LANGLE S., BRUNEL G., 2014, p. 314

¹⁴² APPELBAUM B., 1987, p. 68

¹⁴³ CARLYLE L., POMBO CARDOSO I., VEGA D., 2017, p. 187.

provoquer le phénomène de corrosion du fond de la lacune. Ces altérations chimiques sont exacerbées par l'utilisation de charges en pigments minéraux, définis comme « polluants » (chap. II. I.1.2.1.). Il est ainsi essentiel de proposer une recherche de matériaux adaptés au cuivre pour réintégration.

I.1.2 Rôle et cahier des charges du mastic

Le mastic est un terme générique utilisé pour désigner les matériaux de réintégration de la forme en trois dimensions. Il est le premier élément de réintégration au contact du support.

« Dans sa thèse de doctorat [...] Laura Fuster Lòpez¹⁴⁴ identifie les propriétés idéales pour un mastic satisfaisant :

- **Compatible avec les matériaux originaux** (chimiquement, physiquement et mécaniquement) ;
- Capable de recevoir **une impression de texture** (si besoin) ;
- **Stable** aux fluctuations d'humidité relative et de température ;
- **Réversible mécaniquement** ou au moins **réversible dans des solvants aliphatiques** doux ;
- **Stabilité physique et chimique** sur le long terme.

De plus, les mastics pour les peintures à l'huile sur cuivre doivent aussi être capables d'être appliqué dans des **épaisseurs très fines** afin de correspondre à l'épaisseur de la couche picturale. »¹⁴⁵

En somme, le mastic joue un rôle essentiel dans la réintégration tridimensionnelle des œuvres, en servant d'interface entre le support et les interventions de restauration. Ses propriétés doivent être rigoureusement adaptées aux matériaux originaux pour garantir une intervention stable, satisfaisante esthétiquement, réversible et durable. Dans le cas spécifique des peintures à l'huile sur cuivre, sa capacité à être appliqué en couches extrêmement fines constitue une exigence technique supplémentaire primordiale.

¹⁴⁴ FUSTER LÒPEZ L., 2006, p. 76 – 77.

¹⁴⁵ CARLYLE L., POMBO CARDOSO I., VEGA D., 2017, p. 188, traduit de l'anglais par l'élève.

I.2 ÉTAT DE L'ART

I.2.1 Les mastics utilisés en conservation-restauration de peinture

I.2.1.1 Le mastic aqueux dans la peinture de chevalet

Les mastics pour la peinture de chevalet sur des supports bois et toiles en Europe sont d'abord effectués à base d'huile et de charge siccatrice : « MASTIC pour les crevasses des tableaux. Il est composé d'huile grasse, de craye, & de litharge [...] »¹⁴⁶

Cette technique n'est presque pas réversible et les mastics sont aujourd'hui en majorité effectués avec un mélange de charges, d'eau et d'additifs¹⁴⁷. Il peut être vendu dans le commerce (Modostuc © par exemple, composé d'eau, d'épaississants cellulosiques, des résines en émulsion, des plastifiants, du carbonate de calcium et du sulfate de calcium¹⁴⁸) mais est également fabriqué par les restauratrices et restaurateurs en atelier, à partir de colle protéinique animale et de carbonate de calcium, dont voici un exemple de recette décrite par Isabelle Auclair :

« [II] est composé de carbonate de calcium, charge inerte dont la proportion par rapport à la colle est variable, et de colle de peau à une concentration comprise entre 7 et 10% [...]. »¹⁴⁹

Le mastic à la colle animale remplit toutes les conditions du cahier des charges, sauf pour une essentielle : il n'est pas compatible chimiquement avec le cuivre et peut être à l'origine de phénomènes de corrosion du support (chap. II. I.2.2.3). En effet, la colle protéinique animale est diluée dans de l'eau et le mastic appliqué en pâte semi-liquide. Durant le séchage, l'eau au contact du support cuivreux provoque la réaction suivante :

- L'oxydation anodique du cuivre : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ ou $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
- La réduction cathodique des polluants (exemple de l'eau) : $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{HO}^-$

Ainsi, une dégradation du métal peut avoir lieu lors de l'application de mastic aqueux.

Une question se pose alors, quel mastic peut répondre au cahier des charges dans le cas d'une peinture sur cuivre ?

I.2.1.2 Le mastic sur cuivre

Des solutions sont proposées pour la peinture sur cuivre lors du colloque *Paintings on copper and other metal plates : production, degradation and conservation issues* tenu à Valence 2017¹⁵⁰. Une est d'utiliser du Plexisol P550-40, une solution organique d'une résine acrylique à base de méthacrylate de butyle¹⁵¹,

¹⁴⁶ PERNETY A.-J., 1757, p. 406.

¹⁴⁷ MAPEL A., 1983, p. 56 – 59.

¹⁴⁸ Cf. annexe.

¹⁴⁹ AUCLAIR I., 2001, p. 129.

¹⁵⁰ CARLYLE L., POMBO CARDOSO I., VEGA D., 2017

¹⁵¹ Cf. fiche du produit, annexe.

diluée dans du White Spirit et appliquée en couches successives afin d'atteindre l'épaisseur souhaitée¹⁵². Cette technique permet de respecter la compatibilité chimique nécessaire du mastic (elle est utilisée sans apport d'eau) mais permet peu de travail de mise en forme (texture, impression ...) à la surface puisque la résine devient dure et cassante d'après les tests effectués en atelier.

Une autre solution proposée pendant le colloque est d'utiliser une cire-résine synthétique chargée de pigments.

« Les deux formules sélectionnées consistent en quatre parts pondérales de Techniwax 9426 cire microcristalline [...] et d'une part pondérale de Regalrez : soit Regalrez 1094 [...] soit Regalrez 1126 [...]. Le ratio de pigment sec [...] est d'une part pondérale de pigment pour deux parts pondérales de [cire-résine]. »¹⁵³

Cette technique permet, selon les conclusions de l'étude, de travailler des matériaux chimiquement inertes avec le cuivre, facile à appliquer en très fines couches. La cire-résine est appliquée et travaillée à chaud (entre de 42°C et 74°C¹⁵⁴), ce qui peut être complexe à manipuler : le support en cuivre étant d'excellents conducteurs thermiques, la température de la cire-résine varie très vite. Elle se solidifie alors, ne permettant pas de la travailler et présentant des difficultés à adhérer au support. Si elle est trop chaude, la couche picturale peut être grandement sensibilisée, voir perdre son adhérence au support. Si cette technique est intéressante pour le masticage des peintures sur métal, certaines de ses limites ouvrent à une réflexion et une recherche d'autres solutions.

I.2.2 Question de la couche d'isolation

Une solution évoquée lors des échanges avec des professionnels et par Isabelle Leegenhoek¹⁵⁵, est d'appliquer une couche d'isolation entre le cuivre et le mastic à la colle. Elle est utilisée comme interface entre le métal et les polluants. Celle-ci permet de conserver les avantages du mastic à la colle tout en palliant le problème d'incompatibilité chimique.

Elle est appliquée comme un vernis, au pinceau dans le creux des lacunes avant de recevoir le mastic. La couche d'isolation est également citée entre autres par Loredana Rizzo¹⁵⁶ : cette dernière utilise du Paraloid™ B72, une résine synthétique acrylique.

¹⁵² KASIULYTE R. 2017, p.168

¹⁵³ CARLYLE L., POMBO CARDOSO I., VEGA D., 2017, p. 195, traduit de l'anglais par l'élève.

¹⁵⁴ *Ibid.*, p. 194, table 7.

¹⁵⁵ LEEGENHOEK I., 1986, p. 20.

¹⁵⁶ RIZZO L., 2008, p. 124.

I.3 DEFINITION DE LA PROBLEMATIQUE

L'objectif de cette étude technico-scientifique est d'identifier un matériau isolant approprié pour servir d'interface entre le mastic de comblement et un support en cuivre, dans le contexte spécifique de la restauration de peinture sur cuivre en transposant et adaptant les connaissances de la protection du cuivre, soit un sujet plus exploré dans le domaine de la conservation des métaux. Comme évoqué au chap. II. III.1.2., la peinture dite « de chevalet » peinte sur cuivre soulève une question importante sur la formation des professionnels intervenant dans sa conservation-restauration : il s'agit d'objets qui demandent les connaissances des spécialités métal et peinture.

Le travail consiste plus précisément à évaluer la pertinence de certaines résines traditionnellement utilisées en restauration de peinture et de métal pour jouer un rôle de barrière isolante, tout en respectant les contraintes spécifiques de compatibilité, de réversibilité et de stabilité imposées par la pratique de la conservation-restauration.

II CAHIER DES CHARGES ET MISE EN PLACE DES TESTS

II.1 RECHERCHE DES MATERIAUX D'ISOLATION

II.1.1 Cahier des charges

Les matériaux utilisés pour une couche d'isolation entre le mastic et le support cuivreux devront répondre au cahier des charges suivant (tableau 4).

TABLEAU 4 CAHIER DES CHARGES POUR LA COUCHE D'ISOLATION ENTRE LE SUPPORT CUIVREUX ET UN MASTIC AQUEUX

<i>Critères</i>	<i>Explication</i>	<i>Où trouver la réponse ?</i>
Réversibilité	Retraitable sans endommager l'œuvre originale	Bibliographie et fiche technique
Inertie chimique	Stabilité chimique et résistance au vieillissement	Bibliographie et fiche technique
Compatibilité chimique et physique avec le cuivre	Solubilité dans des solvants apolaires qui ne réagissent pas au contact du cuivre, bonne adhérence	Bibliographie et fiche technique
Compatibilité chimique et physique avec le mastic	Insoluble à l'eau, bonne adhérence avec le mastic	Tests
Température de transition vitreuse basse	Conserver une certaine souplesse pour suivre les mouvements du cuivre et ne pas casser sous le mastic	Fiche technique
Prix	Abordable dans le cadre du mémoire	Fournisseurs

II.1.2 Les matériaux d'isolation

Les résines sont utilisées en conservation-restauration de peinture et de métal comme adhésif, vernis, consolidant, etc.

« [La résine est une] matière capable de fournir un film continu et homogène, composée de molécule organiques [...] »¹⁵⁷

Une résine est un polymère, naturel ou synthétique. Un polymère est une macromolécule formée à partir d'une répétition de plus petites molécules appelées monomères, chimiquement liées entre elles. Un polymère formé avec une répétition de monomères différents est un copolymère, si les monomères sont identiques, il s'agit d'un homopolymère. D'un point de vue structural, les polymères se répartissent en deux grandes classes : les chaînes, et les structures ramifiées ou réticulées. Au sein d'un même matériau polymère, les macromolécules peuvent, le plus souvent, former un ensemble hétérogène par une polydispersité en taille, en longueur de chaîne et en masse molaire.¹⁵⁸ Les propriétés physico-chimiques des polymères résultent d'une combinaison de facteurs incluant la nature chimique des monomères constitutifs, la taille et la formation des chaînes, leur orientation spatiale ainsi que le degré d'uniformité du matériau à l'échelle macroscopique¹⁵⁹.

La capacité des résines à former, lors de leur polymérisation, un film homogène et hydrophobe constitue la propriété clé recherchée dans le cadre de cette étude, visant à isoler le métal d'un mastic à base aqueuse.

Deux types de résines sont disponibles : les résines synthétiques et naturelles. Les résines naturelles (colophane, dammar, mastic, etc.) présentent des limites dans leur inertie chimiques sur le long terme: parmi celles-ci, il y a un risque d'acidification¹⁶⁰, un risque de photo-oxydation, thermo-oxydation, ainsi elles deviennent cassantes¹⁶¹ et jaunissent rapidement.

Ainsi, nous retenons notre expérimentation autour des résines synthétiques commercialisées dans le cadre de la conservation-restauration du patrimoine. La sélection ne propose pas un panel exhaustif des résines pertinentes mais une sélection de celles citées dans plusieurs études similaires, en conservation-restauration de métaux et de peintures.

II.1.3 Les résines pertinentes dans le cas de l'étude de matériau d'isolation

II.1.3.1 Les résines acryliques thermoplastiques

Paraloïd™ B72 est une résine acrylique thermoplastique composée d'un copolymère de méthacrylate d'éthyle à 70% et de méthacrylate de méthyle à 30%. Elle est largement utilisée en conservation-

¹⁵⁷ PEREGO F., 2005, p. 636.

¹⁵⁸ BERGEON LANGLE S., CURIE P., 2009, vol. 2, p. 1025 | PEREGO F., 2005, p. 636.

¹⁵⁹ DOWN J. L., 2015, p. 3 – 4. | PEREGO F., 2005, p. 636.

¹⁶⁰ SCHRÖTER J., 2010, p. 97 | FELLER R. L., STOLOW N., JONES E. H., 1971, p. 12.

¹⁶¹ HORIE C. V., 1987, p. 146.

restauration entre autres pour ses propriétés de réversibilité et la stabilité de son pH neutre¹⁶². Sa Tg est de 40°C. Elle est soluble notamment dans certains solvants apolaires (cf. annexe IV.2.3). Il s'agit du matériau le plus cité pour les couches d'isolation entre le mastic et le support cuivreux¹⁶³.

Le Paraloïd™ B44 est une résine acrylique thermoplastique à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA)¹⁶⁴. Elle est utilisée entre autres dans le vernis de protection des objets en métal Inccralac™ avec inhibiteur de corrosion¹⁶⁵. Elle présente une stabilité similaire au Paraloïd™ B 72 mais possède une Tg de 60°C et est plus cassante. Elle est également soluble dans les solvants semblables (cf. annexe IV.2.3).

Le Paraloïd™ B 48N est également une résine acrylique thermoplastique composée d'un copolymère de méthacrylate d'éthyle et de méthacrylate de méthyle. Elle est particulièrement utilisée comme vernis pour les objets métalliques, notamment de l'argent¹⁶⁶, ou comme adhésif entre la couche picturale et le métal¹⁶⁷. Comme les autres résines acryliques, son pH est stable¹⁶⁸. Sa formulation lui confère une bonne résistance à l'humidité selon les fournisseurs qui la commercialisent spécifiquement pour les objets métalliques. Sa Tg est de 50°C et sa solubilité est similaire aux deux résines acryliques citées (cf. annexe IV.2.1).

II.1.3.2 Les résines hydrocarbonées hydrogénées

Le Regalrez™ 1094 est une résine hydrocarbonée hydrogénée, un polymère composé de styrène et d'alpha-méthylstyrène à faible poids moléculaire¹⁶⁹. Cette résine a été formulée pour la conservation – restauration de peintures, utilisée principalement pour saturer un film de peinture¹⁷⁰. Elle présente une Tg très basse de 33°C. Cette résine présente une meilleure stabilité que les résines naturelles et ne semble pas concernée par la ramification de ses polymères composants¹⁷¹. Cependant, Horie constate qu'il est nécessaire d'utiliser des solvants de plus en plus polaires pour solubiliser la résine dans le temps¹⁷² (cf. annexe IV.2.2).

Le Regalrez™ 1126 est également une résine hydrocarbonée hydrogénée, un polymère composé de styrène et d'alpha-méthylstyrène à faible poids moléculaire. Sa température de Tg est de 67°C et sa stabilité chimique et sa solubilité sont similaires à son homologue, le Regalrez™ 1094¹⁷³. Elle est utilisée comme vernis et comme adhésif pour le bois.¹⁷⁴ (cf. annexe IV.2.4)

¹⁶² DOWN J., 2015, p.85

¹⁶³ Cité notamment par RIZZO L., 2008, p. 124 ; Laurence Mugniot (communication orale) | KASIULYTE R., 2017, p. 165 – 168.

¹⁶⁴ HORIE C. V., 1987, p. 104.

¹⁶⁵ Vernis testé et concluant dans l'étude de CANO E., RAMÍREZ - BARAT B., TERESA MOLINA M., 2023, ne sera pas utilisé dans cette étude afin de ne pas introduire le facteur présence d'inhibiteurs de corrosion dans les tests.

¹⁶⁶ GRISSOM C. A., GRABOW N., SMITH RILEY C., et al., 2013.

¹⁶⁷ BAATZ W., KAPEUNDL C., SHÄNING A., 2017, p.181.

¹⁶⁸ DOWN J., 2015, p. 84

¹⁶⁹ HORIE C. V., 2010, p.167, traduit de l'anglais par l'élève

¹⁷⁰ RIE R. (de la), 1993, p. 566

¹⁷¹ *Ibid.*, p. 570

¹⁷² HORIE C. V., 2010, p.167

¹⁷³ RIE R. (de la), 1993, p. 570

¹⁷⁴ WEGWITZ L., 2010, p. 107 – 109.

II.1.3.3 Les résines urée-aldéhyde

Le Laropal™ A81 est une résine à faible poids moléculaire constituée de polymère urée-aldéhyde, présentant une Tg de 49 °C. Elle présente une stabilité chimique et est ainsi utilisée comme vernis pour les peintures de chevalet et comme liant dans les matériaux de réintégration de couche colorée, notamment par la marque Gamblin¹⁷⁵. Elle est citée dans les études de protection du métal peint de Julie Schröter¹⁷⁶(cf. annexe IV.2.5).

II.1.3.4 Les résines cétoniques

Le MS3™ est une résine cétonique, il s'agit d'une reformulation de la résine MS2A, dont la fabrication a cessé en 2014¹⁷⁷, obtenue par condensation de cyclohexanone, sous l'action d'un catalyseur¹⁷⁸. Sa Tg a été déterminé à 52°C¹⁷⁹. Ces résines possèdent un faible poids moléculaire. Elle est utilisée en conservation-restauration de peinture principalement comme vernis. Le MS3 est moins stable que les résines préalablement citées puisqu'une analyse FTIR après exposition aux UV révèle une photo-oxydation non négligeable qui nécessite l'utilisation de solvants plus polaires pour sa solubilisation après vieillissement¹⁸⁰(cf. annexe IV.2.6).

II.1.3.5 Bilan

Nous pouvons reprendre le tableau du cahier des charges pour déterminer lesquelles des résines citées sont pertinentes dans le cadre de notre étude (tableau 5).

¹⁷⁵ GAMBLIN R., LEONARD M., RIE R. (de la), et al., 2000.

¹⁷⁶ SCHROTER J., 2008, p. 13.

¹⁷⁷ ALEXANDER D. L. J., HUTT O., LAU D., et al., 2023, p. 188 – 198.

¹⁷⁸ HORIE C.V., 1987, p. 116.

¹⁷⁹ ALEXANDER D. L. J., HUTT O., LAU D., et al., 2023, p. 191.

¹⁸⁰ *Ibid.* p.192 – 193.

TABLEAU 5 REPRISE DU CAHIER DES CHARGES AVEC LES RESINES PERTINENTES

Résines	Critères					
	Réversibilité	Inertie chimique	Compatibilité avec le cuivre	Tg (°C)	Prix (au kg, hors taxe)	
Acryliques thermoplastiques	Paraloïd™ B72	Excellent	Excellent	Oui	40	35,25 €
	Paraloïd™ B44	Excellent	Excellent	Oui	60	47,03 €
	Paraloïd™ B48N	Excellent	Excellent	Oui	50	31,10 €
Hydrocarbonées hydrogénées	Regalrez™ 1094	Satisfaisant	Excellent	Oui	33	41,71 €
	Regalrez™ 1126	Satisfaisant	Excellent	Oui	67	36,25 €
Urée-aldéhyde	Laropal™ A81	Satisfaisant	Excellent	Oui	49	35,63 €
Cétoniques	MS3™	Satisfaisant	Satisfaisant	Oui	52	2390,00 €

En gras sont les arguments d'exclusion pour les résines concernées :

- Le Paraloïd™ B44 présente une Tg élevée, ce qui à température ambiante (20°C) peut présenter un film plus rigide et cassant que les autres acryliques thermoplastiques. Il pourra moins absorber les mouvements du support cuivrique peu écroui.
- Il s'agit du même problème pour le Regalrez™ 1126, qui est présenté comme une résine particulièrement fragile et cassante dans les études.
- Le MS3™ présente une instabilité aux rayonnements UV, ce qui n'est pas une problématique centrale pour une couche sous un mastic opaque, cependant son prix très élevé ne nous permet pas de l'inclure dans cette étude afin de respecter le budget autorisé pour celle-ci.

Les résines retenues pour l'étude sont donc :

- ⇒ Paraloïd™ B72
- ⇒ Paraloïd™ B48N
- ⇒ Regalrez™ 1094
- ⇒ Laropal™ A81

II.2 SÉLECTION DES SOLVANTS ET DES CONCENTRATIONS DES RÉSINES

II.2.1 Choix des solvants

Une fois les résines sélectionnées, nous nous référons à leur fiche technique (annexe IV.2) pour trouver un solvant commun à toutes les résines afin de conserver une seule variable : la nature des résines.

TABLEAU 6 SOLUBILITE DES RESINES A TESTER SELON LEUR FICHE TECHNIQUE

	Acétone	Éthanol	Toluène	Xylène	Shellsol™ D40	
<i>Paraloid™ B-72</i>	■	■	■	■		SOLUBLE
<i>Paraloid™ B-48N</i>	■	■	■	■		PEU SOLUBLE
<i>Laropa™ A81</i>	■	■	■	■	■	
<i>Regalrez™ 1094</i>			■	■	■	INSOLUBLE

Les solvants communs à toutes les résines sont le toluène et le xylène (tableau 6). Ces solvants sont particulièrement toxiques, mais le xylène, légèrement moins volatil que le toluène, l'est moins. Il est cependant primordial de suivre les conseils de protections individuelles et de précaution lors de leur manipulation. L'application des résines sur les éprouvettes se fera sous une sorbonne, avec obligatoirement des gants à solvant en nitrile, une blouse, un demi-masque réutilisable 3M™ 6200 et des filtres 3M™-AXP3 R neufs, des lunettes de sécurité, les cheveux attachés et des chaussures fermées.

II.2.2 Choix des concentrations

Les résines sont testées à différentes concentrations dans le solvant afin de déterminer à partir de quel seuil il est possible d'assurer une protection efficace du métal. En effet, à quantité de solution constante, une concentration plus faible entraîne la formation d'une couche d'isolation plus fine après séchage.

Les concentrations retenues pour cette étude s'inspirent des ordres de grandeur employés par Julie Schröter¹⁸¹ dans ses travaux sur la protection des métaux, ainsi que par Julie Gordon¹⁸², soit entre 10% et 20% de la masse totale de la solution.

Compte tenu des contraintes liées à la taille et au nombre limité de plaques de cuivre disponibles (cf. chap. III. II.2.3.1.), trois concentrations ont été sélectionnées pour chaque type de résine :

⇒ 10 grammes de résine solide pour 90 grammes de xylène (**10%** de la masse totale),

¹⁸¹ SCHROTER J., 2008, rapport de stage.

¹⁸² GORDON J. 2022.

- ⇒ 15 grammes de résine solide pour 85 grammes de xylène (**15%** de la masse totale),
- ⇒ 20 grammes de résine solide pour 80 grammes de xylène (**20%** de la masse totale).

III TEST DE CORROSION

III.1 INTRODUCTION

III.1.1 But du test

Le test de corrosion a pour but d'évaluer si une résine permet ou non de protéger un métal d'un polluant. Dans le cas de notre recherche, il permet de chercher quelle résine sélectionnée remplit le rôle d'isolation entre le mastic aqueux et le support original en cuivre.

III.1.2 Principe du test

Le test de corrosion consiste à appliquer une couche d'isolation homogène sur un substrat réactif à un polluant donné. Cette méthode implique le dépôt d'une solution aqueuse en quantité uniforme sur la surface isolée. Après évaporation de la solution, l'observation d'éventuels produits de corrosion formés dû à une infiltration permet d'évaluer l'efficacité de la protection et la réactivité du support.

III.2 CHOIX DES MATERIAUX

III.2.1 Sélection du support

Afin d'évaluer les capacités isolantes des résines, il est nécessaire d'utiliser un support susceptible de réagir en cas de protection inadéquate. Le choix du métal, et plus particulièrement du cuivre, s'est donc imposé de manière logique. La plaque de cuivre ancienne, environ 95% de cuivre et comportant des traces de silicium, de nickel, de plomb et de fer (cf.annexe II.2) a une composition légèrement différente de celle de la plaque de cuivre moderne fournie par COOKSON CLAL, minimum 99,9% de cuivre ((cf. annexe IV.3.). Les deux plaques sont majoritairement constituées de cuivre permet d'anticiper une formation similaire de produits de corrosion. Il est ainsi possible d'évaluer l'efficacité isolante des couches de résine, selon différentes concentrations, en observant la formation — ou l'absence — de produits de corrosion du cuivre lors de l'exposition à des solutions corrosives.

L'utilisation du cuivre présente toutefois certaines limites : son coût est relativement élevé (environ 10 euros pour une plaque de 7,5 x 7,5 x 0,7 cm) et sa manipulation est délicate, en raison de sa sensibilité à la corrosion et de sa faible dureté (2,5 à 3 sur l'échelle de Mohs), le rendant facilement rayable.

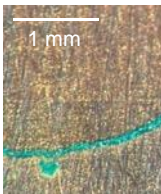
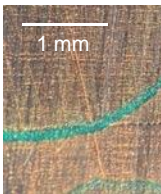
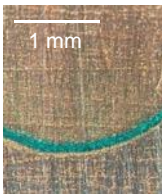
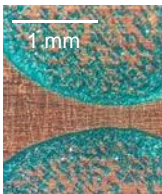

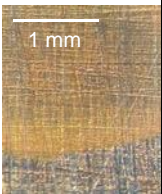
III.2.2 Sélection de la solution de corrosion

Plusieurs produits de corrosions sont testés sur une plaque de cuivre de COOKSON CLAL suivant ce cahier des charges :

- Reproductibilité et stabilité de la solution
- Produits de corrosion aisément discernables du cuivre sain (bleus ou verts)
- Vitesse de formation des produits de corrosion (moins de 24h)
- Similitude avec les mastics à la colle (solution aqueuse chargée en polluants)
- Non-toxicité

Les solutions testées sont celles proposées dans la fabrication de patine du cuivre en bijouterie¹⁸³ qui axent la sélection de solutions selon les couleurs des produits de corrosion (tableau 7).

TABEAU 7 RECAPITULATIF DES RESULTATS DES TESTS DE SOLUTIONS DE CORROSION BINOCULAIRE A T = 24H

	ACIDE ACETIQUE 10%	ACIDE ACETIQUE 20%	ACIDE ACETIQUE 30%	ACIDE PER-ACETIQUE 8,6% ¹⁸⁴	NaCl ¹⁸⁵ 0,9% (SERUM PHYSIO-LOGIQUE)	EAU STERILE PH 7
<i>Produits de corrosion sous loupe binoculaire</i>						
<i>Lisibilité des résultats</i>	Moyen	Moyen	Moyen	Excellent	Excellent	Mauvais
<i>Vitesse formation PC¹⁸⁶</i>	1h	1h	1h	1h	3h	12h
<i>Repro-ductibilité et stabilité</i>	Moyen (fait par l'élève)	Moyen (fait par l'élève)	Moyen (fait par l'élève)	Moyen (fait par l'élève)	Excellent (monodose, fabrication industrielle)	Bon (fabrication industrielle)
<i>Toxicité</i>	Corrosif et irritant	Corrosif et irritant	Corrosif et irritant	Corrosif et irritant	Non	Non

¹⁸³ HUGHES R, ROWE M, 1991, 2014.

¹⁸⁴ GREENSPAN F. P., 1946, p. 907, (cf. annexe IV.1.)

¹⁸⁵ AL-SHARABI H. A., 2017, p. 23

¹⁸⁶ CP = Produits de corrosion.

Les essais révèlent que les solutions d'acide acétique génèrent peu de produits de corrosion, ceux-ci n'apparaissant que de manière marginale, en périphérie de la zone d'application. Ces solutions doivent être préparées préalablement à chaque test, ce qui réduit leur reproductibilité.

L'acide peracétique, bien qu'extrêmement réactif avec le cuivre, n'est pas disponible dans le commerce en petites quantités et nécessite donc une préparation en laboratoire, ce qui diminue sa reproductibilité.

L'eau stérile, facile à manipuler et faiblement toxique, conduit à la formation de produits de corrosion de teinte brune, dont la couleur est proche de celle du cuivre, ce qui les rend difficilement discernables.

La solution aqueuse de chlorure de sodium à 0,9 % (sérum physiologique) s'avère être la plus performante. Disponible en doses unitaires de 5 ml en pharmacie, elle offre la meilleure reproductibilité des résultats et est donc retenue pour les tests.

III.2.3 Méthodologie des éprouvettes

III.2.3.1 Préparation du métal

Les plaques fournies par COOKSON CLAL sont de 7,5 x 7,5 x 0,7 cm ((cf. annexe IV.3.), présentent un film plastique protecteur sur une ou deux faces (fig.90A). Afin de retirer les résidus laissés par le film et les traces de corrosion, les plaques sont ponçées. Pour cela, elles sont coincées entre deux rails en bois maintenus par des serre-joints (fig.90B) et poncées à la main (fig.90D) à l'aide d'une cale couverte de papier abrasif (fig.90C) dans le même sens, suivant les rails.



A. RETRAIT DU FILM DE PROTECTION, B. MISE SOUS SERRE-JOINT, C. CALE EN BOIS COUVERTE DE PAPIER ABRASIF, D. PONÇAGE LE PLUS DROIT ET REGULIER POSSIBLE.

Ce ponçage permet également de se rapprocher de la surface du cuivre original (fig.91, fig.92) qui a été poncé sur l'entièreté de la face en préparation de la peinture (chap. I. II.3.1.2)

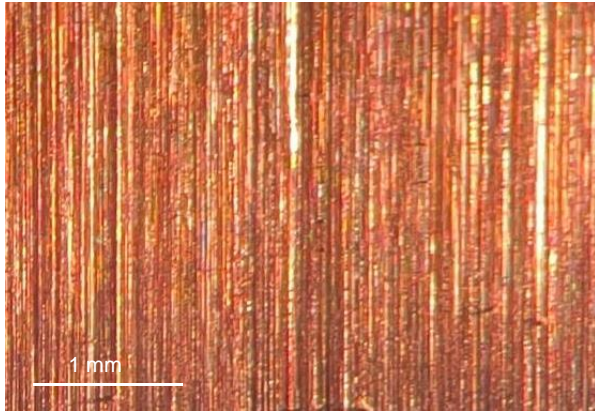


FIGURE 91 PONÇAGE DE PLAQUE NEUVE A LA LOUPE BINOCULAIRE

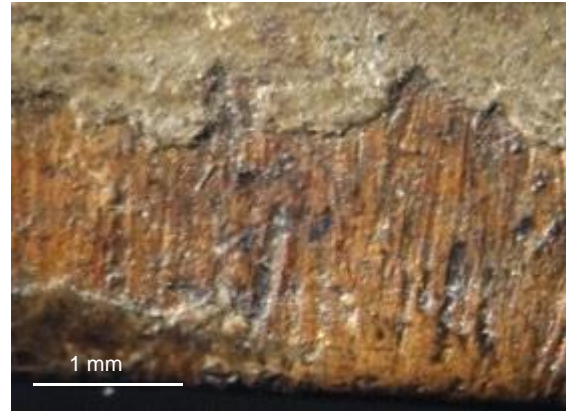


FIGURE 92 PONÇAGE DU BORD BAS DE L'ŒUVRE A LA LOUPE BINOCULAIRE

Les plaques sont ensuite nettoyées à l'acétone pour retirer les résidus de ponçage.

III.2.3.2 Choix du mode d'application des résines

Les couches de protection sont généralement appliquées à l'aide d'un pinceau ou par pulvérisation.

Dans l'objectif de limiter l'application uniquement aux zones présentant des lacunes, l'utilisation du pinceau est privilégiée pour cette opération. Les zones d'application des résines sont délimitées par un rectangle de 5 × 1,5 cm, gravé à l'aide d'une pointe en acier et d'une règle métallique maintenue en place à l'aide d'un serre-joint (fig.93A, fig.93B). Cette méthode permet d'exploiter la tension de surface pour déposer une quantité uniforme de résine en solution sur une surface identique. Lors des prétests pour trouver une méthode d'application la plus régulière possible, des tests avec des applicateurs de films ont été effectués. La fluidité trop importante de certaines solutions ne nous a pas permis de retenir ce mode d'application. Le xylène, en raison de son temps d'évaporation relativement court, ne permet pas une application prolongée. Ainsi, une goutte de 1 mL est déposée au centre du rectangle gravé à l'aide d'une seringue à insuline, puis répartie à l'aide d'un pinceau rectangulaire en silicone, ce dernier étant choisi pour éviter toute absorption du produit et conserver le même volume de résine pour la même surface couverte (fig.93C).

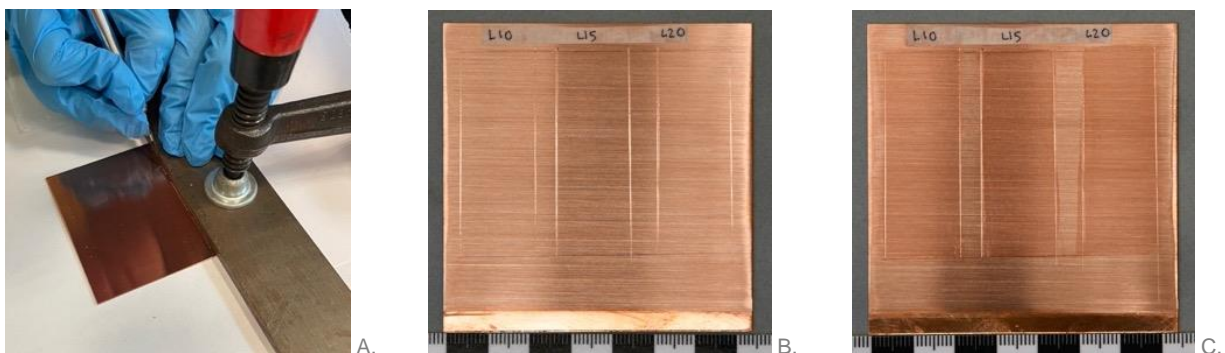


FIGURE 93 MISE EN ŒUVRE DES SUPPORTS : A. GRAVURE DES ZONES DE TEST, B. PLAQUE DE TEST AVANT RESINE, C. PLAQUE DE TEST APRES RESINE

III.2.3.3 Application de la solution de corrosion

L'application des couches de résine ne garantit pas une homogénéité parfaite. Ainsi, cinq tests de corrosion sont effectués pour chaque concentration en résine différente. Une goutte de la solution de corrosion est déposée sur la surface de la résine à intervalles réguliers d'un centimètre (fig.94). De plus, une goutte est appliquée en regard de chaque zone, servant de témoin (fig.95).

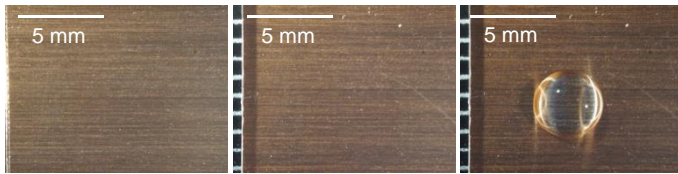


FIGURE 94 LA MEME ZONE DE TEST, AVANT APPLICATION DE RESINE, RESINE APPLIQUEE, SOLUTION DE CORROSION APPLIQUEE (T=0H)

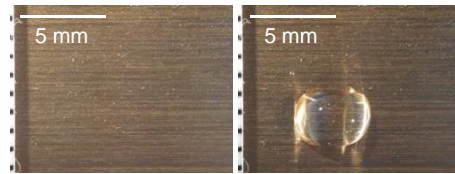


FIGURE 95 LA MEME ZONE TEMOIN, AVANT ET APRES APPLICATION DE LA SOLUTION DE CORROSION (T=0H)

III.3 OBSERVATION DES RESULTATS

III.3.1 Méthode d'observation des résultats

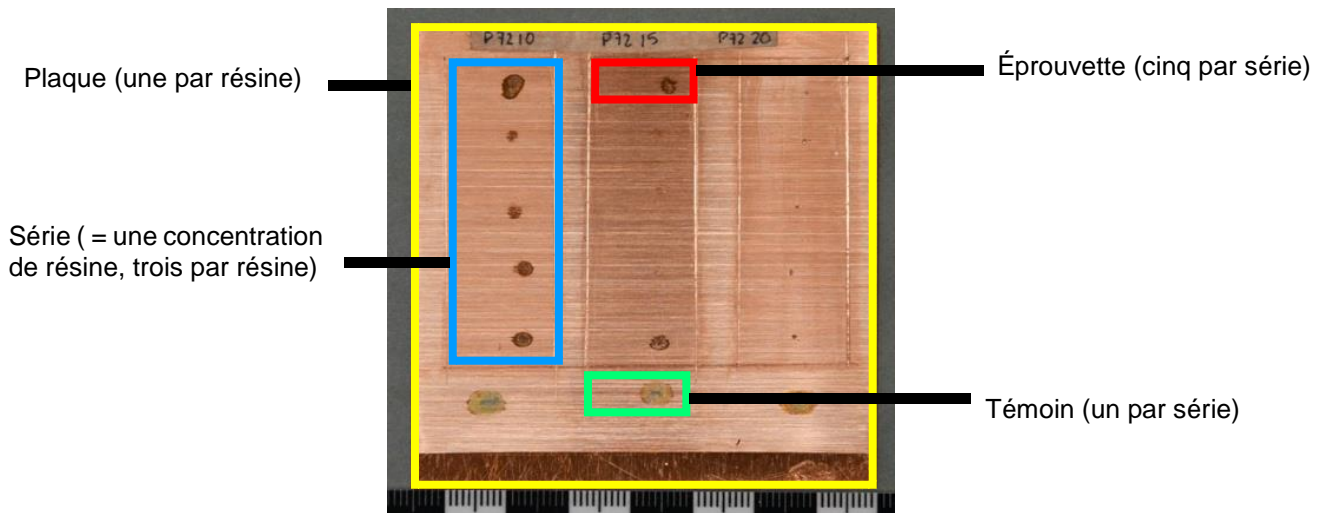


FIGURE 96 SCHEMA EXPLICATIF DES TERMES DE TYPOLOGIE DES EPROUVETTES

Les éprouvettes (fig.96) sont laissées 24h (T=24h), dans l'atelier peinture à 20°C avec une humidité relative de 50% (fig.97) puis observés à nouveau sous loupe binoculaire. Les résultats sont étudiés de manière binaire : présence de produit de corrosion ou non, en faisant abstraction des cristaux de sels présents à la surface des résines (fig.98).



FIGURE 97 MISE EN RESERVE DES EPROUVETTES (T = 0H)















FIGURE 98 EXEMPLE DE CRISTAL DE SEL RESIDUEL APRES SECHAGE DE LA SOLUTION DE CORROSION SUR LA RESINE (T=24H)

III.3.2 Résultats

Les résultats du test de corrosion sont exposés sous forme de tableau (tableau 8), un exemple est mis pour chaque série. Une seule éprouvette présentant des produits de corrosion classe la série entière en « corrosion ». Pour qu'une série soit « saine », il faut qu'aucune éprouvette ne présente de produits de corrosion à T = 24h.

TABLEAU 8 RECAPITULATIF DES RESULTATS DU TEST DE CORROSION AVEC UN EXEMPLE TYPE, LES PHOTOS SONT A LA MEME ECHELLE DE 7 MM X 7 MM

	10%	15%	20%
<i>Paraloïd</i> ™ B72 (fig.)	CORROSION 	CORROSION 	SAIN 
<i>Paraloïd</i> ™ B48N (fig.)	CORROSION 	CORROSION 	SAIN 
<i>Regalrez</i> ™ 1094 (fig.)	CORROSION 	CORROSION 	CORROSION 
<i>Laropal</i> ™ A81 (fig.)	CORROSION 	CORROSION 	CORROSION 

Le Paraloïd™ B72 présente des produits de corrosion sur les cinq tests de la série à 10% ; sur deux des cinq tests de la série à 15% ; sur aucun de la série à 20%. ((cf. annexe IV.2.

Paraloïd™ B48N présente des produits de corrosion sur les cinq tests de la série à 10% ; sur quatre des cinq tests de la série à 15% ; sur aucun de la série à 20% (cf. annexe IV.4).

Regalrez™ 1094 présente des produits de corrosion sur les cinq tests de la série à 10% ; sur les cinq tests de la série à 15% ; sur les cinq de la série à 20% (cf. annexe IV.4).

Laropal™ A81 présente des produits de corrosion sur les cinq tests de la série à 10% ; sur les cinq tests de la série à 15% ; sur les cinq de la série à 20% (cf. annexe IV.4).

D'après les résultats du test de corrosion, les séries ne présentant pas de produits de corrosion sont :

- Le Paraloïd™ B72 à 20%
- Le Paraloïd™ B48N à 20%.

III.3.3 Interprétation des résultats

Pour les résines acryliques thermoplastiques, on observe une amélioration notable de l'imperméabilité à mesure que la concentration augmente. À 20 %, le Paraloïd™ B72 et le Paraloïd™ B48N semble offrir une protection efficace contre la corrosion.

Les capacités hydrophobes des résines dépendent du poids moléculaire des résines et de leur concentration. En effet, le Regalrez™ 1094 et le Laropal™ A81 présentent un poids moléculaire beaucoup plus faible que les acryliques. Elles sont désignées comme « low-molecular-weight resins¹⁸⁷ » par René de la Rie¹⁸⁸(tableau 9).

TABLEAU 9 COMPARAISON DU POIDS MOLECULAIRE DES RESINES UTILISEES POUR LE TEST DE CORROSION

Résine	Poids moléculaire moyen ¹⁸⁹ (g/mol)
Paraloïd™ B48N	Env. 120 000 – 135 000
Paraloïd™ B72	Env. 70 000 – 100 000
Laropal™ A81	Env. 1 100 – 1 200
Regalrez™ 1094	Env. 1 000

Les films formés par les résines LMW sont alors moins hydrophobes et moins homogènes. Ils ne permettent pas d'éviter l'infiltration de l'eau et de ses polluants, donc l'apparition du phénomène de corrosion.

¹⁸⁷ « low-molecular-weight resins » ou « LMW » en anglais est traduit par « résines à faible poids moléculaire »

¹⁸⁸ RIE R. (de la), 1993

¹⁸⁹ Annexes fiches techniques (p.)

IV TEST DE MOUILLAGE

IV.1 INTRODUCTION

IV.1.1 But du test

Une fois les résines et les concentrations efficaces déterminées, il est pertinent de se pencher sur la question de la compatibilité entre le mastic et la résine. Le phénomène de mouillage est la « propriété de l'interface d'un liquide [...] avec un solide »¹⁹⁰, il est défini par la loi de Young-Dupré :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

- θ = angle de contact du liquide sur le solide,
- γ_{SV} = tension de surface solide-vapeur,
- γ_{SL} = tension de surface solide-liquide,
- γ_{LV} = tension de surface liquide-vapeur.

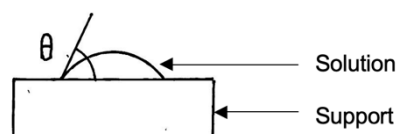


FIGURE 99 SCHEMA DE L'ANGLE DE CONTACT θ

On parle d'angle de contact statique (fig.99): la mesure de l'angle θ qui exprime l'affinité entre la tension de surface d'une solution et d'un support.

Un « bon » mouillage, autrement dit un angle d'incidence le plus grand possible ou à l'opposé, un angle contact le plus petit possible, est un aspect fondamental pour permettre un collage durable selon Jane L. Down¹⁹¹. Si l'angle de contact est trop grand, il y a un risque de perte d'adhérence entre la résine et le matériau appliqué au-dessus (fig.100).

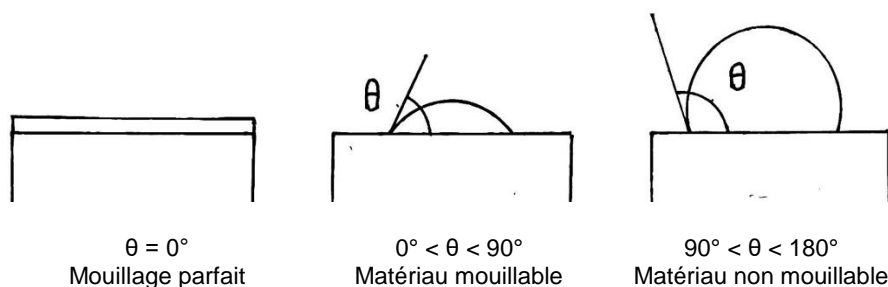


FIGURE 100 SCHEMA REPRESENTATIF DE L'ANGLE DE CONTACT ENTRE DIFFERENTES GOUTTES D'EAU SUR UN SOLIDE D'APRES LA LOI DE YOUNG-DUPRE / © MORINEAU Y., MORMINA A., REVALOR L., [HTTPS://HYDROPHOBIE.WORDPRESS.COM/2-SES-PRINCIPES/](https://HYDROPHOBIE.WORDPRESS.COM/2-SES-PRINCIPES/)

En effet, certains liquides « nappent » plus une résine que d'autre. Un meilleur « nappage » ou « mouillage » permet d'appliquer un liquide sur une surface sans que celui-ci « perle », il est intéressant

¹⁹⁰ BERGEON LANGLE S., CURIE P., 2009, vol. 2, p. 979 | DOWN J. L., 2015, p. 13

¹⁹¹ DOWN J. L., 2015, p. 13

qu'un mastic (semi-liquide) nappe le mieux possible une résine pour permettre une application facile et agréable¹⁹².

Nous effectuons alors un test de mouillage, pour **comparer** laquelle des résines pourra le mieux accueillir un mastic à l'eau.

IV.1.2 Principe du test

Le test de mouillage, repose sur l'application, sous forme de goutte, de solution sur surface. Cette méthode permet d'observer le comportement d'étalement des produits et, par conséquent, d'évaluer leur capacité de mouillage de la surface¹⁹³. L'angle de contact observé est directement lié à la viscosité de la solution appliquée et à la porosité de la surface. Dans ce cas, il sera question de tester la mouillabilité de la même solution aqueuse selon la résine sur laquelle elle est appliquée.

IV.2 CHOIX DES MATERIAUX

IV.2.1 Sélection du support

Le support de l'œuvre est poncé sur toute sa surface, y compris dans l'intérieur des lacunes. Avec la même méthode que celle exposée au chap. III. II.2.1.1., le test de tension de surface est effectué sur une plaque de cuivre de COOKSON CLAL poncée au papier abrasif P400 dans le but de s'approcher de la surface du cuivre original.

IV.2.2 Sélection des résines à tester

Seul les couches d'isolation ne présentant pas de produits de corrosion au test précédent seront testés afin de permettre une comparaison entre-elles. Selon les résultats exposés au chap. III. III.3., les séries d'éprouvettes de Paraloid™ B48N à 20% et Paraloid™ B72 à 20% sont sélectionnées pour le test de mouillabilité.

¹⁹² DOWN J. L., 2015, p. 13

¹⁹³ SCHROTER J. 2009, annexe n°15.

IV.3 METHODOLOGIE DES EPROUVETTES

IV.3.1 Fabrication des éprouvettes

Une fois le ponçage effectué, les zones d'applications sont délimitées comme pour le test de corrosion, en les gravant à la pointe métallique sur 5 x 1,5 cm, ou est déposé une goutte de résine de 1 mL étalée au pinceau en silicone.

IV.3.2 Application des gouttes

La solution aqueuse appliquée est la solution de chlorure de sodium (sérum physiologique), utilisée ici pour sa qualité stable, bon marché et son conditionnement en monodose de 5 mL assurant que la solution n'est pas polluée à force de manipulation. Ceci permet d'assurer une grande reproductibilité de l'expérience, tout en utilisant une solution aqueuse chargée en sels minéraux, similaire à l'eau contenue dans un mastic aqueux¹⁹⁴. Sur chaque zone de test, des gouttes de 0,5 mL sont appliquées à la seringue à insuline, espacées de 2 mm environ. La taille de la zone de test nous permet d'appliquer 9 gouttes dessus, donc d'effectuer 9 mesures (fig.101).

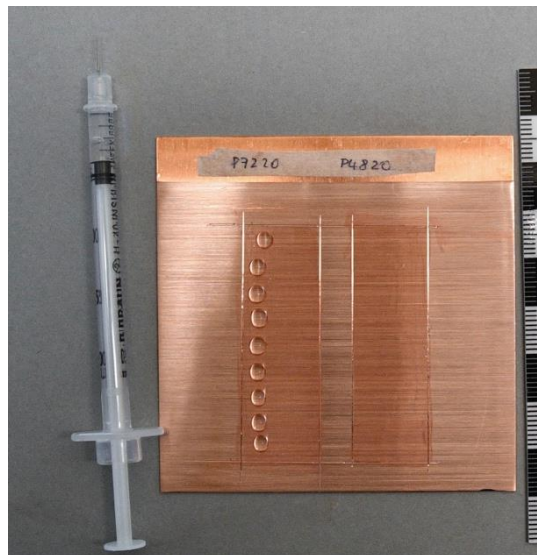


FIGURE 101 PLAQUE DE TEST DE MOUILLAGE UNE FOIS LES GOUTTES APPLIQUEES

¹⁹⁴ Cf. composition du mastic « traditionnel » dans État de l'art (chap. III. 1.2.1.1.) | AUCLAIR I., 2001, p. 129.

IV.4 OBSERVATION DES RESULTATS

IV.4.1 Méthode d'observation des résultats

Afin de déterminer l'isolation avec la meilleure capacité de mouillage, nous calculons l'étalement des gouttes de solution aqueuse sur la surface. Le but est de tirer une comparaison entre les deux résines. Chaque goutte est prise en photo sur le plan horizontal (fig.102), dans le même axe, avec une caméra orientée parallèlement à la surface de contact (fig.103).

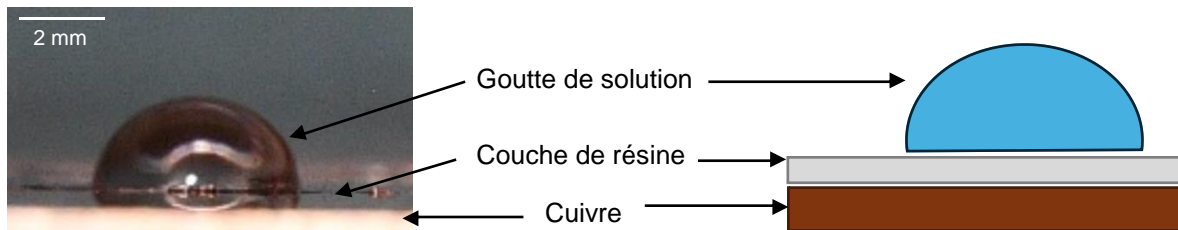


FIGURE 102 SCHEMA DE LA MISE EN ŒUVRE DE L'EVALUATION DU TEST DE MOUILLAGE

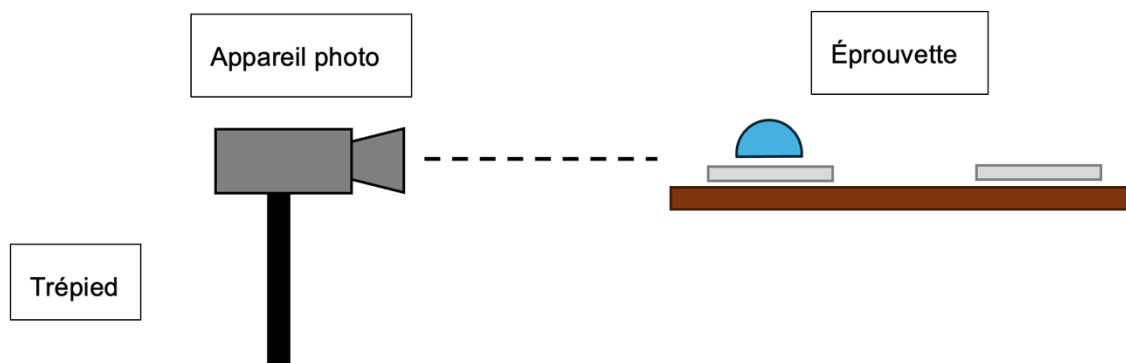


FIGURE 103 SCHEMA DU DISPOSITIF DE PRISE DE VUE POUR LE TEST DE MOUILLABILITE

Ainsi, il est possible de mesurer l'angle formé entre la goutte et la surface de contact sur la photographie. Plus l'angle est grand, plus la goutte est étalée, plus la mouillabilité de la résine est grande. La mesure est effectuée sur le logiciel ImageJ®.



Les résultats des essais de nettoyage sont présentés sous forme de diagrammes « boîtes à moustaches », permettant une représentation synthétique de la distribution des données. Ce type de visualisation est particulièrement adapté aux ensembles hétérogènes¹⁹⁵, comme ceux des calculs d'angle étudiés ici. Chaque boîte indique la médiane, les premiers et troisièmes quartiles, divisant les données en quatre groupes d'effectifs égaux (fig.104). L'étendue de la boîte reflète la dispersion : plus elle est grande, plus la variabilité des mesures est élevée.

En légende, la série effectuée sur du Paraloïd™ B72 à 20% est titrée **PB72**, celle effectuée sur du Paraloïd™ B48N à 20% est titrée **PB48N**.

FIGURE 104 COMPOSITION D'UN DIAGRAMME DIT « BOITE A MOUSTACHE » © GAËTAN GUILLOD

IV.4.2 Résultats

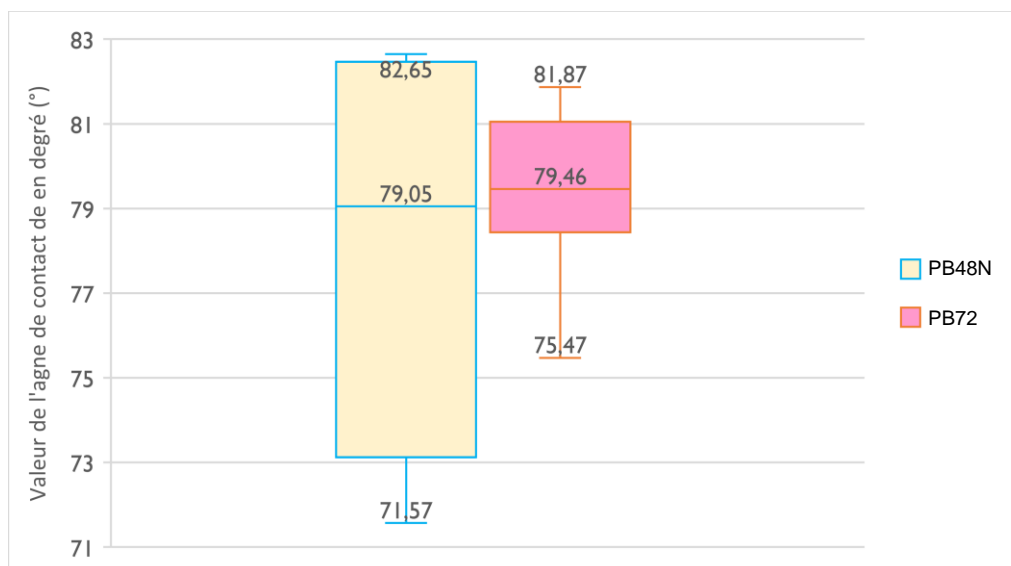


FIGURE 105 GRAPHIQUE REPRESENTANT LES RESULTATS DU TEST DE MOUILLAGE AVEC LES VALEURS MAXIMALES, MINIMALES ET LA MEDIANE DES ANGLES INDIQUEES POUR CHAQUE SERIE.

Pour la série PB48N, l'angle de contact médian observé est de 79,05°, avec une valeur minimale de 71,57° et une valeur maximale de 82,65°.

La série PB72 présente un angle de contact médian à 79,46°, avec une valeur minimale de 75,47° et une valeur maximale de 81,87°.

Les plages de mesure des angles **se chevauchent** et les valeurs des médianes sont très proches.

¹⁹⁵ LE GUEN M., 2002, p. 5 – 6

IV.4.3 Interprétation des résultats

Sur la base des valeurs médianes proches et du chevauchement important des plages de variation, on peut conclure que les deux séries de mesures ne présentent pas de différence significative apparente.

Le Paraloïd™ B72 à 20% et le Paraloïd™ B48N à 20% sont deux options à compétences égales à considérer pour l'application d'un mastic aqueux par-dessus¹⁹⁶.

La faible différence entre les valeurs moyennes indique une cohérence des propriétés de mouillage entre les deux lots, tandis que la variabilité observée dans la série PB48N pourrait faire l'objet d'une analyse complémentaire pour identifier les causes potentielles (rugosité locale, contamination, etc.), par exemple, multiplier les mesures afin d'avoir une plus grande population d'échantillons et ainsi une idée plus certaine des tendances de chaque résine.

V BILAN ET OUVERTURE

V.1 RESUME DE L'ETUDE ET MISE EN ŒUVRE PRATIQUE

Pour résumer, dans le cadre de la réintégration du volume d'une couche picturale sur cuivre, il est possible d'utiliser un mastic aqueux dit « traditionnel ». Pour cela, le test de corrosion et le test de mouillabilité révèle que le Paraloïd™ B72 à 20% (pondéral) et le Paraloïd™ B48N à 20% (pondéral) appliqués uniformément isolent le support, empêchent la formation de produit de corrosion et performent similairement pour accueillir le mastic. A l'inverse, les résines à faible poids moléculaire aux mêmes concentrations, le Laropal™ A81 et le Regalrez™ 1094, ne permettent pas de former un film suffisamment hydrophobe pour empêcher le contact entre le cuivre et les matériaux aqueux.

Le mastic à la colle présente plusieurs avantages pratiques : il est facile à appliquer, permet un bon ragréage des lacunes, et peut être coloré à l'aquarelle, ce qui en facilite l'intégration chromatique en deux étapes. Cependant, l'épaisseur de la couche d'isolation utilisée comme isolant peut poser un inconvénient. Lors que le mastic est sec, les bords de la lacune sont nettoyés au coton et au solvant pour retirer le surplus de couche d'isolation. Il est alors possible que le mastic nécessite une reprise de son niveau, sans apport d'eau, à l'aide d'un scalpel par exemple.

La cire-résine, quant à elle, bien qu'elle demande un apport de chaleur, s'avère avoir une mise en œuvre plus rapide et pertinente dans certains cas. En effet, si la couche picturale n'est pas trop texturée, son

¹⁹⁶ DOWN J. L., 2015, p.12.

application est plus aisée et son retrait souvent plus propre, ce qui en fait une solution intéressante à envisager.

Le développement de plusieurs méthodes et techniques de comblement de lacunes permet de laisser le choix aux restaurateurs ou restauratrices de la mise en œuvre. En effet, ce choix dépend de la sensibilité des surfaces traitées, de l'appréciation individuelle des professionnels pour une technique et de la disponibilité des matériaux.

V.2 LIMITES ET DISCUSSIONS

La mise en place du test avait pour objectif d'appliquer un film aussi homogène que possible. Cependant, les conditions idéales auraient consisté à évaluer les capacités de protection du film en mesurant directement son épaisseur à l'aide d'un appareil de mesure de l'épaisseur de revêtement, tel que l'Elcometer® 345¹⁹⁷. Toutefois, en raison du temps imparti pour le PTS et la rédaction du mémoire, ces mesures complémentaires n'ont pas pu être intégrées à l'étude.

Dans le cadre de futures recherches, il pourrait être pertinent d'ajouter dans les tests l'ajout d'un inhibiteur de corrosion, comme le benzotriazole (BTA) élément constitutif de l'Incralac™, par exemple, jusqu'aujourd'hui très peu connu dans la restauration de peinture de chevalet.

« Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration". »¹⁹⁸

Celui-ci permettrait l'utilisation de couches d'isolations moins épaisses, appliquée en solution peu concentrée. Cela rendrait la mise en œuvre du mastic plus facile et retirerait la majorité des limites de la technique de masticage à l'eau d'une peinture sur cuivre.

Certains adhésifs n'ont pas été testés, mais auraient pu faire l'objet d'une étude similaire, comme les gammes Lascaux ou l'acrylique Acrysol™ WS-24 qui se sont avérés particulièrement intéressants dans les études de protection de l'argent¹⁹⁹.

¹⁹⁷ GRABOW N., GRISSOM C. A., SMITH RILEY C., et al., 2013.

¹⁹⁸ AL-SHARABI H. A. D., 2017, p. 12, Définition de la National Association of Corrosion Engineers (NACE).

¹⁹⁹ GRABOW N., GRISSOM C. A., SMITH RILEY C., et al., 2013 | DOWN J. L., 2015, p. 104.

CHAPITRE IV :

TRAITEMENT DE CONSERVATION — RESTAURATION



I INTERVENTIONS DE RETRAIT DES ANCIENNES RESTAURATIONS ET DE STABILISATION

I.1 DEPOUSSIERAGE ET DECRASSAGE DU REVERS




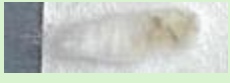

I.1.1 Objectif de l'intervention

Le dépolissage a pour but de retirer la poussière mobile et le dépolissage de retirer l'accumulation de crasse. En effet, ces éléments peuvent former des zones hydrophiles ou hydrophobes préférentielles et empêchent la suite des traitements.

I.1.2 Tests préalables

Afin d'éviter la reprise de corrosion du métal, nous limitons au maximum l'apport d'eau durant les traitements (cf. chap. II. 1.1.2.1.). De plus, une mesure de pH ou de conductivité nécessite un contact prolongé d'un gel aqueux avec l'œuvre, nous n'effectuons pas ces interventions. Nous nous basons sur des méthodes de dépolissage utilisées par Julie Sutter et Julie Schrötter²⁰⁰ (tableau 10).

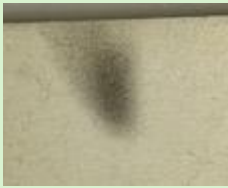









TABLEAU 10 RECAPITULATIF DES TESTS EFFECTUES SUR LA CRASSE DU REVERS

Méthode de dépolissage	Solvant		Rinçage	Observations	Photo lumière directe
Solvants	Éthanol		/	Peu efficace	
	Cyclohexane			Peu efficace	
	Ligroïne			Efficace	
	Isooctane			Efficace	
Émulsion grasse (tensio-actif Tween©20, 4mL)	Ligroïne 90mL	Eau déminéralisée pH 6,8 10mL	Ligroïne	Efficace	

²⁰⁰ SUTTER J., 2013, p. 155 – 157 | SCHROTTER J., 2009, p. 91.

Un dégrasage à l'isooctane permet une action de dégrasage satisfaisante sans introduire d'eau, cette mise en œuvre est sélectionnée pour le dégrasage du revers.

TABLEAU 11 RECAPITULATIF DES TESTS DE DEGRASSAGE SUR LA FACE

Méthode de dégrasage	Solvant		Rinçage	Observations	Photo lumière directe	Photo UV
Éponge	/		/	Un peu efficace		
Solvants apolaires	Cyclohexane		/	Efficace, agit également sur la couche de vernis		
	Ligroïne		/	Très efficace, agit également sur la couche de vernis		
	Isooctane		/	Efficace, agit également sur la couche de vernis		
Émulsion grasse (tensio-actif Tween©20, 4mL)	Ligroïne 90mL	Eau déminéralisée pH 6,8 10mL	Ligroïne	Efficace, agit également sur la couche de vernis, nécessite un apport d'eau et un rinçage ce qui multiplie le temps d'application		

Il semble que le vernis est pulvérulent et que toute utilisation de solvant le retire. Afin de séparer nos actions, nous choisissons la méthode qui a le moins d'action sur le vernis (tableau 11). Nous procédons à un nettoyage à sec à l'aide d'une éponge PU.

I.1.3 Mise en œuvre

La poussière mobile est éliminée par action mécanique avec un pinceau plat en soie de porc souple suivi d'une micro-aspiration.

Les dégraisages sont effectués à sec à la face (fig.106A) et au coton imbibé d'isooctane au revers (fig.106B)



FIGURE 106 ŒUVRE DE FACE (A.) ET DE REVERS(B.) EN COURS D'INTERVENTION DE DEGRASSAGE DU COTE GAUCHE

Le revers est ensuite nettoyé à l'éthanol afin de retirer les dépôts exogènes sur le cuivre (fig.107).

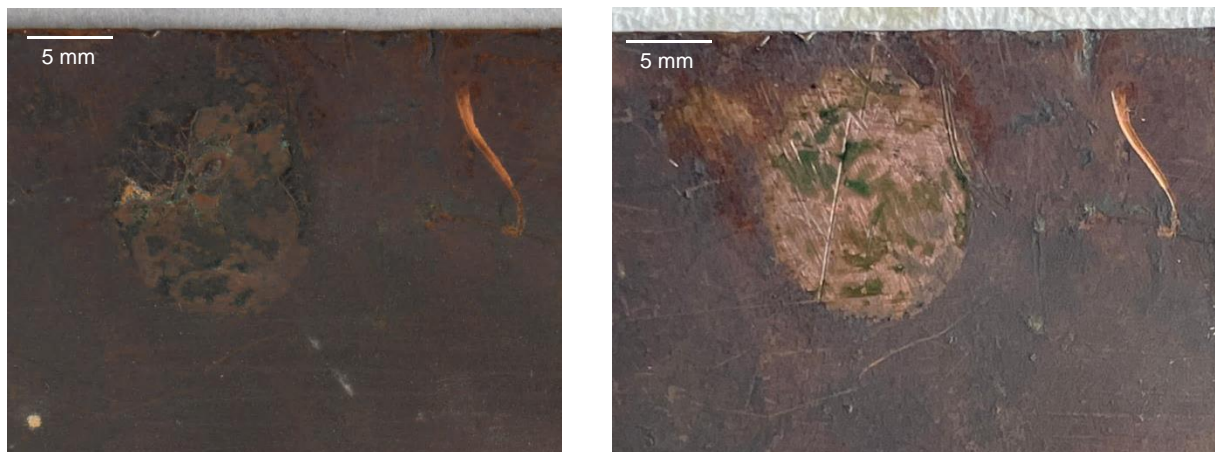


FIGURE 107 DETAIL DU DEPOT RETIRE AU REVERS (AVANT GAUCHE, APRES DROITE)

TEMPS D'INTERVENTION ESTIME 6 H

TEMPS D'INTERVENTION REEL 6 H

I.2 RETRAIT DU PREMIER VERNIS

I.2.1 Objectif de l'intervention

L'intervention envisagée vise à éliminer le vernis visible présent sur la face. Comme démontré au chapitre II, il n'est pas original, modifie et gêne la vue de la couche picturale. Ce vernis, appliqué de manière irrégulière, recouvre une couche de crasse elle-même déposée sur un vernis plus ancien, ainsi que des produits de corrosion verts sous les anciennes réintégrations. Le retrait d'un ancien vernis peut être considéré non pas comme de la conservation curative mais comme de la restauration, or dans le cas de cet objet, accéder au creux des lacunes est un enjeu majeur pour la stabilisation du support en métal. Nous proposons de le retirer afin de mieux apprécier l'état de l'œuvre et permettre les interventions suivantes.

I.2.2 Tests préalables

D'après les analyses effectuées par le laboratoire de l'Inp (cf. annexe II.2, cf. chap. I. II.3.4.), le vernis est composé de résine de pin, d'huile et de protéines. Afin d'évaluer la sensibilité du vernis et des couches colorées aux solvants, ainsi que de déterminer la polarité optimale des mélanges, le diagramme de solubilité de Teas a été utilisé, en complément des méthodes de tests de solubilité développées par Paolo Cremonesi²⁰¹. Sur cette figure, les aires de solubilité des composants cités ci-dessus du vernis sont représentées et superposées (fig.108).

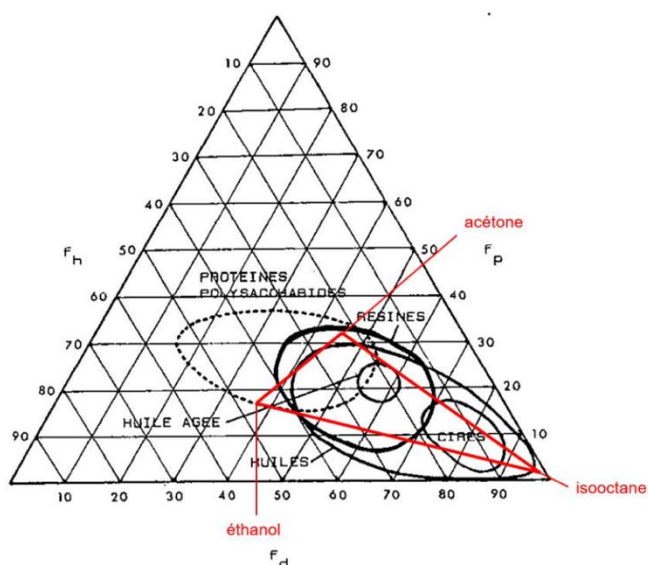


FIGURE 108 DIAGRAMME DE TEAS D'APRES MASSCHELEIN – KLEINER²⁰², AVEC LES POINTS LES SOLVANTS UTILISES DANS LES TESTS DE CREMONESIE

Des mélanges de solvants à polarité croissante, à base d'isooctane, d'acétone et d'éthanol, ont été appliqués à l'aide d'un bâtonnet garni de coton sur une zone de plages colorées blanches (fig.109), au blanc de plomb comme déterminé dans l'étude technique (chap. I. II.3.2.2.). Ce pigment siccatif²⁰³ mêlé à un liant oléagineux forme un film très peu poreux, ainsi peu sensible aux solvants polaires.

²⁰¹ CREMONESI P., SIGNORINI E., 2012, p. 82 – 85.

²⁰² MASSCHELEIN – KLEINER L., 1994, p. 46

²⁰³ Siccatif : caractère catalysant d'un élément pour la polymérisation d'un liant.

Les tests sont effectués avec trois solvants polaires différents et un solvant apolaire ²⁰⁴. Sur les figures et tableau, les mélanges sont désignés II, IA et IE (fig.109, tableau 12) suivi d'un chiffre, représentant la proportion sur dix du solvant polaire : par exemple IA2 correspond à un mélange volumique de huit parts d'isooctane pour deux parts d'acétone. En raison de la petite taille de la zone de test et de l'épaisseur du vernis, les tests sont effectués en augmentant la proportion de solvant polaire de deux parts à chaque coton, comme indiqué dans les figures suivantes.

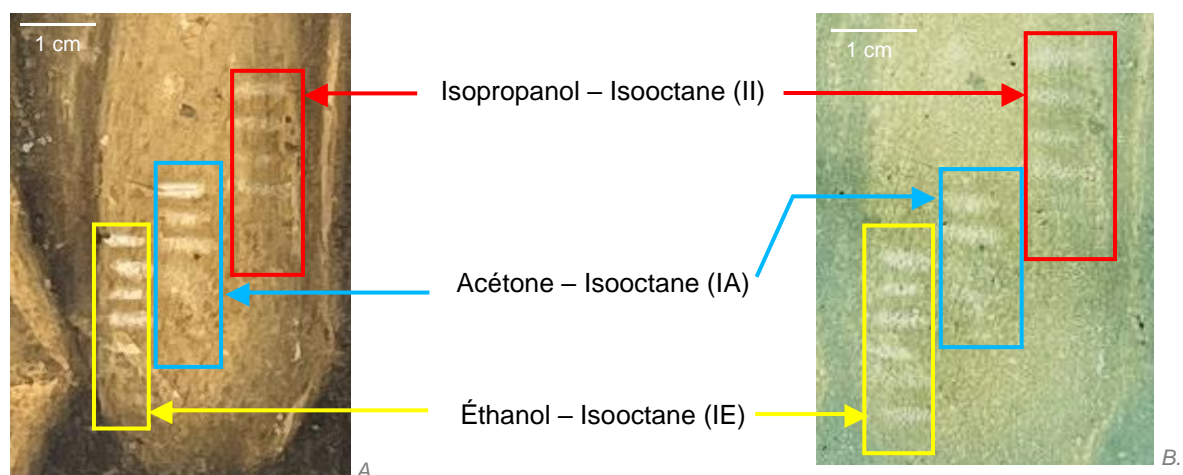


FIGURE 109 TESTS DE RETRAIT DU VERNIS A. SOUS LUMIERE VISIBLE, B. SOUS UV

Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau suivant (tableau 12).

TABLEAU 12 RECAPITULATIF DES TESTS EFFECTUES SUR LE VERNIS DE LA FACE

Isopropanol – Isooctane (II)			Acétone – Isooctane (IA)			Éthanol – Isooctane (IE)		
II1 à II5	Très peu efficace		IA1 à IA5	Très peu efficace		IE1 à IE3	Très peu efficace	
II7	Peu efficace		IA7	Peu efficace		IE7	Peu efficace	
II9	Peu efficace		IA9	Efficace mais action lente		IE9	Efficace mais action lente	
I	Peu efficace		A	Efficace mais évaporation trop rapide		E	Efficace	

²⁰⁴ Paolo Cremonesi utilise de la ligroïne, nous le substituerons ici de l'isooctane qui est légèrement moins toxique, mais présente les mêmes propriétés.

L'éthanol pur semble apporter les meilleurs résultats. Il est efficace et rapide, aucune plage colorée originale n'y est sensible.

Nous effectuons une fenêtre de retrait du premier vernis dans une zone comprenant plusieurs plages colorées afin d'offrir une visibilité sur l'état sous-jacent de la couche picturale (fig.110).

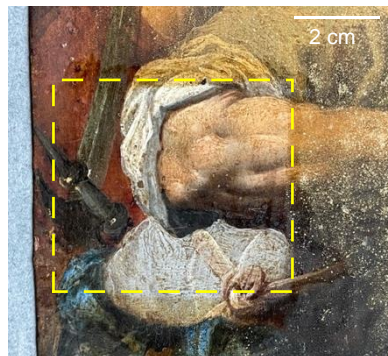


FIGURE 110 FENETRE DE RETRAIT DU VERNIS DANS LE COUDE DE L'ARCHER

I.2.3 Mise en œuvre du retrait de vernis

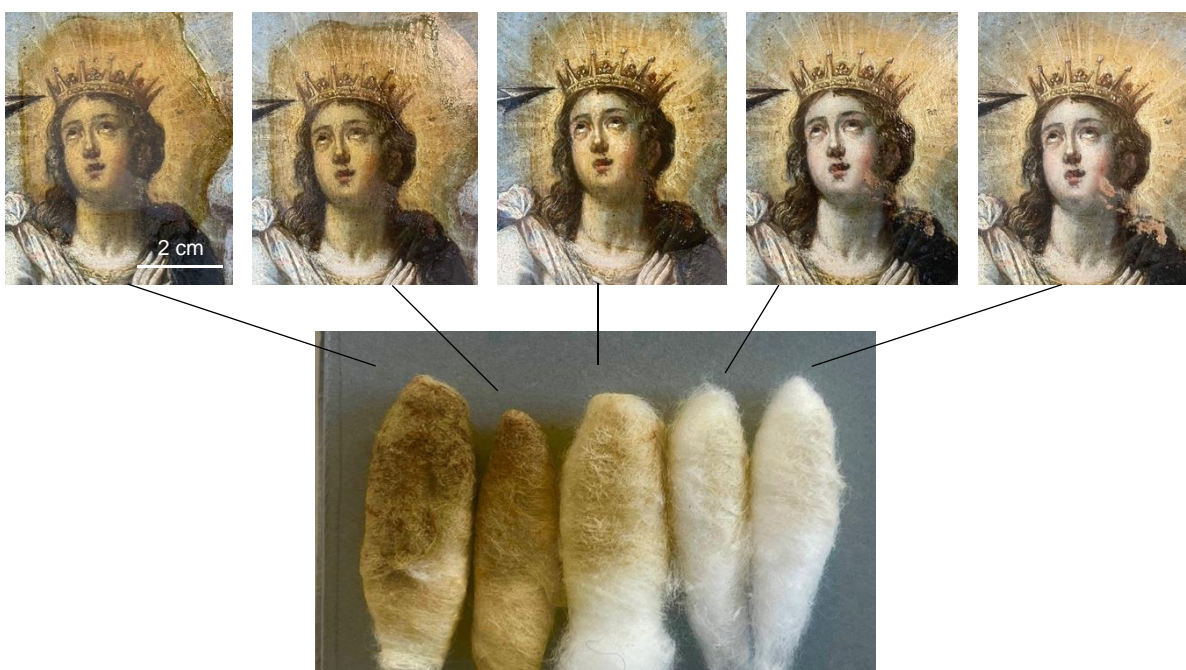


FIGURE 111 INTERVENTION DE RETRAIT DU VERNIS SUR UNE ZONE 5 CM X 5 CM, CHAQUE PASSAGE DE COTON EST PHOTOGRAPHIE, ICI 5 COTONS SERONT NECESSAIRES.



FIGURE 112 RETRAIT DU PREMIER VERNIS, A. SOUS LOUPE BINOCULAIRE, B. SOUS LUMIERE UV (LE VERNIS FLUORESCENCE ICI CYAN)



FIGURE 113 PHOTO EN COURS D'INTERVENTION, VERNIS PRESENT (COTE DEXTRE), SANS VERNIS (SENESTRE)

TEMPS D'INTERVENTION ESTIME 12 H

TEMPS D'INTERVENTION REEL 12 H

I.3 RETRAIT DES ANCIENNES REINTEGRATIONS ET DES RESIDUS DE VERNIS

I.3.1 Objectif de l'intervention

Après le retrait du vernis, nous observons des résidus bruns d'ancien vernis, principalement dans les creux des empâtements, et des traces d'anciennes réintégrations insolubles à l'éthanol. L'intervention a pour but de retirer ces éléments déterminés dans les études préalables comme postérieurs afin de dégager la couche picturale originale au maximum et d'accéder au creux des lacunes recouvertes de matériaux de réintégration. Cette intervention fait partie du travail de restauration et non de la conservation préventive, cependant elle intervient avant le retrait de produits de corrosions compromettant l'adhérence de la couche picturale au support. Dans un souci de clarté, elle est intégrée en amont du traitement des produits de corrosion.

I.3.2 Tests préalables

Les tests de la méthode Cremonesi sont à nouveaux appliqués sur ces éléments exogènes sans résultat concluant. Le support en métal limite l'utilisation de gels qui utilisent de l'eau, des acides ou des bases dans leur mélange, il est de même pour les solvants contenant du soufre comme le DMSO par exemple.



FIGURE 114 TESTS DE SOLUBILITE A L'ALCOOL BENZYLIQUE ET A L'ACETONE EN MELANGE

Nous testons un mélange d'alcool benzylique (10g) et d'acétone (40g) (habituellement utilisé en gel), rincé à l'acétone. La couche semble légèrement sensible (fig.114)²⁰⁵ mais l'efficacité reste limitée. L'action mécanique d'un scalpel, contrôlée à l'aide d'une loupe binoculaire, est la technique permettant les meilleurs résultats.

²⁰⁵ CREMONESI P., SIGNORINI E., 2012, p. 86 | d'après les cours dispensés par Emmanuela Bonaccini en 2^{ème} année de formation.

I.3.3 Mise en œuvre

Les anciennes réintégrations insolubles à l'éthanol et les résidus de vernis sont alors éliminés mécaniquement à l'aide d'un scalpel sous loupe binoculaire pour avoir le plus de précision possible (fig.116, fig. 118).



FIGURE 115 INTERVENTION MECANIQUE (AVANT GAUCHE, APRES DROIT) ANGLE DEXTRE – BAS



FIGURE 116 INTERVENTION SOUS LOUPE BINOCULAIRE



FIGURE 117 INTERVENTION MECANIQUE (AVANT GAUCHE, APRES DROIT) BATEAU SOUS L'ARCHER



FIGURE 118 DETAIL DE L'ACTION MECANIQUE



FIGURE 119 INTERVENTION MECANIQUE (AVANT GAUCHE, APRES DROIT) ANGLE SENESTRE – BAS

TEMPS D'INTERVENTION ESTIME 24 H

TEMPS D'INTERVENTION REEL 24 H

I.4 RETRAIT DES PRODUITS DE CORROSION VERTS

I.4.1 Objectif de l'intervention

Les produits de corrosion verts définis dans le constat d'état sont présents localement sur le support cuivre sur le revers et sur la face dans le creux des lacunes sous d'anciennes réintégrations. Le retrait de ces produits pulvérulents et hygrophiles a pour but de :

- homogénéiser la surface afin de ne pas avoir de zone hygrophile préférentielle²⁰⁶,
- éviter les reprises de corrosion,
- préparer la surface pour la suite des traitements.

I.4.2 Mise en œuvre

Les retraits de produits de corrosion sont effectués avec une action mécanique à l'aide d'un scalpel sous loupe binoculaire afin d'avoir le plus de précision possible (fig. 120).

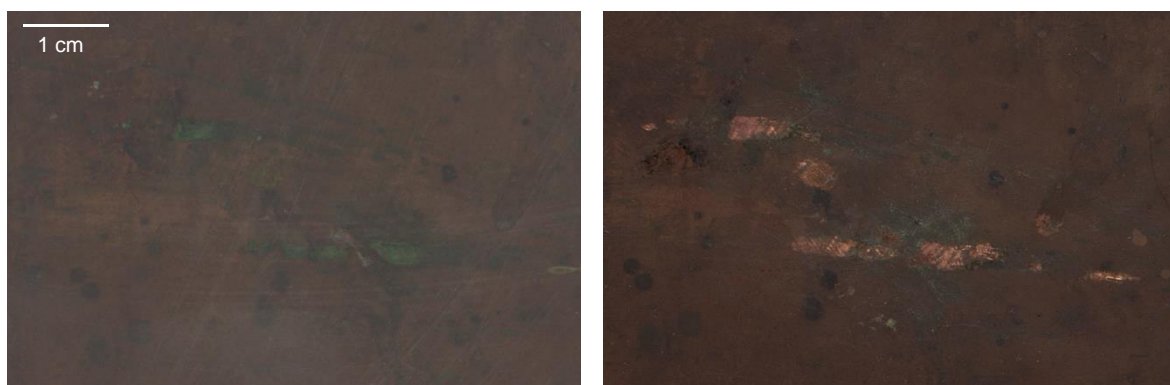


FIGURE 120 DETAIL AVANT (GAUCHE) ET APRES (DROIT) RETRAIT DES PRODUITS DE CORROSION VERTS AU SCALPEL

TEMPS D'INTERVENTION ESTIME 4 H

TEMPS D'INTERVENTION REEL 4 H

²⁰⁶ SCHROTER J., 2008, p. 125.

II INTERVENTIONS RESTAURATION

DE

II.1 REINTEGRATION DU VOLUME

II.1.1 Objectif de l'intervention

Le masticage est la première étape de la réintégration de la couche picturale visant à restituer son volume et sa texture²⁰⁷. Le chapitre III aborde spécifiquement la problématique du mastic utilisé sur un support en cuivre. À la lumière de l'état de l'art et des résultats obtenus dans le cadre de cette étude, deux techniques se révèlent particulièrement pertinentes :

- un mastic à base de cire-résine synthétique composé de 8 parts pondérales de Techniwax 9426 cire microcristalline, de 2 parts pondérales de Regalrez™1094 ou de Regalrez™1126 et de 5 parts pondérales de pigment sec.²⁰⁸
- un mastic aqueux sur une peinture sur cuivre avec une couche intermédiaire en Paraloïd™ B48N ou Paraloïd™ B72 dans une proportion de 1 part pondérale dans 4 parts pondérales de solvant.

Le choix final s'est orienté vers l'utilisation du mastic aqueux. Cette décision repose sur la plus grande familiarité de l'élève avec cette méthode, ainsi que sur sa maîtrise technique éprouvée, acquise au cours de précédentes interventions. Cette expertise préalable garantit une meilleure précision d'application et une intégration visuelle plus satisfaisante dans ce contexte spécifique.

II.1.2 Mise en œuvre



FIGURE 121 POSE DE LA COUCHE INTERMEDIAIRE

Nous appliquons une couche intermédiaire composée de 10 gr de Paraloïd™ B72 dans 40 gr d'acétone au pinceau sous une hotte aspirante (fig.121) Nous utilisons un « mastic traditionnel », ou mastic au carbonate de calcium et a la colle protéinique, qui est fabriqué en atelier. Cela permet, à différence de ceux prêts à l'emploi dans le commerce, d'adapter sa texture afin d'avoir la mise en œuvre la plus agréable possible. Il est composé de 9 gr de colle de peau de lapin du fournisseur Kremer Pigmente dissout dans 91 gr d'eau. Du carbonate de calcium du fournisseur CTS est

²⁰⁷ FUSTER LÒPEZ L., 2006, p. 76 – 77.

²⁰⁸ CARLYLE L., POMBO CARDOSO I., VEGA D., 2017, p. 195

incorporé jusqu'à l'obtention de la consistance souhaitée.²⁰⁹ Le mastic est appliqué et travaillé sur la couche d'isolation sèche à l'aide de spatules métalliques, pinceaux, scalpels et une lumière rasante (fig. 122). Une fois le mastic sec, le surplus de couche d'isolation débordant sur les bords de lacune est retiré à l'acétone et au coton.

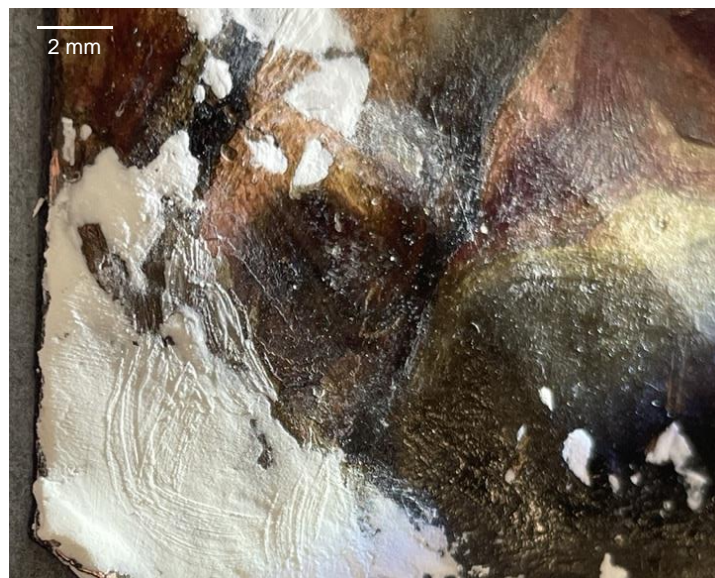


FIGURE 122 EXEMPLE DE TEXTURE D'UN MASTIC EN TRAIN D'ETRE MODELE SOUS LUMIERE RASANTE

TEMPS D'INTERVENTION ESTIME 16 H

TEMPS D'INTERVENTION REEL 32 H

II.2 APPLICATION D'UN VERNIS DE RESTAURATION

II.2.1 Objectif de l'intervention et cahier des charges

Comme évoqué au chapitre II, l'œuvre semble avoir été vernie plusieurs fois depuis sa création. Une fois les anciennes interventions retirées, nous pouvons observer que l'œuvre présente des zones mates et des couleurs sombres moins saturées. L'application d'un vernis a pour but d'homogénéiser la brillance, saturer les couleurs afin de mieux les percevoir lors des interventions de réintégration, ainsi que de saturer les mastics poreux afin que la retouche appliquée par-dessus ne soit pas mate. Pour ceci, nous établissons un cahier des charges d'un vernis satisfaisant en reprenant les indications de Robert L. Feller²¹⁰ :

- transparent et sans couleur,
- réversible dans le temps,

²⁰⁹ AUCLAIR I., 2001, p. 129 | d'après le cours dispensé par Claudia Sindaco sur les mastics en 1^{ère} année de formation.

²¹⁰ FELLER R. L., 1971, p. 152 – 153

- soluble dans un solvant apolaire qui ne risque pas de provoquer de chancis de la couche picturale,
- inerte chimiquement,
- compatibilité chimique et physique avec le cuivre,
- un aspect esthétique « plaisant »²¹¹.

Nous nous aidons des recherches effectuées durant l'étude technico-scientifique dans le choix du vernis.

II.2.2 Choix des résines et tests

II.2.2.1 Recherches bibliographiques

Comme évoqué dans le chapitre III, les résines naturelles, bien que traditionnellement utilisées (dammar, mastic, ...), présentent des limites notables en termes de stabilité chimique, notamment un jaunissement, une acidification et une cassure sous l'effet du temps, de la lumière ou de la chaleur²¹². Nous nous tournons alors vers les résines synthétiques afin de respecter le cahier des charges.

Le Regalrez™ 1094 est mentionné en seul²¹³ ou avec le stabilisateur Tinuvin™ 292²¹⁴ sans préciser les proportions pour le vernissage des peintures du métal dans le colloque de Valence de 2017.

Le Laropal™ A81 n'est pas mentionné en tant que vernis pour les peintures sur métal dans les écrits étudiés mais répond au cahier des charges (cf. chap. III). Il est principalement utilisé pour le vernis et la réintégration picturale de peintures de chevalet²¹⁵.

II.2.2.2 Tests

Quatre tests sont effectués sur l'œuvre (fig.123, fig.124):

- 25 gr de Laropal™A81 dans 75 gr de Shellsol™ A et Shellsol™ D40 (1 : 1) (test titré **LA8125**)
- 20 gr de Laropal™A81 dans 80 gr de Shellsol™ A et Shellsol™ D40 (1 : 1) (**LA8120**)
- 25 gr de Regalrez™1094 dans 75 gr de Shellsol™ D40 (**R109425**)
- 20 gr de Regalrez™1094 dans 80 gr de Shellsol™ D40 (**R109420**)

²¹¹ Le cuivre est un support lisse et, dans notre cas, déformé. Certains vernis peuvent prendre un aspect brillant et refléter les déformations plus que d'autres.

²¹² SCHRÖTER J., 2010, p. 97 | FELLER R. L., STOLOW N., JONES E. H., 1971, p. 12 | HORIE C. V., 1987, p. 146.

²¹³ MURGUI CERVERA A., RODA CIUDAD A., VÁZQUEZ ALBALADEJO C., 2017, p.164

²¹⁴ PETCU F. A., 2017, p.145

²¹⁵ GAMBLIN R., LEONARD M., RIE R. (de la), et al., 2000. | Cf. annexe (fiche du distributeur) | cours dispensé par Claudia Sindaco en 1^{ère} année de formation

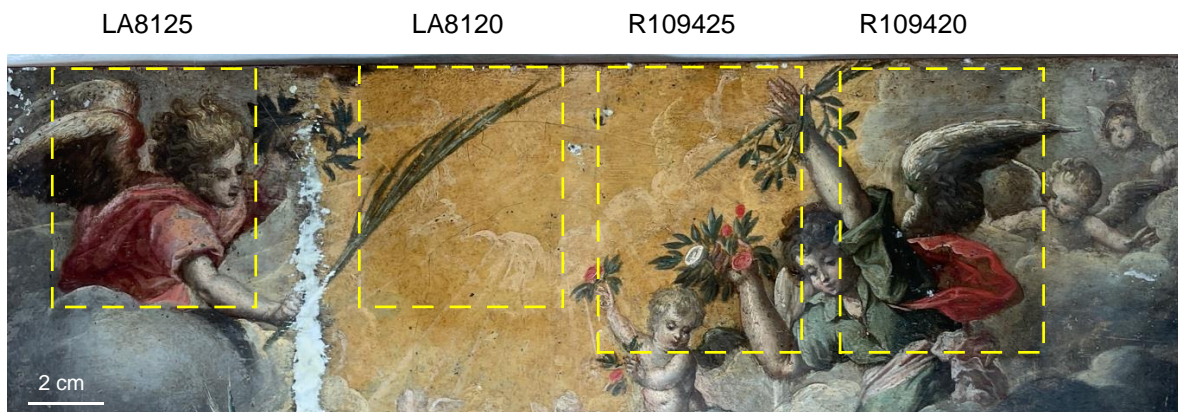


FIGURE 123 TESTS DE VERNIS SOUS LUMIERE DIRECTE

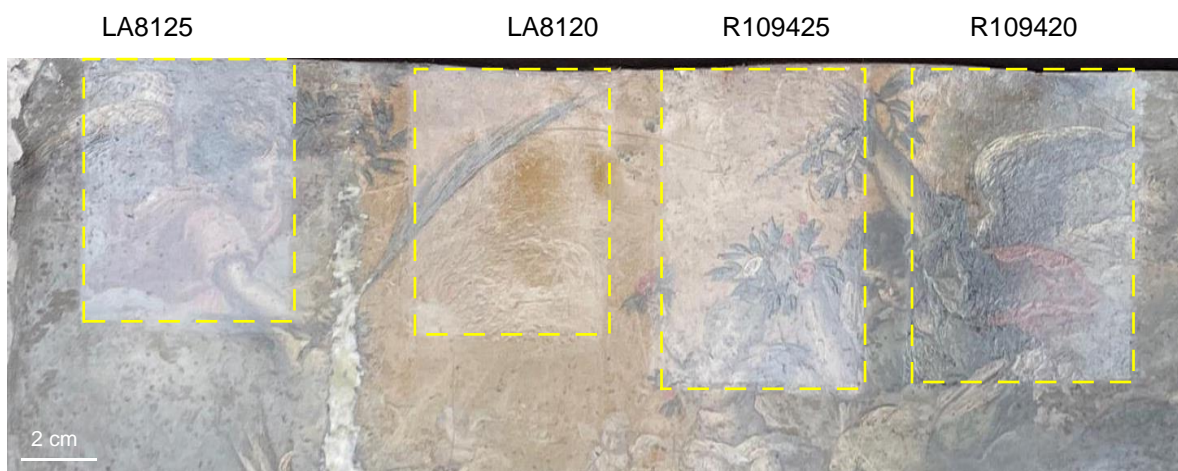


FIGURE 124 TESTS DE VERNIS SOUS LUMIERE SPECULAIRE

Après une évaluation visuelle par les encadrantes du mémoire ainsi que les élèves présentes en atelier (fig.125), le choix se porte sur le test LA8125, soit un vernis composé de 25 gr de Laropal™A81 dans 75 gr de Shellsol™ A et Shellsol™ D40 (1 : 1).



FIGURE 125 DE GAUCHE A DROITE, DIANE FOSSIER, LOU HENSE ET CARLA DI MAURO EVALUANT LES TESTS DE VERNIS

II.2.3 Mise en œuvre



Le vernis est appliqué au spalter (pinceau plat en soie de porc (fig.126)). La présence de composés aromatiques particulièrement toxiques dans le Shellsol™ A recommande d'être sous une sorbonne, avec obligatoirement des gants à solvant en nitrile, une blouse, un demi-masques réutilisables 3M™ 6200 et des filtres 3M™-AXP3 R neufs, des lunettes de sécurité, les cheveux attachés et des chaussures fermées.

FIGURE 126 APPLICATION DU VERNIS AU SPALTER

II.3 REINTEGRATIONS

II.3.1 Objectif de l'intervention

La réintégration de la couche picturale a pour but de restituer la lisibilité de l'œuvre. Le niveau de réintégration souhaité a été le sujet de réunion entre étudiant, encadrants et conservateur, exposé au chapitre II. III.²¹⁶. Les matériaux de retouche doivent répondre au cahier des charges suivant :

- Couleur stable
- Réversible dans le temps
- Inerte chimiquement
- Compatibilité chimique et physique avec le cuivre

Des gammes de peintures ayant pour liant des résines synthétiques réversibles sont nombreuses, nous nous tournons vers le Laropal™ A81. La gamme Gamblin permet d'utiliser des couleurs opaques et transparentes afin de reproduire l'effet des laques utilisées sur les couches originales²¹⁷.

II.3.2 Mise en œuvre

Les retouches sont appliquées avec un pinceau rond fin (fig.127) ainsi que deux godets contenant un solvant, composé d'isopropanol et de Dowanol™ (en ratio volumique 1 : 1) et le même vernis de Laropal™ A81 utilisé dans l'étape précédente afin de contrôler la brillance souhaitée (25 gr de Laropal™ A81 dans 75 gr de Shellsol™ A et Shellsol™ D40 (1 : 1)). Ces matériaux de réintégration permettent de repérer les zones retouchées puisque qu'elles ne fluorescent pas sous une lumière UV contrairement à la couche picturale originale.



FIGURE 127 INTERVENTION DE RETOUCHE, PHOTO © ARTHUR VIALA

Grâce à la gravure de Jan I^{er} Sadeler d'après Pietro Candido, il est possible de travailler sur la réintégration illusionniste d'éléments manquants, discutés tous au long de la restauration à la demande du conservateur (tableau 13).

²¹⁶ BRANDI C., 1963, 2011, appendice II., p. 71 – 77

²¹⁷ DUNKERTON J., 2010, p. 92 – 100

TABLEAU 13 EXEMPLES DE PROPOSITIONS EXPOSEES AUX ENCADRANTS ET AU CONSERVATEUR

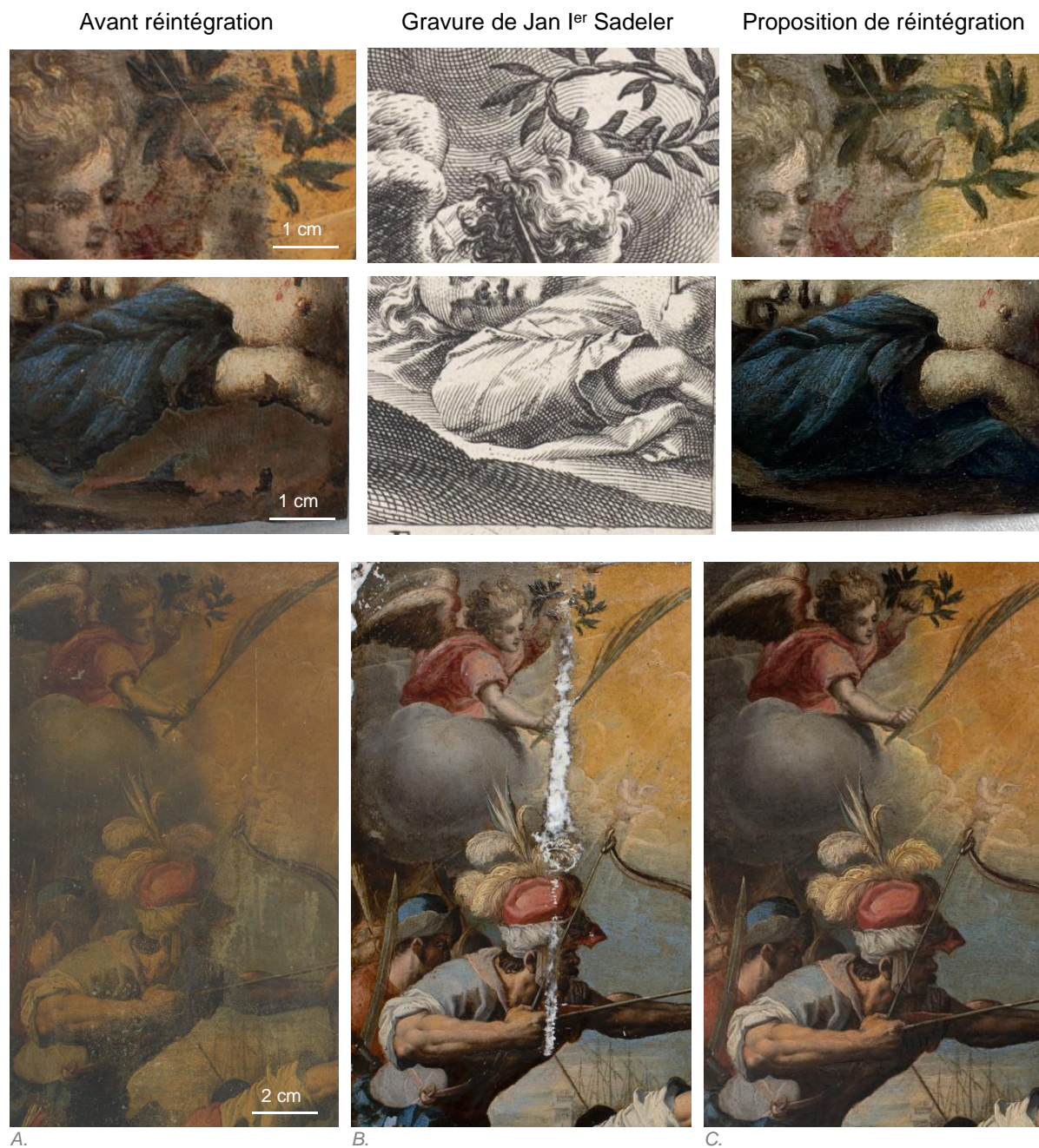


FIGURE 128 ZONE DE GRIFFURE, A. AVANT RESTAURATION, B. APRES RETRAIT DES VERNIS ET APPLICATION DES MASTICS, C. APRES APPLICATION DU VERNIS DE RESTAURATION ET REINTEGRATION DE LA COUCHE PICTURALE

La réintégration de la couche colorée a été effectuée dans le but de rendre la lisibilité de la composition et d'homogénéiser les altérations de la couche picturale (fig. 129). En accord avec le conservateur, Florent Allemand, les lacunes sont réintégrées et les usures atténuées avec quelques apports de couleurs localisés sans masquer les couches originelles.

TEMPS D'INTERVENTION ESTIME 48 H

TEMPS D'INTERVENTION REEL 60 H



Face, septembre 2024



Face, juin 2025



FIGURE 129 VUE AVANT/APRES INTERVENTIONS DE CONSERVATION-RESTAURATION DE LA FACE

II.4 PROTECTION DU REVERS

II.4.1 Objectif de l'intervention

L'application de revêtements permet de protéger les métaux de la corrosion. Ces couches de protection arrière agissent en limitant l'interaction du métal avec les polluants. Le cahier des charges pour une protection adéquate est dans le cadre d'une conservation en réserve ou en exposition dans le musée du Berry :

- Protection satisfaisante dans un climat contrôlé
- Réversible dans le temps
- Soluble dans un solvant non aqueux
- Inerte chimiquement
- Ne pas charger l'aspect mat du métal corrodé
- Facile à appliquer

II.4.2 Choix des matériaux et tests

II.4.2.1 Recherche bibliographique

Les protections des surfaces métalliques peintes sont le sujet d'études poussées par Julie Schröter²¹⁸ sont se dégagent plusieurs options pertinentes. De leurs travaux, nous retenons deux formulations :

- Cire Cosmolloid™ H80²¹⁹ dans du White Spirit™ (Ratio pondéral 1 : 1), titré **CH80**
- Cire Cosmolloid™ H80 (10% de la masse totale), Regalrez™ 1126 (30% de la masse totale) et ligroïne (60% de la masse totale), titré **CH80 – R1126**²²⁰

²¹⁸ SCHROTER J., 2008. | SCHROTER J., 2009. | SCHROTER J., 2010.

²¹⁹ MOFFETT D. L., 1996, n°1, vol 35, chap. 3.

²²⁰ SCHROTER J., 2008. P. 18.

	CH80	CH80 – R1126
<i>Protection satisfaisante dans un climat contrôlé</i>	Oui ²²¹	Oui ²²²
<i>Réversible dans le temps</i>	Oui ²²³	Oui ²²⁴
<i>Soluble dans un solvant apolaire</i> ²²⁵	Oui	Oui
<i>Inerte chimiquement</i> ²²⁶	Oui	Oui
<i>Ne pas charger l'aspect mat du métal</i>	A tester	A tester ²²⁷
<i>Facile à appliquer</i>	A tester	A tester

II.4.2.2 Tests

Nous appliquons les deux solutions au pinceau sur une plaque de cuivre de chez COOKSON CLAL poncée au papier abrasif P400 (fig.130A, fig.130B). Après trois heures de séchage, les revêtements sont polis au chiffon microfibre (fig.130C).

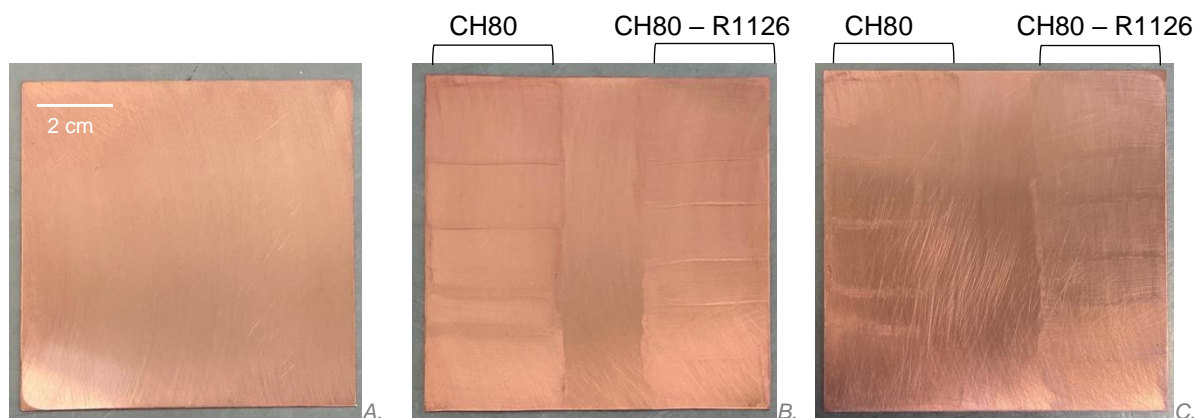


FIGURE 130 TESTS DE PROTECTION SUR DES PLAQUES DE CUIVRE, A. AVANT APPLICATION, B. APRES APPLICATION, C APRES POLISSAGE

Les tests démontrent que l'aspect de surface est plus satisfaisant pour la cire Cosmolloid™ H80 puisque la cire-résine présente un aspect blanchi et poudreux. Le polissage de la cire-résine nécessite d'appliquer beaucoup de force, ce qui n'est pas envisageable sur l'œuvre. Nous sélectionnons donc la cire Cosmolloid™ H80 dans du White Spirit™ (ratio pondéral 1 : 1).

²²¹ SCHROTER J., 2008, p. 16.

²²² *Ibid.*, p. 69.

²²³ SCHULTE K., 2008, p.110.

²²⁴ SCHROTER J., 2008, p. 18 | HORIE C. V., 2010, p.167 | RIE R. (de la), 1993, p. 570.

²²⁵ Cf. annexes

²²⁶ SCHROTER J., 2008, p. 18 – 21, concerne les deux matériaux.

²²⁷ *Ibid.*, p. 18, il est noté que le mélange cire – résine est cependant légèrement plus satiné que la cire seule.

II.4.3 Mise en œuvre

Avant toute application d'un traitement de protection, il est impératif de garantir un assèchement adéquat de l'enseigne, de manière à éliminer toute humidité résiduelle susceptible de subsister au sein des matériaux constitutifs. La maîtrise de l'humidité relative résiduelle représente en effet un paramètre critique, dans la mesure où les structures poreuses retenant de l'humidité peuvent entraîner une reprise de corrosion²²⁸. Le revers de l'œuvre est séché chimiquement à l'acétone et le numéro d'inventaire de l'œuvre au musée du Berry est écrit sur l'angle dextre haut aux couleurs Gamblin en blanc (fig.131B).

La couche de cire Cosmoloid™ H80 est appliquée au tampon, séché pendant trois heures puis polie au chiffon microfibre.



FIGURE 131 REVERS A. AVANT LA COUCHE DE PROTECTION, B. APRES LA COUCHE DE PROTECTION.

TEMPS D'INTERVENTION ESTIME 8 H

TEMPS D'INTERVENTION REEL 12 H

²²⁸ SCHROTER J., 2008, p. 125.

III CONSERVATION PREVENTIVE

III.1 ÉLABORATION D'UN SUPPORT

III.1.1 Objectif du support intermédiaire

III.1.1.1 Problématique

Nous avons exposé durant le constat d'état les problématiques majeures concernant la souplesse du support en cuivre de l'œuvre. Du fait de sa fabrication et de ses mises à plat, la plaque de métal est peu écrouie, elle est alors flexible, provoquant une déformation élastique²²⁹ au gré des manipulations. Or le film de peinture ne présente pas les mêmes propriétés physiques que la plaque de métal. Ces mouvements peuvent provoquer une perte de cohésion de la couche picturale et/ou une perte d'adhérence avec le support. Il est donc essentiel de stabiliser les mouvements de celui-ci. De même, il a été évoqué la possibilité d'une future insertion de l'œuvre dans un cadre, or cela présente un risque de contraintes mécaniques localisées sur la plaque de métal qu'un support intermédiaire pourrait limiter.

III.1.1.2 Support, cadre, soclage, ... : un état de l'art sur le maintien mécanique

Les termes utilisés pour la structure de maintien de l'œuvre sont variés selon les interlocuteurs et leurs affinités. Alors que le terme de « socle » est défini ainsi par Isabel Garcia Gomez :

« [...] un support, une base, un élément extérieur à ce qu'il porte, et qui constitue un lien entre l'objet et le sol. »²³⁰

Cette définition correspond aux objets dont la valeur réside dans leur nature tridimensionnelle, or pour le *Martyre de sainte Ursule*, cette tridimensionnalité résulte d'une altération. Le maintien mécanique ne s'apparente pas non plus à la qualité esthétique d'un cadre. Il s'agit d'un support intermédiaire. Laurence Mugniot et Laura Caru dans leurs travaux sur la restauration d'une peinture sur cuivre de grande taille (90,5 cm x 73 cm)²³¹ décrivent une ancienne intervention de conservation – restauration : le collage et cloutage d'un renfort en bois dit « résille » au revers (fig.132)²³². Ce renfort est souvent observé sur des supports trop souples ou de grande taille. Son adhésion avec des matériaux



FIGURE 132 ALLEGORIE DE LA NUIT, PREMIERE MOITIE DU XVII^E SIECLE, POITIERS, MUSEE SAINTE -CROIX (INV. 892.1.410), RENFORT CONSTITUE D'UNE RESILLE DE BOIS COLLEE AU REVERS DE LA PLAQUE DE CUIVRE. © MUSEES DE

²²⁹ La déformation élastique est une modification temporaire de la forme de la plaque de métal sous l'effet d'une contrainte mécanique. Une fois la contrainte supprimée, la plaque retrouve sa forme initiale.

²³⁰ GARCIA GOMEZ I., 2001, p.12.

²³¹ CARU L., MUGNIOT L., 2021, p. 71 – 80.

²³² *Ibid.*, p. 72, figure 3

chimiquement incompatibles (colle protéinique) avec le cuivre peuvent provoquer d'importants phénomènes de corrosion et gêne la visibilité du revers. Dans ces travaux, un nouveau système de renfort plus réversible et plus adapté est proposé pour cette œuvre qui présente des risques d'affaissements. Il s'agit d'un « doublage », un collage uniforme d'un support utilisant des matériaux réversibles²³³. L'objet de ce mémoire ne présente pas les mêmes problématiques d'affaissement, cependant nous pouvons partir de ces recherches pour adapter un support. Le cas de supports périmétriques amovibles pour la peinture sur cuivre ne fait pas l'objet de travaux de recherches.

III.1.1.3 Cahier des charges

L'œuvre n'est pas plane comme démontré lors du constat d'état (chap. II. I.1.1.) et sa remise à plat constituait une opération particulièrement risquée pour diminuer une altération qui présente peu de problématiques structurelles et visuelles (chap. II. II.). Nous recherchons une mise en œuvre permettant de répondre au cahier des charges suivant ²³⁴ :

- Stabiliser la manipulation
- Limiter les contraintes sur l'objet lors de la mise en cadre
- Servir de support de réserve autant que de mise en exposition
- Ne pas masquer l'image
- Être amovible / démontable
- Être chimiquement stable.

Le support permettrait une exposition de l'œuvre sans cadre grâce à un aspect discret. Il serait également élaboré dans le but de former un renfort sous le cadre, isolant l'œuvre du bois et répartissant ses contraintes mécaniques (pattes de maintien par exemple) sur la périphérie de la plaque.

Le support arrière n'ayant pas pu être fabriqué durant l'année de mémoire, nous exposons le travail de recherche et des indications précises dans le but d'élaborer celui-ci avec le musée du Berry dans le but d'une probable exposition future.

²³³ CARU L., MUGNIOT L., 2021, p. 77 – 78.

²³⁴ GARCIA GOMEZ I., 2001

III.1.2 Recherche de matériaux et de système de montage

III.1.2.1 Le système de montage

Sans collage, il est obligatoire de considérer une forme de fixation mécanique. Plusieurs options s'offrent à nous : une fixation locale (des « pattes ») (fig.134A) ou en plein (fig.134B).

La fixation locale permet de limiter l'obstruction de l'image mais apporte des contraintes localisées sur l'objet et ne remplit pas le rôle de protection de la face de l'objet lors de la mise en cadre. Nous nous portons donc sur un système de montage comportant deux contreformes épousant l'avant et l'arrière de l'œuvre maintenues par un système de vis démontable (fig.133)

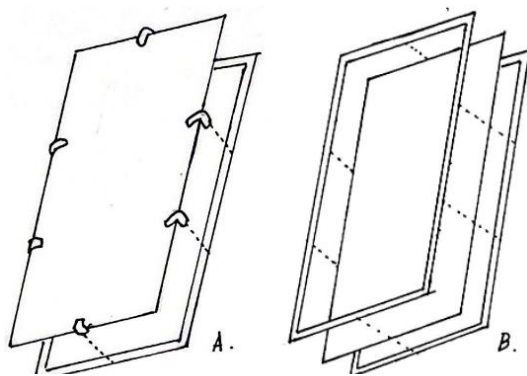


FIGURE 134 SCHEMAS DE FIXATIONS A. LOCALISEES, B. EN PLEIN.

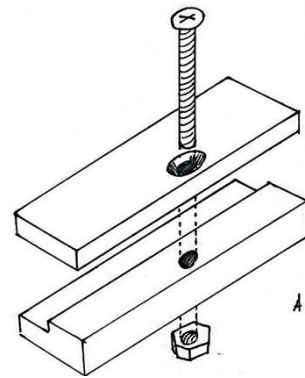


FIGURE 133 SCHEMA DU SYSTEME D'ACCROCHE

III.1.2.2 L'utilisation du scanner 3D : la fabrication d'un fac-similé

Afin de produire une contreforme permettant de maintenir l'œuvre et limiter les déformations, il est possible de produire un fac-similé de celle-ci. Son utilisation permet d'appliquer de la force, de la chaleur (thermoformage) ou des solvants (moulage) afin de fabriquer le support sans risquer d'altérer l'œuvre. Simon Laroche dans son mémoire de fin d'étude se penche sur la technologie de numérisation 3D comme alternative à la prise d'empreinte au silicone²³⁵. Il démontre dans son étude que le scanner professionnel EinScan™ Pro 2X® et son logiciel inclus EXScan™ permettent une grande précision d'acquisition de données (précision de $\pm 0,05$ à $0,1$ mm selon le mode). Des tests de prise de vue ont été effectués à l'Inp afin d'appréhender cet équipement (fig.135).

²³⁵ LAROCHE S., 2024.

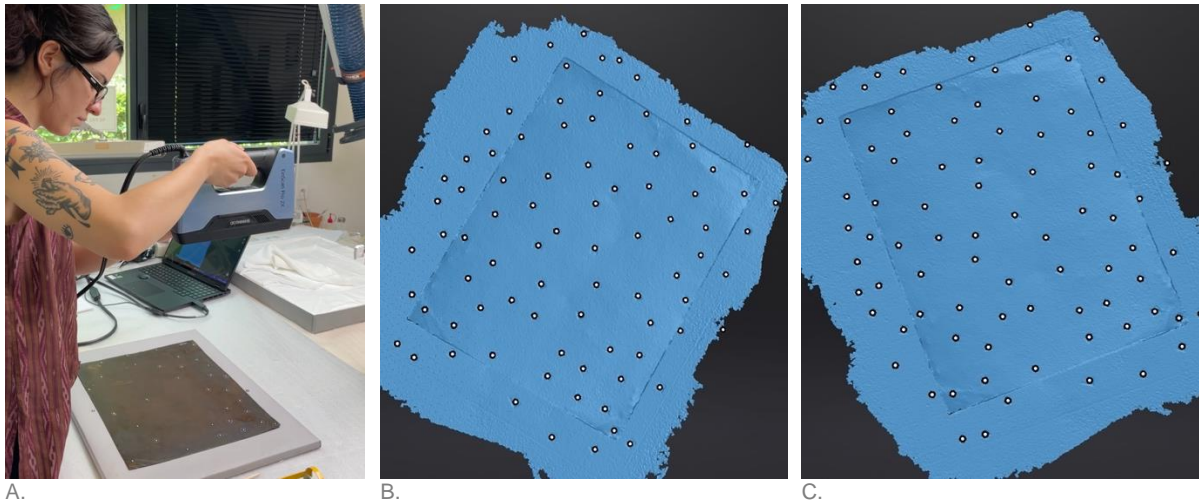


FIGURE 135 ESSAIS DE PRISE DE VUE 3D AVEC LE EINSKAN™ PRO 2X EN ATELIER, A. UTILISATION DU SCANNER, B. C. RESULTATS DE LA PRISE DE VUE

Il est possible d'acquérir un nuage de points précis permettant, à l'aide d'une post-production à laquelle nous avons été initiés au Fab Lab Carrefour numérique, situé à la Cité des Sciences et de l'Industrie à Paris. Ce lieu propose un accès gratuit à un large éventail de machines (imprimantes 3D, découpeuse laser, brodeuse numérique, etc.) ainsi qu'à des modules de formation permettant une prise en main autonome des équipements. Suivant les conclusions de Simon Laroche et les échanges avec les équipes de formation du Fab Lab, il est possible de tirer un fac-similé en plâtre à partir de l'impression d'un moule en plastique souple (FormLabs™ Elastic 50A) par la technologie SLA (avec l'imprimante 3D FormLabs™ Form3+). Celui-ci pourra être utilisé pour l'élaboration du support arrière.

III.1.2.3 Proposition de la mise en œuvre du montage

Après plusieurs recherches dans les matériaux disponibles pour le support de l'œuvre, nous portons notre attention sur les matériaux utilisés en conditionnement et en soclage d'œuvre. Il existe une large gamme de choix dont en voici des exemples :

- Le Paraloïd™ B72 thermoformé intéressant pour sa stabilité mais difficile à mettre en œuvre pour d'aussi grand formats et cassant²³⁶
- Le PMMA, intéressant pour sa stabilité²³⁷ et la diversité de ses finis²³⁸, il est cependant couteux, peu rigide et difficile à mettre en forme.
- Le métal couvert par une gaine thermoformée, beaucoup utilisé dans le soclage, stable mais difficile à prendre en main et peu rigide.
- Le bois, facilement mis en forme, dégage cependant des acides organiques par hydrolyse²³⁹,

²³⁶ PETIT A., 2020

²³⁷ GARCIA GOMEZ I., 2001, p.81

²³⁸ Par exemple le PMMA mono-satiné noir distribué par Abaqueplast en plaque de 3mm d'épaisseur.

²³⁹ GARCIA GOMEZ I., 2001, p.76

- La résine époxyde chargée de microballons phénoliques, utilisé en conservation – restauration de sculpture principalement pour effectuer des prises d’empreintes et des semelles.

Cependant, après plusieurs essais, la résine époxyde chargée de microballons phénoliques (commercialisée par *Huntsman* sous le nom de RenPaste© SV 472-2/ Ren© HV 427-1) semble être un matériau intéressant. En effet, la pâte bicomposée peut, une fois mixée, être modelée dans une fenêtre de 40 minutes à 25°C sur une épaisseur maximale de 20 mm²⁴⁰. Elle est résistante, présente peu de retrait une fois durcie (6 mm/m)²⁴¹, peut être peinte à l’acrylique une fois durcie. Elle ne présente pas de dégagement de COV²⁴². Elle peut être ensuite travaillée (poncée, coupée, taillée, ...). Une fois les prises de forme de la face et du revers effectuées, il est possible de mettre à niveau la résine avant son durcissement et de la découper à la largeur souhaitée (fig.136A). Les deux contreformes peuvent se rejoindre avec un dépassement de la taille de l’œuvre de 4 à 10 mm selon les besoins et se maintenir par un boulon discret (fig.136B).

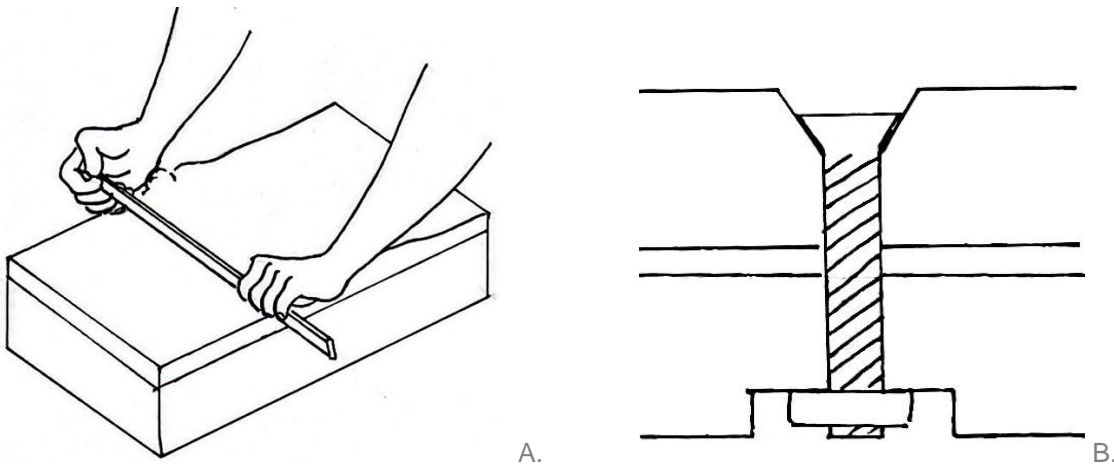


FIGURE 136 A. SCHEMA DE LA MISE A NIVEAU DE LA RESINE, B. SCHEMA DU MAINTIEN DE L'ŒUVRE ENTRE LES DEUX CONTREFORMES

Afin de minimiser les frottements il est possible de tapisser la zone de contact entre support et l’œuvre d’une fine épaisseur d’Evolon™. Ce renfort arrière est une solution possible au besoin de stabilisation mécanique de l’œuvre et à son encadrement.

²⁴⁰ Fiche technique, annexe xx

²⁴¹ *Ibid.*

²⁴² BARCLAY R. L., GRATTAN D. W., 1988

III.1.2.4 Estimation du temps de travail

TABLEAU 15 TEMPS PASSE PAR TACHES SUR L'ELABORATION DU SUPPORT PERIPHERIQUE AMOVIBLE

<i>Tâches effectuées durant l'année de mémoire</i>	<i>Temps en demi-journées</i>
Prise de vue au scanner 3D	4
Formation à l'impression 3D au Fab Lab	4
Total	8 demi-journées (4 jours)

Afin de proposer ce travail en continuité avec l'année de mémoire au musée du Berry, nous effectuons l'estimation du restant temps nécessaire à la fabrication du support périphérique amovible (tableau 16).

TABLEAU 16 TEMPS ESTIME PAR TACHES A ACCOMPLIR SUR L'ELABORATION DU SUPPORT PERIPHERIQUE AMOVIBLE

<i>Tâches à accomplir</i>	<i>Estimation du temps en demi-journées</i>
Adaptation des formes dans le fichier 3D	2
Impression du fac-similé au Fab Lab	2
Nettoyage du fac-similé	2
Formage de la face A en résine	1
Prise d'empreinte du fac-similé	1
Formage de la face B en résine	1
Mise en forme des deux faces (découpage, polissage, ...)	4
Aménagement de leur surface (peinture, tapissage en Evolon™, ...)	3
Aménagement du système d'accroche des faces A et B	2
Total	18 demi-journées (9 jours)

Le travail de recherche effectué sur cette problématique a été enrichissant. Il s'agit d'une étude qui nécessite encore un approfondissement et des essais afin de proposer un premier modèle. Lors des réunions autour de la définition du sujet du protocole technico-scientifique, le projet du support périphérique amovible a été écarté. Ce travail nécessite plus de temps et présente une ouverture particulièrement intéressante pour la suite de ce mémoire.

III.2 PRECONISATIONS

III.2.1 Mise en réserve

L'œuvre va retrouver sa place dans les réserves du musée du Berry. Sa durabilité repose principalement sur deux facteurs : l'efficacité du film de protection appliqué en surface et la régulation du climat ambiant, en vue d'assurer sa conservation à long terme. Il a été retenu pour le stockage et la conservation, de se baser sur les paramètres suivants²⁴³ :

- Humidité relative : éviter des variations de plus de 5% par heure, conserver en général entre 35 % et 55 % ;
- Température : éviter des variations de plus de 5°C par heure, conserver en général entre 18 °C et 22 °C ;

La priorité est à la stabilité du climat : particulièrement de l'humidité relative qui est jugée primordiale afin d'éviter les effets délétères de variations brutales²⁴⁴.

Le cuivre, même protégé, présente une possibilité de reprise du phénomène de corrosion. Cependant, dans un climat contrôlé, l'œuvre est stable et présente peu de risque de futures dégradations. Il est recommandé d'adopter un contrôle de l'empoussièrément régulier, ainsi qu'un contrôle de l'état du métal en suivant les indications de l'ICC sur la reconnaissance des produits de corrosion du cuivre²⁴⁵.

L'œuvre est conservée dans un meuble à plan dans une boîte de carton neutre réalisée par le musée du Berry à l'occasion de son transport à l'Inp en 2024.

Nous adaptons le conditionnement en équipant la boîte d'un support rigide en carton neutre sur lequel est fixée une couche de mousse polyéthylène Ethafoam™. L'œuvre repose dessus avec des cales de la même mousse afin d'éviter les vibrations et les risques de chocs dans la boîte. Les mousses sont tapissées d'Evolon™ afin de limiter les frottements avec le métal et la couche picturale. Des boucles d'Evolon™ sont fixées pour pouvoir facilement sortir l'œuvre de la boîte (fig.137).

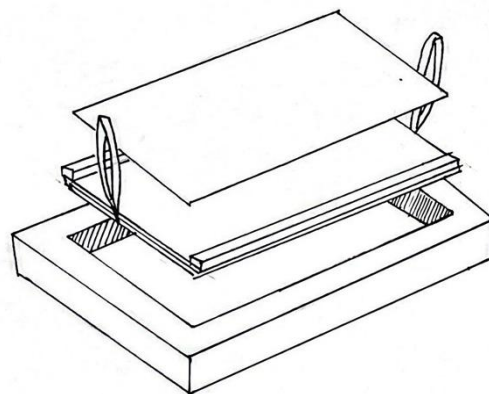


FIGURE 137 SCHEMA DU CONDITIONNEMENT

²⁴³ Institut Canadien de Conservation, notes 9/2, 1995

²⁴⁴ *Ibid.*

²⁴⁵ ANKERSMIT B., GRIESSER-STERMSCHEG M, SELWYN L et al., 2017, ICC.

III.2.2 Exposition et déplacement

La manipulation de l'œuvre peut se faire seul, mais est conseillée à deux. Sans support annexe, la prise doit se faire sur le bord dextre et sénestre (les bords les plus grands) avec des mains équipées de gants propres et ajustés en nitrile, latex ou coton²⁴⁶, sans pincer la plaque mais gardant les paumes ouvertes, conservant l'œuvre à la verticale pour éviter les déformations. Avec un support amovible, la manipulation s'effectue par la prise de celui-ci avec les mêmes recommandations. Le transport doit s'effectuer dans le conditionnement prévu tout en limitant au maximum le changement climatique brutal et les vibrations.

L'œuvre est exposable à la verticale en reposant sur un bord ou dans un cadre. Une étude climatique de l'espace d'exposition est préconisée afin de respecter les conditions climatiques. Il est recommandé que la luminosité de cet espace ne dépasse pas 150 lux journaliers, idéalement 50 lux durant une période d'exposition maximale de 3 000 heures par an. Il est recommandé d'éviter la lumière en dehors des heures de visite et d'effectuer des contrôles de luminosité régulièrement. L'œuvre est globalement stable.

²⁴⁶ Institut Canadien de Conservation, notes 9/2, 1995

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'enjeu de ce mémoire était d'étudier et de comprendre l'histoire et la matérialité du Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges, de le stabiliser et de le restaurer en déterminant un protocole de masticage pertinent.

L'œuvre s'inscrit dans le contexte de la Contre-Réforme et témoigne d'échanges artistiques entre les Flandres, l'Italie et la Bavière. Elle est une « copie de diffusion interprétée » d'une œuvre originale de Pietro Candido de 1588, diffusée par la gravure de son contemporain, Jan I^{er} Sadeler. La technique et les matériaux du peintre de la version de Bourges sont représentatifs du premier au troisième quart du XVII^e siècle et nous permettent de trouver une période d'exécution avant son entrée dans les collections du musée du Berry en 1869.

Le travail de documentation de l'état de l'œuvre et l'étude de ses altérations offrent une compréhension plus complète des enjeux de conservation de l'œuvre. Nous avons alors pu travailler avec le musée du Berry à l'élaboration d'un projet de conservation-restauration.

Le protocole technico-scientifique nous permet de trouver une solution à la réintégration sur cuivre avec un mastic aqueux avec une isolation efficace est assurée. Les résines Paraloid™ B72 et Paraloid™ B48N à 20% remplissent cette fonction et performent de manière similaire avec le mastic.

Le projet de conservation-restauration a pu remplir le cahier des charges formulé par l'institution du musée du Berry. L'œuvre est stabilisée et sa lisibilité est recouvrée. Un projet de support permet d'imaginer une perspective intéressante pour la stabilisation de la manipulation et de l'exposition des peintures sur cuivre.

Pour résumer, le cœur de ce travail de fin d'études se trouve dans l'immense privilège d'avoir pu dialoguer avec des interlocuteurs spécialisés et des pairs, participant à notre recherche grâce à leurs points de vue multiples et les échanges profondément enrichissants qui en sont nés.

VUE APRÈS RESTAURATION



Face, lumière visible directe



Revers, lumière visible directe



TABLE DES FIGURES

Figure 1 Martyre de sainte Ursule et des onze milles vierges, anonyme, non daté, huile sur cuivre, 39,8 x 31,4 cm, musée du Berry	14
Figure 2 Martyre de sainte Ursule, Michelangelo di Merisi dit Le Caravage, huile sur toile, 140,5 x 170,5 cm, 1610, Palais Zevallos Stigliano, Naples. © Palazzo Zevallos Stigliano	15
Figure 3 Cycle de la légende de sainte Ursule, maitre de la légende de sainte Ursule, XV ^{ème} siècle, peinture sur bois, Groeninge Museum, Bruges. © Groeninge Museum	15
Figure 4 Comparaison entre la version finale de Munich et le dessin préparatoire ©Staatliche Graphische Sammlung München	16
Figure 5 La façade principale restaurée en 2013 de St. Michael à Munich. photo © Kerstin Groh	18
Figure 6 Gravure du collège des Jésuites et de l'église Saint-Michel (Wilhelminum) par Michael Wening dans « <i>Topographia Bavariae</i> » vers 1700, la façade de l'église de saint-Michel de Munich est en bas tout à gauche.	18
Figure 7 Martyre de sainte Ursule et des onze mille Vierges, 1588, Munich, église Saint-Michel, 1 ^{ère} chapelle de la nef gauche, 318,5 x 223 cm, huile sur toile. © Barbara Volk-Knüttel	19
Figure 8 Annonciation, 1588, Munich, église Saint-Michel, 3 ^{ème} chapelle de la nef gauche, 320 x 225 cm, huile sur toile. © Barbara Volk-Knüttel	19
Figure 9 Études préparatoires ©Staatliche Graphische Sammlung München ©British Museum	20
Figure 10 Trois gravures de Jan Ier Sadeler d'après Pietro Candido, de gauche à droite : l'Annonciation, le Chant du roi David et de sainte Cécile, Marie l'Égyptienne. © Rijksmuseum	21
Figure 11 Gravure de Jan I ^{er} Sadeler d'après Pietro Candido, 1588 – 1595 / © Rijksmuseum	21
Figure 12 Détails du martyre de sainte Ursule et des onze mille Vierges (de gauche à droite) version de Pietro Candido, version de Sadeler, version de Bourges (avant restauration)	22
Figure 13 Détails du Martyre de sainte Ursule et des onze mille Vierges (de gauche à droite) Version de Pietro Candido, version de Sadeler, version de Bourges (avant restauration)	22
Figure 14 Détails de l'ange du martyre de sainte Ursule et des onze mille Vierges (de gauche à droite) version de Pietro Candido, version de Sadeler, version de Bourges	23
Figure 15 <i>Martyre de sainte Ursule et des onze mille vierges</i> , anonyme, d'après Jan I ^{er} Sadeler, 1 ^{ère} moitié du XVII ^e siècle, 160 cm x 115 cm, musée des beaux-arts de Valenciennes, huile sur bois, avant restauration / © MBA Valenciennes	24
Figure 16 Frise chronologique résumant l'étude historique	27
Figure 17 <i>Portrait d'une femme âgée</i> , Christian Seybold, 1749-50, huile sur cuivre, 37,2 x 29,2 cm, Fogg Art Museum, Harvard University Art Museums, Cambridge, © Alfred Jaretzki Fund	28

Figure 18 <i>Rembrandt riant</i> , Rembrandt van Rijn, 1628, huile sur cuivre, 22,2 x 17,1 cm, J. Paul Getty Museum, Los Angeles © J. Paul Getty Museum, Los Angeles.....	30
Figure 19 Cuivre natif extrait dans une mine australienne © D. Mylius,	31
Figure 20 Radiographie rayon X du cas d'étude n°4, <i>Marie-Madeleine</i>	33
Figure 21 Radiographie rayon X du cas d'étude n°2, <i>Sainte Famille</i>	33
Figure 22 Radiographie rayon X <i>Martyr de sainte Ursule et des onze mille Vierges</i> © Chloé Bernard / Inp.....	33
Figure 23 Radiographie rayon X de <i>La Fuite en Égypte du Dominiquin</i> © Allen Memorial Art Museum, Ohio	33
Figure 24 Radiographie rayon X du cas d'étude n°1, <i>Saint Léandre</i>	33
Figure 25 Plis du cuivre aux rayons X.....	33
Figure 26 Détail du ponçage du cuivre dans une lacune (gauche), sur un bord (droite) de l'œuvre en lumière rasante.....	35
Figure 27 Observation sous microscope électronique à balayage en mode d'électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique) de l'échantillon INP2024-102_P01 © Chloé Ranchoux / INP	36
Figure 28 Photo lumière visible de la face interne (contre le cuivre) de la couche picturale (échantillon INP2024102P02).....	36
Figure 29 Coupe stratigraphique de l'échantillon INP2024102P02 en lumière polarisée.....	36
Figure 30 Détails des empâtements dans les bijoux de la suivante	39
Figure 31 Détails des empâtements dans la couronne de sainte Ursule.....	39
Figure 32 Couche d'isolation lacunaire brune	39
Figure 33 Frise chronologique résumant l'étude technique	41
Figure 34 Vue entière de la tranche, bas.	44
Figure 35 Vue entière de la tranche, haut.	44
Figure 36 Vue du revers de l'angle senestre-bas	44
Figure 37 Vue de la face de l'angle senestre-bas.....	44
Figure 38 Détail à la loupe binoculaire d'une griffure sur le bord bas dans le drapé rouge.....	45
Figure 39 Détail à la loupe binoculaire de la griffure au centre du bord haut.	45
Figure 40 Détail face et revers de l'angle dextre-bas à l'objectif macro.....	45
Figure 41 Détail tranche bas de l'angle dextre -bas a l'objectif macro.....	45
Figure 42 Zone brillante du revers vue à la loupe binoculaire	46
Figure 43 Angle senestre-haut.	46

Figure 44 détail à la loupe binoculaire et à la lumière rasante de l'angle senestre-haut	46
Figure 45 Taches noires sur le voile rouge	46
Figure 46 Bords noirs de la plaque	46
Figure 47 Taches vertes sur les taches noires sur le voile rouge	46
Figure 48 Schéma de découpage des matériaux constitutifs du faciès de corrosion présent au revers	47
Figure 49 détail du revers avant dépoussiérage et dégrassage.	49
Figure 50 a.dépôt noir en cours de retrait, B.C. dépôt noir retiré.....	50
Figure 51 Coupe stratigraphique en lumière directe, échantillon INP2024102P02, sous-couche grise vers le bas	52
Figure 52 Vue en lumière directe, échantillon INP2024102P02 retourné, sous-couche grise exposée	52
Figure 53 Vue à la loupe binoculaire du réseau de craquelure dans la robe de sainte Ursule après le retrait du vernis.....	52
Figure 54 Vue en lumière directe d'une griffure dans la couche picturale	53
Figure 55 Vue en lumière rasante d'une griffure dans la couche picturale	53
Figure 56 Lacune dans le ciel jaune à la loupe binoculaire (gauche) en lumière rasante (droite).....	54
Figure 57 Lacune du bord dextre haut.	54
Figure 58 Photo de drapé rouge de la couche. L'usure ne concerne que la couche superficielle.	54
Figure 59 Photo du drap bleu, la couche bleue composée de smalt est entièrement usée, révélant la préparation.	54
Figure 60 Photo du visage de sainte Ursule, la couche picturale a été usée jusqu'au cuivre. L'usure est profonde.....	54
Figure 61 Photo du ciel en smalt et blanc de plomb après retrait du vernis.	55
Figure 62 Schéma bilan de la dégradation du Smalt	55
Figure 63 Tache brune dans le drapé rouge coté senestre bas en lumière directe.....	56
Figure 64 Tache brune dans le drapé rouge coté senestre bas en lumière UV	56
Figure 65 Détails de lacunes et de creux tachés de vert pulvérulent.	57
Figure 66 Photo UV de l'angle dextre haut de l'œuvre.	57
Figure 67 Schéma de la perte d'adhérence et de la corrosion du support au niveau moléculaire © PAVLOPOULOU L.-C., WATKINSON D., 2006, p. 60.....	57
Figure 68 Photo globale de la lacune.....	58
Figure 69 Détail de la lacune dans le visage de l'archer.....	58

Figure 70 Détail de la lacune dans la branche de palme.	58
Figure 71 Vue d'amas de vernis sur le bord senestre en lumière rasante à la loupe binoculaire.	59
Figure 72 Vue du bord bas senestre à la lumière UV. Le vernis fluoresce jaune-vert.....	59
Figure 73 Vue du vernis craquelé et lacunaire avec la couche picturale blanche en dessous à la loupe binoculaire en lumière rasante.	59
Figure 74 Vue de détail du vernis griffé à la loupe binoculaire en lumière rasante.	60
Figure 75 Vue de détail du vernis griffe dans une fleur du ciel à la loupe binoculaire en lumière directe.	60
Figure 76 Vue de détail du vernis griffe dans le drapé rose de la femme à terre dextre à la loupe binoculaire en lumière directe.	60
Figure 77 Vue de détail du manteau de sainte Ursule en lumière rasante à la loupe binoculaire.	61
Figure 78 Vue de détail d'une lacune en lumière rasante à la loupe binoculaire.	61
Figure 79 Vue de détail du soulèvement du vernis dans le ciel bleu à la loupe binoculaire.	61
Figure 80 détail du cou du Hun archer parsemé de points blancs, avant restauration.....	61
Figure 81 photo du prélèvement INP2024102P01, face externe.....	61
Figure 82 Photo de la coupe stratigraphique du prélèvement INP2024102P01, face interne en bas, face externe en haut.....	61
Figure 83 Couche brune sous le vernis, A. dans les vêtements du Soldat hun, B. C. dans le ciel bleu.	62
Figure 84 détail de dorure sous le vernis, bord dextre.	62
Figure 85 détail de la dorure sous le vernis, bord bas.	62
Figure 86 Détail à la loupe binoculaire des repeints du drapé rouge après retrait du vernis.....	63
Figure 87 Détail à la loupe binoculaire des repeint du genou de sainte Ursule après retrait du vernis.63	
Figure 88 Détail à la loupe binoculaire des repeints du visage de sainte Ursule avant retrait du vernis.	63
Figure 89 Frise chronologique résumant les hypothèses de l'histoire matérielle	65
Figure 90 Ponçage des plaques : A. Retrait du film de protection, B. Mise sous serre-joint, C. Cale en bois couverte de papier abrasif, D. Ponçage le plus droit et régulier possible.	87
Figure 91 Ponçage de plaque neuve à la loupe binoculaire	88
Figure 92 Ponçage du bord bas de l'œuvre à la loupe binoculaire.....	88
Figure 93 Mise en œuvre des supports : A. Gravure des zones de test, B. Plaque de test avant résine,C. Plaque de test après résine.....	88

Figure 94 La même zone de test, avant application de résine, résine appliquée, solution de corrosion appliqué (T=0h)	89
Figure 95 La même zone témoin, avant et après application de la solution de corrosion (T=0h)	89
Figure 96 schéma explicatif des termes de typologie des éprouvettes	89
Figure 97 Mise en réserve des éprouvettes (T = 0h)	90
Figure 98 exemple de cristal de sel résiduel après séchage de la solution de corrosion sur la résine (T=24h).....	90
Figure 99 schéma de l'angle de contact θ	92
Figure 100 schéma représentatif de l'angle de contact entre différentes gouttes d'eau sur un solide d'après la loi de Young-Dupré / © morineau y., mormina a., revalor l., https://hydrophobie.wordpress.com/2-ses-principes/	92
Figure 101 Plaque de test de mouillage une fois les gouttes appliquées	94
Figure 102 schéma de la mise en œuvre de l'évaluation du test de mouillage	95
Figure 103 Schéma du dispositif de prise de vue pour le test de mouillabilité	95
Figure 104 Composition d'un diagramme dit « boîte à moustache » © Gaëtan Guillod	96
Figure 105 Graphique représentant les résultats du test de mouillage avec les valeurs maximales, minimales et la médiane des angles indiquées pour chaque série.....	96
Figure 106 Œuvre de face (a.) et de revers(b.) en cours d'intervention de décroissage du côté gauche	102
Figure 107 Détail du dépôt retiré au revers (avant gauche, après droite)	102
Figure 108 Diagramme de Teas d'après Masschelein – Kleiner , avec les points les solvants utilisés dans les tests de Crémonesie	103
Figure 109 Tests de retrait du vernis a. sous lumière visible, b. sous UV	104
Figure 110 Fenêtre de retrait du vernis dans le coude de l'archer.....	105
Figure 111 Intervention de retrait du vernis sur une zone 5 cm x 5 cm, chaque passage de coton est photographié, ici 5 cotons seront nécessaires.	105
Figure 112 Retrait du premier vernis, A. sous loupe binoculaire, B. sous lumière UV (le vernis fluoresce ici cyan).....	105
Figure 113 Photo en cours d'intervention, vernis présent (coté dextre), sans vernis (senestre).....	106
Figure 114 Tests de solubilité à l'alcool benzylique et à l'acétone en mélange.....	107
Figure 115 Intervention mécanique (avant gauche, après droit) angle dextre – bas.....	108
Figure 116 Intervention sous loupe binoculaire	108

Figure 117 Intervention mécanique (avant gauche, après droit) bateau sous l'archer	108
Figure 118 Détail de l'action mécanique	108
Figure 119 Intervention mécanique (avant gauche, après droit) Angle senestre – bas	108
Figure 120 Détail avant (gauche) et après (droit) retrait des produits de corrosion verts au scalpel .	109
Figure 121 Pose de la couche intermédiaire.....	110
Figure 122 Exemple de texture d'un mastic en train d'être modelé sous lumière rasante	111
Figure 123 Tests de vernis sous lumière directe	113
Figure 124 Tests de vernis sous lumière spéculaire.....	113
Figure 125 De gauche à droite, Diane Fossier, Lou Hense et Carla di Mauro évaluant les tests de vernis	113
Figure 126 Application du vernis au spalter	113
Figure 127 Intervention de retouche, Photo © Arthur Viala	114
Figure 128 Zone de griffure, A. avant restauration, B. après retrait des vernis et application des mastics, C. après application du vernis de restauration et réintégration de la couche picturale	115
Figure 129 vue avant/après interventions de conservation-restauration de la face	116
Figure 130 Tests de protection sur des plaques de cuivre, A. avant application, B. Après application, C après polissage	118
Figure 131 Revers A. avant la couche de protection, B. après la couche de protection.	119
Figure 132 <i>Allégorie de la nuit</i> , première moitié du XVII ^e siècle, Poitiers, musée Sainte -Croix (Inv. 892.1.410), renfort constitué d'une résille de bois collée au revers de la plaque de cuivre. © Musées de Poitiers/ Christian Vignaud.	120
Figure 133 schéma du système d'accroche.....	122
Figure 134 Schémas de fixations A. localisées, B. en plein.....	122
Figure 135 Essais de prise de vue 3D avec le EinScan™ Pro 2X en atelier, A. Utilisation du scanner, B. C. résultats de la prise de vue	123
Figure 136 A. Schéma de la mise à niveau de la résine, B. schéma du maintien de l'œuvre entre les deux contreformes.....	124
Figure 137 Schéma du conditionnement.....	126

BIBLIOGRAPHIE

AGRICOLA Georgius, *De re Metallica*, Bâle, 1556, vol. XII, traduction française par LANORD Albert France, Thionville, Éditions Klopp, 1992, vol. 8, p. 215 – 290.

ALEXANDER David L.J., HUTT Oliver, LAU Deborah, et al., « The Next Generation of MS2A Resin: MS3 » in *Journal of the American Institute for Conservation*, 2023, VOL. 62, NO. 3, 188–198, [en ligne] < <https://www.tandfonline.com/doi/epdf/10.1080/01971360.2022.2050637?needAccess=true> > (consulté le 17 juin 2025).

AL-SHARABI Hefdh Al Deen, *Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% par Benzotriazole (BTA)*, Rabat, Maroc, Université de Mohammed V, 2017, [en ligne], < [373757610_Etude_de_l'inhibition_de_la_corrosion_du_cuivre_en_milieu_NaCl_3_par_Benzotriazole_BTA](https://www.retronews.fr/journal/journal-du-cher/19-aout-1847/1133/3503205/3) > (consulté le 10 mai 2025).

ANKERSMIT Bart, GRIESSER-STERMSCHEG Martina, SELWYN Lyndsie et al., *Soins de base – Comment reconnaître les métaux et leurs produits de corrosion*, Ottawa, Institut Canadien de Conservation, 2017, [en ligne] < <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/soin-objets/metaux/soins-base-reconnaitre-metaux-produits-corrosion.html#a2a> > (consulté le 26 juin 2025)

Anon., « Distribution des prix de l'École Primaire Supérieure Communale de la ville de Bourges » in *Journal du Cher* [en ligne], vol. XL, n°98, (19 août 1847), p.3, < <https://www.retronews.fr/journal/journal-du-cher/19-aout-1847/1133/3503205/3> > (consulté le 20 janvier 2024).

Anon., « Nouvelles locales » in *Journal du Cher* [en ligne], vol. LXXXV, n°38, (14 février 1890), p.2, < <https://www.retronews.fr/journal/journal-du-cher/14-fevrier-1890/1133/3829889> > (consulté le 20 janvier 2024).

Anon., « Nouvelles locales » in *Journal du Cher* [en ligne], vol. LIII, n°61, (22 mai 1860), p.3, < <https://www.retronews.fr/journal/journal-du-cher/22-mai-1860/1133/3834125/2> > (consulté le 20 janvier 2024).

Anon. « Souscriptions en faveur des inondés » in *Journal du Cher* [en ligne], vol. LIX, n°129, (27 octobre 1866), p.2, [en ligne] < <https://www.retronews.fr/journal/journal-du-cher/27-octobre-1866/1133/3504701/2> > (consulté le 20 janvier 2024).

APPELBAUM Barbara, *Conservation Treatment Methodology*, Oxford, Butterworth Heinemann, 2007, 437p.

APPELBAUM Barbara, « Criteria for Treatment : Reversibility » in *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 26, issue 2, New York City, Routledge, 1987, p. 65 – 73, [en ligne] < <https://doi.org/10.1179/019713687806027852> >

ARMINJON Catherine, BILIMOFF Michèle, *L'Art du Métal*, Paris, Éditions du patrimoine, 2000, (coll. Principes d'analyse scientifique), 365 p.

AUCLAIR Isabelle, *Restauration d'un tympanon du XVIII^{ème} siècle, Paris, musée de la musique : recherche sur l'élasticité des mastics de restauration*, Médiathèque numérique de l'Inp, 2001, [en ligne] < <https://mediatheque-numerique.Inp.fr/documentation-oeuvres/memoires-diplome-restaurateurs-patrimoine/restauration-dun-tympanon-xviiieme-siecle-paris-musee-musique-recherche-sur-lelasticite-mastics-restauration> > (consulté le 16 mai 2025)

AZEMARD AZEMARD Clara, *Photodégradation des résines naturelles : application au domaine artistique*, [thèse], Université d'Avignon, Avignon, 2015, [en ligne] < <https://theses.hal.science/tel-01149164v1/file/pdf2star-1430915373-Photodgradationdessinesnaturellespplicationdomaine.pdf> > (consulté le 8 avril 2025)

BAATZ Wolfgang, KAPEUNDL Christina, SHÄNING Anke, « Reassessment of a consolidation treatment : re-examination and conservation of a persistent paint layer delamination on a 19th century tin-plated iron support painting » in BAATZ Wolfgang, BROERS Nico, CARLYLE Leslie et al., *Paintings on copper and other metal plates : production, degradation and conservation issues*, Valence, Espagne, ComunicaCG, 2017, p. 181 – 185.

BARCLAY R. L., GRATAN D. W., « A Study of Gap-Fillers for Wooden Objects », in *Studies in Conservation*, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, ICC, vol. 33, n°2, 1988, p. 71 – 86.

BELTING Hans, *Image et Culte, une histoire de l'art avant l'époque de l'art*, traduit de l'allemand par MULLER Frank, Paris, édition du Cerf, 1998, (coll. Histoire), 790 p.

BELIN Christian, *La Conversation intérieure, La Méditation en France au XVII^e siècle*, Paris, Éditions Champion, 2019, 422 p.

BENGUEDIAB Mohamed, KEBIR Tayeb, *Simulation de fatigue oligocyclique et description de l'érouissage cyclique*, Sidi Bel Abbès, Algérie, LMSR, Faculté de Technologie, Université de Djillali El Liabès, 2017, [en ligne], < https://www.researchgate.net/publication/324149495_Simulation_de_fatigue_oligocyclique_et_description_de_l'ecrouissage_cyclique > (consulté le 13 février 2025).

BERGEON LANGLE Ségolène, BRUNEL Georges, *La restauration des œuvres d'art, Vade-mecum en quelques mots*, Paris, Hermann Éditeur, 2014, 467 p.

BERGEON LANGLE Ségolène, CURIE Pierre, *Peinture & dessin : vocabulaire typologique et technique*, Paris, Éditions du patrimoine, CMN, 2009, volumes 1 & 2, 1249 p.

BERTHOLON Régis, RELIER Caroline, « Les métaux archéologiques » in BERDUCOU Marie-Claude (dir.), *La conservation en archéologie ; méthodes et pratique de la conservation- restauration des vestiges archéologiques*, Paris, Messon, 1990, p. 163 – 221.

BERTHOLON Régis, « Proposition d'une méthode de description de la corrosion adaptée aux objets métalliques archéologiques : schéma général de la méthode », in *Cahier technique de l'ARAFU n°9 : XVII^e Journée des Restaurateurs en Archéologie*, Compiègne, 2001, p. 56 – 65.

BOWRON Edgar Peters, « A Brief History of European Oil Paintings on Copper, 1560-1775 », in BARGELLINI Clara, BOWRON Edgar Peters, BALLINGER James k. et al., *Copper as Canvas, Two*

Centuries of Masterpiece Paintings on Copper, 1575 – 1775, New York, Oxford University Press, Inc., 1999, p. 9 – 30.

BRANDI Cesare, *Théorie de la restauration*, Rome, 1963, traduit de l'italien par BACCELLI Monique, Paris, Allia, 2011, 139 p.

BRIMONT Thierry (de), *Le XVIe Siècle et les guerres de la Réforme en Berry*, Paris, A. Picard, 1905, 2 vol.

CANO Emilio, RAMÍREZ - BARAT Blanca, TERESA MOLINA María, « Testing protective coatings for metal conservation: the influence of the application method » in *Heritage Science*, 2023, [en ligne] < http://researchgate.net/publication/370714540_Testing_protective_coatings_for_metal_conservation_the_influence_of_the_application_method > (consulté le 2 juin 2025).

CARU Laura, MUGNIOT Laurence, « Mise au point d'un dispositif de doublage réversible pour les supports métalliques de peintures. Restauration de *l'Allégorie de la nuit*, peinture à l'huile sur cuivre attribuée à l'entourage de Jan Brueghel dit de Velours » in AUFAURE Cécile, LAVIT Oriane, *Réversibilité, irréversibilité et « retraitabilité » en conservation – restauration*, Amiens, C2RMF, 2021, p. 71 – 80.

CARLYLE Leslie, POMBO CARDOSO Isabel, VEGA Daniel, « Investigation and testing to develop an infill formula suitable for oil paintings on copper » in BAATZ Wolfgang, BROERS Nico, CARLYLE Leslie et al., *Paintings on copper and other metal plates: production, degradation and conservation issues*, Valence, Espagne, ComunicaCG, 2017, p. 187 – 198.

CAVALERI Tiziana, DIANA Eliano, FAILLA Maria Beatrice, et al., « Preliminary study of the formation of cracking and flaking phenomena on oil paintings on copper through the artificial aging of two miniature paintings » in *Journal of the Institute of Conservation*, vol 47, n°1, 2024, [en ligne] < <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19455224.2023.2299458> >

CENNINI Cennino, *Il libro dell'arte*, 1437, traduction de DÉROCHE Colette, Paris, éditions Berger-Levrault, 1991, 408p.

Centre d'Information du Cuivre, Laiton et Alliages (CICLA), *Les propriétés du cuivre et de ses alliages*, Paris, éditions Variances, 1992, 80 p.

CHARMEIL Alphonse Joseph, « Musée de Bourges. – Objets nouvellement entrés. » in *Journal du Cher* vol. LXIII, n°74, p.3, [1870, en ligne], <<https://www.retronews.fr/journal/journal-du-cher/21-juin-1870/1133/3503601/3>> (consulté le 20 janvier 2024).

CHULIÁ BLANCO Inmaculada, FERRAZZA Livio, MADRID GARCÍA José Antonio et al., « Valoración científico-técnica de la pintura sobre cobre : Casos de estudio » in BAATZ Wolfgang, BROERS Nico, CARLYLE Leslie et al., *Paintings on copper and other metal plates : production, degradation and conservation issues*, Valence, Espagne, ComunicaCG, 2017, 226 p.

CREMONESI Paolo, SIGNORINI Erminio, *Un approccio alla pulitura dei dipinti mobili*, Padoue, Il prato, 2012, 254 p.

CUZIN Jean-Pierre, « Au Louvre d'après les maîtres », In *Copier Créer, de Turner à Picasso : 300 œuvres inspirées par les maîtres du Louvre*, Paris, musée du Louvre, 26 avril – 26 juillet 1993, catalogue sous la dir. de Christophe CLEMENT, Paris, Réunion des musées nationaux, 1993.

DOHERTY Tiana, LEONARD Mark, WADUM Jørgen, « Brueghel and Rubens a Work : Technique and the Practice of Collaboration » in WOOLLETT Anne T. (dir.), *Rubens & Brueghel, a Working Friendship*, Los Angeles, J. Paul Getty Trust, 2006, p. 215 – 251.

DOWN Jane L., *Compendium des adhésifs pour la conservation*, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2015, 286 p.

DUNKERTON Jill, « Retouching with Gamblin Conservation Colors » in ELLISON Rebecca, SMITHEN Patricia, TURNBULL Rachel, *Mixing and Matching : Approaches to Retouching Paintings*, Londres, Archetype Publication Ltd., BAPCR, 2010, p. 92 – 100.

DUVAL Alain R., MARTIN Elisabeth, « Les deux variétés de jaune de plomb et d'étain: étude chronologique », in *Studies in Conservation*, Vol. 35, No. 3, 1990, p. 117 – 136.

European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations, *E.C.C.O. Professional Guidelines*, Bruxelles, 2002, 2 vol.

FELLER Robert L., JONES Elizabeth H., STOLOW Nathan *On Picture varnishes and their solvents*, Cleveland, Press of Case Western Reserve University, 1971, 282 p.

FELIBIEN André, *Des principes de l'architecture, de la sculpture, de la peinture, et des autres arts qui en dépendent : avec un Dictionnaire des termes propres à chacun de ces arts*, Paris, J-B Coignard, 1667, 795 p.

FONTAINE Jean (de la), « Pour le cuivre » in *L'Académie de la peinture . Nouvellement mis au jour pour instruire la jeunesse à bien peindre en huile & en miniature.*, Paris, J.-B. Loyson, 1679, vol. 2, p. 28-29.

FUSTER LÓPEZ Laura, *Estudio de la idoneidad de las masillas de relleno en el tratamiento de lagunas en pintura sobre lienzo. Evolución histórico-técnica y análisis físico-mecánico*, [Thèse doctorale], Département de conservation-restauration, Universidad Politécnica de Valencia, Espagne, 2006.

GAMBLIN Robert, LEONARD Mark, RIE René (de la), et al., « Development of New Material for Retouching » in *Studies in Conservation*, Vol. 45, Contributions to the Melbourne Congress, octobre 2000.

GARCIA GOMEZ Isabel, *Le soclage dans l'exposition : en attendant la lévitation des objets*, Dijon, Office de Coopération et d'Information Muséales, 2001, 142 p.

GENEREUX Arian, *Les huiles sur cuivre en Nouvelle-France au XVII^{ème} siècle : circulation et usages [mémoire d'étude]*, Montréal, Université du Québec, 2010.

GORDON Julie, Development of an analytical strategy for the study and preservation of painted metal objects in museum collections, [thèse], Paris, Sorbonne Université, 2022.

GRAAF Johannes Alexander (van der), « Developpement of Oil Paint and the Use of Metal plates as a support », in *Conservation and Restauration of Pictorial Art*, BROMMELLE Norman, SMITH Perry, Londres, Butterworths, IIC, 1976.

GRAAF Johannes Alexander (van der), *Het de Mayerne Manuscript als bron voor de schildertechniek van de barok*, Mijdrecht, Verweij, 1958.

GRABOW Nicole, GRISSOM Carol A., SMITH RILEY Corey, et al., « Evaluation of Coating Performance on Silver Exposed to Hydrogen Sulfide » *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 52, n°2, 2013, p. 82 – 86, [en ligne] < <http://dx.doi.org/10.1179/0197136013Z.0000000007> > (consulté le 30 mai 2025).

GREENSPAN Frank P., « The Convenient Preparation of Per-acids » in *Journal of the American Chemical Society*, vol. 68, n° 5, mai 1946, [en ligne] < <https://doi.org/10.1021/ja01209a502> > (consulté le 29 mai 2025).

GUILLOD Gaëtan, *Étude et conservation-restauration d'un « Planétaire ou machine uranographique » conservé à l'Observatoire de Paris. Étude comparative d'abrasifs pour le nettoyage de l'argenteure à la pâte*, Médiathèque numérique de l'Inp, 2024, [en ligne] < <https://mediatheque-numerique-plus.Inp.fr/#/media?id=32365&context=text-search&query=Guillod%252C+Ga%252C3%25ABtan> > (consulté le 16 mai 2025)

GUNN Michèle, MARTIN Elisabeth, « Mécanisme d'altération d'un alliage cuivreux en présence d'un liant huileux » in GOUPY Jacques, MOHEN Jean-Pierre (dir.), *Art et chimie : la couleur*, [actes du congrès], Paris, CNRS éditions, 2000, p. 141 – 146.

HESSEL Bertil (dir.), *Le maniérisme en Italie*, Paris, Société des Périodiques Larousse, 1997, (coll. L'histoire de l'Art), vol. 11,

HORIE Velson C., *Materials for Conservation: Organic consolidants, adhesives and coatings*, Londres Boston, Butterworths, 1987, 281 p.

HORIE Velson C., *Materials for Conservation: Organic consolidants, adhesives and coatings*, Amsterdam Boston, Butterworths, réédition. 2010, 449 p.

HOROVITZ Isabel, « The materials and techniques of European paintings on copper support », in BARGELLINI Clara, BOWRON Edgar Peters, BALLINGER James k. et al., *Copper as Canvas, Two Centuries of Masterpiece Paintings on Copper, 1575 – 1775*, New York, Oxford University Press, Inc., 1999, p. 9 – 30.

HUGHES Richard, ROWE Michael, *Coloration et patine des métaux*, Thames and Hudson Ltd, 1991, trad. DUEZ Nicolas, Éditions Vial, 2014.

Institut canadien de conservation, *Mise en réserve des métaux*, Note de l'ICC 9/2, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1995, [en ligne] < <https://www.canada.ca/fr/institut->

conservation/services/publications-conservation-preservation/notes-institut-canadien-conservation/mise-reserve-metaux.html > (consulté le 26 juin 2025)

Institut canadien de conservation, *Le soin des pièces de monnaie et des médailles*, Note de l'ICC 9/4, Ottawa, Institut canadien de conservation, 1997, [en ligne] < <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/publications-conservation-preservation/notes-institut-canadien-conservation/soin-pieces-monnaie-medailles.html> > (consulté le 26 juin 2025)

JOSSART-DELATTE Marie-Christine, « Conférence. Les Bienheureuses Ursulines martyres de Valenciennes » in *Ursulines de l'Union Romaines* [conférence], [en ligne], Valenciennes, 23 octobre 2019 < <https://ursulines-roman-union.org/fr/blessed-ursuline-martyrs-of-valenciennes> > (consulté le 10 février 2025).

KASIULYTE Ruta, « Conservation of a double-sided painting on copper plate at the Lithuanian art museum » in BAATZ Wolfgang, BROERS Nico, CARLYLE Leslie et al., *Paintings on copper and other metal plates : production, degradation and conservation issues*, Valence, Espagne, ComunicaCG, 2017, p. 165 – 168.

LAROCHE Simon, *Étude et conservation-restauration d'un rétrécis de cheminée en lave reconstituée émaillée (Hector Guimard et Eugène Gillet, vers 1901- 1907 ; Paris, musée d'Orsay). Étude de la précision de rendus de surface obtenus par des technologies de numérisation et d'impression 3D comme alternative à la prise d'empreinte silicone*, Médiathèque numérique de l'Inp, [mémoire], 2013, [en ligne] < <https://mediatheque-numerique-plus.Inp.fr/#/media?id=32371&context=text-search&query=Larocche%252C+Simon> > (consulté le 10 juin 2025).

LEEGENHOEK Isabelle, « Les tableaux peints sur cuivre, origine, constitution, conservation », in *Art et curiosité*, janvier-mars 1986, n° 99, p. 7 – 21.

LE GUEN Monique , « La boite à moustache pour sensibiliser à la statistique », in dir. VAN METER Karl M., *Bulletin de Méthodologie Sociologique*, n°73, janvier 2002, [en ligne], < <https://www.jstor.org/stable/i23884605> > (consulté le 20 juin 2025)

MAPEL Agnès, *Contribution à l'histoire de la restauration des peintures de chevalet en France, de 1750 à nos jours : dossier de restauration : « Nativité et Adoration des Mages » de Giovanni di Francesco. Albert Besnard : Esquisse en vue de la décoration de la Salle ...*, Médiathèque numérique de l'Inp, 15 octobre 1983 (consulté le 16 mai 2025), [en ligne] < <https://mediatheque-numerique.Inp.fr/documentation-oeuvres/memoires-diplome-restaurateurs-patrimoine/contribution-lhistoire-restauration-peintures-chevalet-en-france-1750-nos-jours-dossier-restauration-nativite-adoration-mages-giovanni> >

MASLIN HULME Edward, *Renaissance and Reformation*, New York, The Century co., 1923, p. 507-510

MASSCHELEIN-KLEINER Liliane, *Liants, vernis et adhésifs anciens*, Bruxelles, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 1992, 123p.

MASSCHELEIN-KLEINER Liliane, *Les solvants*, Bruxelles, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 1994, 131p.

MAYERNE Théodore (Turquet de), *Pictoria, sculptoria et quae subalternarum artium*, 1620, traduit par FAIDUTTI Marcel, VERSINI Camille, Lyon, Audin, 1977.

MECQUENEM Clément (de), *Study of smalt degradation mechanism: identification of factors influencing degradation and digital simulation of the original colors of artworks using artificial neural networks*, [these], Paris, Université Paris-Saclay, 2024, [en ligne] < <https://theses.hal.science/tel-04995635> > (consulté le 7 avril 2025).

MERIMEE Jean François Léonor, *De la peinture à l'huile, ou Des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, Paris, Huzard, 1830.

MICHALSKI Stefan, *Agent de détérioration : Lumière, ultraviolet et infrarouge*, Ottawa, Institut Canadien de Conservation, 2018, [en ligne] < <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/agents-deterioration/lumiere.html> > (consulté le 26 juin 2025).

MOFFETT Danal L., « Wax Coatings on Ethnographic Metal Objects: Justification for Allowing a Tradition to Wane », in *Journal of the American Institute for Conservation*, Washington D.C., American Institute for Conservation of Historic and Artistic, n°1, vol. 35, 1996, p. 1–7.

MONTGOMERY Scott B., « III. Bones and More Bones: Relics and the Spread of the Cult » in *St Ursula and the Eleven Thousand Virgins of Cologne: relics, reliquaries and the visual culture of group sanctity in the late medieval Europe*, Bern, Peter Lang, 2010, 207 p.

MUGNIOT Laurence, *Objet d'affectation. Étude, restauration et conservation de six portraits miniature peints à l'huile (Chantilly, Musée Condé). Évaluation des contraintes provoquées par l'encadrement et adaptation du montage*, [mémoire de fin d'étude] Médiathèque numérique de l'Inp, 2007, (consulté le 17 janvier 2025), [en ligne].

MURGUI CERVERA Adela, RODA CIUDAD Aida, VÁZQUEZ ALBALADEJO Cristina, « Proceso de restauración de dos pinturas sobre cobre del siglo XVIII procedentes de los fondos pictóricos de la diputación de Valencia » in BAATZ Wolfgang, BROERS Nico, CARLYLE Leslie et al., *Paintings on copper and other metal plates : production, degradation and conservation issues*, Valence, Espagne, ComunicaCG, 2017, p.159 – 164.

MURRAY Linda, *The Late Renaissance and Mannerism*, New York City, Frederick A. Praeger, 1967, 215 p.

Musée de Bourges, *Catalogue du musée de Bourges, Peinture*, Bourges, 1869, [registre], [REG-SN-10].

Musée de Bourges, « Peintures se trouvant dans la salle Jacques Cujas » in *Musée de Bourges, inventaire des salles de peinture et des vitrines*, Bourges, 1932, [registre], [REG-SN-13].

Musée de Bourges, « Peintures : Sujets divers » in *Musée de Bourges – Catalogue ancien des objets contenus dans le musée du Cher débuts classés par substance*, Bourges, s.d., [registre], [REG-SN-5].

Musée de Bourges, « Peintures sur cuivre » in *Catalogue ancien par matières, bois – métal – pierre – etc. avec table des natures d'objets par donateurs 1840 – 1865*, Bourges, s.d., [registre], [REG-SN-6].

PAVLOPOULOU Lydia-Chara, WATKINSON David, « The degradation of oil painted copper surfaces », in *Studies in Conservation*, vol 51, n°1, 2006, p. 55 – 65.

PECTU Filip Adrian, « Theoretical and practical considerations on the presence of lead soaps in degradation of an 18th century oil painting on a copper support », in BAATZ Wolfgang, BROERS Nico, CARLYLE Leslie et al., *Paintings on copper and other metal plates : production, degradation and conservation issues*, Valence, Espagne, ComunicaCG, 2017, p.145 – 152.

PEREGO François, « Cuivre » in *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Paris, BELIN , 2005, p. 248 – 250.

PERNETY Antoine-Joseph, *Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure ; avec un Traité pratique des différentes manières de peindre, dont la théorie est développée dans les articles qui en sont susceptibles...*, Paris, Bauche, 1757.

PERNOT Michel (dir.), *Quatre mille ans d'histoire du cuivre. Fragments d'une suite de rebonds*, Bordeaux, Ausonius éditions, (coll. THEA), 2017, 355 p.

PETIT Agathe, *Étude et conservation – restauration d'un modèle anatomique en verre de Sepia officinalis de Leopold et Rudolf Blaschka, 1890, (Strasbourg, musée zoologique). Thermo-moulage de plaques de résines synthétiques : une nouvelle méthode de mise en forme d'un comblement transparent sans apport de solvant*, Bibliothèque de l'Inp, [mémoire de fin d'étude], 2020.

Pieter de Witte, Pietro Candido, *Un pittore del Cinquecento tra Volterra e Monaco*, Volterra, Palazzo dei Priori, 2009, catalogue sous la dir. Carlo GROPPi, Alessandro TOGOLI, Ivo GABELLI, Milan, Silvana Editoriale, 2009.

PILES Roger (de), *Les premiers éléments de la peinture pratique*, Paris, Nicolas Langlois, 1684, rééd. Genève, Minkoff Reprint, 1973.

RIE René (de la), « Polymer additives for synthetic low-molecular-weight varnishes » In KAN Lawrence, *Preprints, 10th Triennial Meeting, ICOM-CC, Vol. 2, Washington D.C., Allen Press, 1993.*

RIZZO Loredana, *Come restaurare i dipinti. Su tavola, tela, carta, rame, vetro*, Rome, EdUP, 2008, 208 p.

ROBBIOLA Luc « Histoire d'une hache à douilles de l'âge du bronze ou une autre vision de la corrosion des bronzes archéologiques » in *Cahier technique de l'ARAAFU n°1 ICOMcc-SFIIC*, Compiègne, 1994, p. 27 – 37.

SCHRÖTER Julie, *L'étude comparative des systèmes de protection transparent pour le patrimoine en fer peint, Rapport de stage effectué au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques*, sous la direction d'Annick Texier, Paris, Université Paris I Sorbonne, 2007/2008, [Master 2 professionnel en conservation-restauration des biens culturels] (non publié), 2008.

SCHRÖTER Julie, *L'étude et la conservation-restauration du fer peint : le cas d'une croix tombale en fer forgé peint au musée des arts appliqués Vienne*, Autriche, [mémoire en master 2 en conservation-restauration des biens culturels], Université Paris I Sorbonne, (non publié), 2009.

SCHRÖTER Julie, « La conservation-restauration d'une croix tombale en fer forgé polychrome du Musée des Arts Appliqués de Vienne, Autriche : élimination d'un ancien vernis de restauration et application d'une nouvelle protection », in *Colloque autour du Métal : étude, conservation, restauration*, Tours, ARSET, 2010.

SCHULTE Karin, « Mattierte Firnisse » In MENCK-SCHAA Amelie, REUBER Lena, SCHULTE Kari et al. *Firnis von matt bis glänzend, Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut, Band 19*, Fachhochschule Köln. Hrsg. Hans Portsteffen, Siegl, Munich, 2008, p. 110.

SELWYN Lyndsie, « Copper » in *Metals and Corrosion: a Handbook for the Conservation Professional*, Ottawa, Institut canadien de conservation, 2004, p. 51 – 71.

SUTTER Julie, « Etude et conservation-restauration d'une enseigne en alliage ferreux, peinte sur ses deux faces, Musée Unterlinden de Colmar. Évaluation de l'impact de deux traitements inhibiteurs de corrosion sur une couche picturale à l'huile composé... », Médiathèque numérique de l'Inp, [mémoire], 2013, [en ligne] < <https://mediatheque-numerique.lnp.fr/documentation-oeuvres/memoires-diplome-restaurateurs-patrimoine/aux-trois-rois-etude-conservation-restauration-dune-enseigne-en-alliage-ferreux-peinte-sur-ses-deux-faces-musee-unterlinden-colmar> > (consulté le 6 février 2025),

TOMMASI FERRONI Sabina, SALERNO Carlo Stefano, « Pigments à base de verre dans la peinture de la Renaissance et du baroque d'après les traités de Murano édités et inédits. » in GOUPY Jacques, MOHEN Jean-Pierre (dir.), *Art et chimie, la couleur*, Paris, CNRS éditions, 2000, p. 43 – 48.

TYLECOTE Ronald Frank, *A History of Metallurgy*, Londres, The Institute of Materials, 1992.

VASARI Georgio, « Sebastiano del Piombo » in CHASTEL André (dir.), *Les vies des meilleurs peintres, sculpteurs et architectes*, Paris, Berger-Levrault, (coll. Arts), 1984, vol. VII, p. 208 – 230.

VOLFOVSKY Claude (dir.), *La conservation des métaux*, Paris, CNRS, 2001, 295 p.

VOLK-KNÜTTEL Brigitte, *Peter Candid*, Berlin, Deutscher Verlag für Kunstwissenschaftp, 2011

WADUM Jørgen, « Antwerp copper plates », in BARGELLINI Clara, BOWRON Edgar Peters, BALLINGER James k. et al., *Copper as Canvas, Two Centuries of Masterpiece Paintings on Copper, 1575 – 1775*, New York, Oxford University Press, Inc., 1999, p. 93 – 116

WEGWITZ Léa, *Une fantaisie du patrimoine hippomobile. Étude technique et restauration d'un traîneau d'apparat en bois peint et doré (musée National de la Voiture et du Tourisme, Compiègne) : recherche sur le comportement des dorures à la mixtion en extérieur et l'opportunité de leur protection dans le cas d'un objet de musée*, [mémoire de fin d'étude] Médiathèque numérique de l'Inp, 2010, [en ligne] < <https://mediatheque-numerique-plus.lnp.fr/#/media?id=2008&context=text-search&query=Wegwitz%252C+L%25C3%25A9a> > (consulté le 17 juin 2025).

WESTERMANN Ekkehard, "Copper production, trade and use in Europe from the end of the fifteenth century to the end of the eighteenth century", in BARGELLINI Clara, BOWRON Edgar Peters, BALLINGER James k. et al., *Copper as Canvas, Two Centuries of Masterpiece Paintings on Copper, 1575 – 1775*, New York, Oxford University Press, Inc., 1999, p. 117 – 130.

WYZEWA Teodor (de) , « Sainte Ursule » in *La légende dorée / le bienheureux Jacques de Voragine* [en ligne]. Traduit du latin d'après les plus anciens manuscrits avec une introduction, des notes et un index alphabétique. Paris : Perrin, 1910. <<http://catalogue.bnf.fr/ark:/12148/cb11950306s>> (consulté le 23 octobre 2025).

ZILOTY Alexandre, *La découverte de Jean Van Eyck et l'évolution du procédé de la peinture à l'huile du Moyen âge à nos jours*, Paris, Floury, 1947, 271 p.

ANNEXES

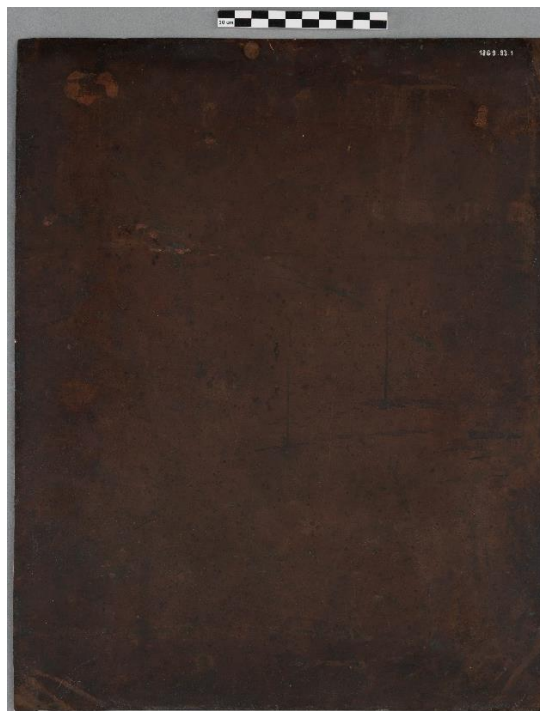
I ANNEXE PHOTOS AVANT-APRÈS

I.1 APRÈS CONSERVATION-RESTAURATION

(Se référer aux premières photos pour l'échelle)



ANNEXE 1 LUMIÈRE DIRECTE VISIBLE, FACE



ANNEXE 2 LUMIÈRE DIRECTE VISIBLE, REVERS



ANNEXE 3 LUMIÈRE UV, FACE



ANNEXE 4 LUMIÈRE UV, REVERS

I.2 AVANT CONSERVATION-RESTAURATION



ANNEXE 5 LUMIERE DIRECTE VISIBLE, FACE



ANNEXE 6 LUMIERE DIRECTE VISIBLE, REVERS



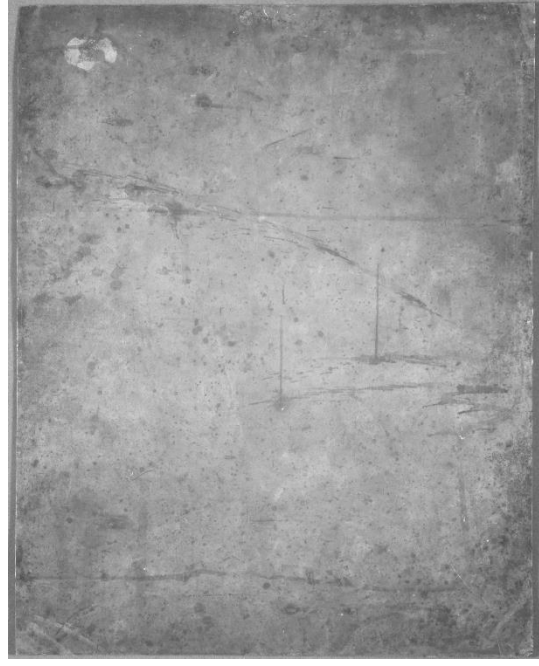
ANNEXE 7 LUMIERE RASANTE HAUT VISIBLE, REVERS



ANNEXE 8 LUMIERE RASANTE SENESTRE VISIBLE, REVERS



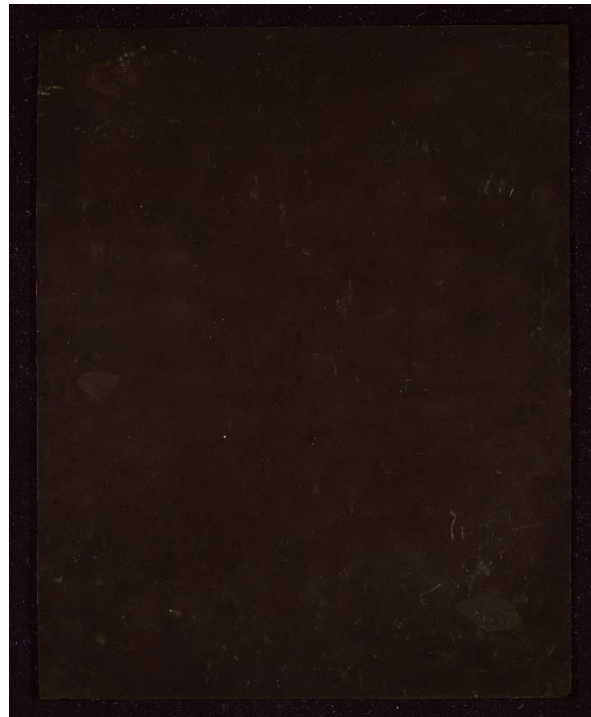
ANNEXE 9 LUMIERE DIRECTE INFRAROUGE, FACE



ANNEXE 10 LUMIERE DIRECTE INFRAROUGE, REVERS

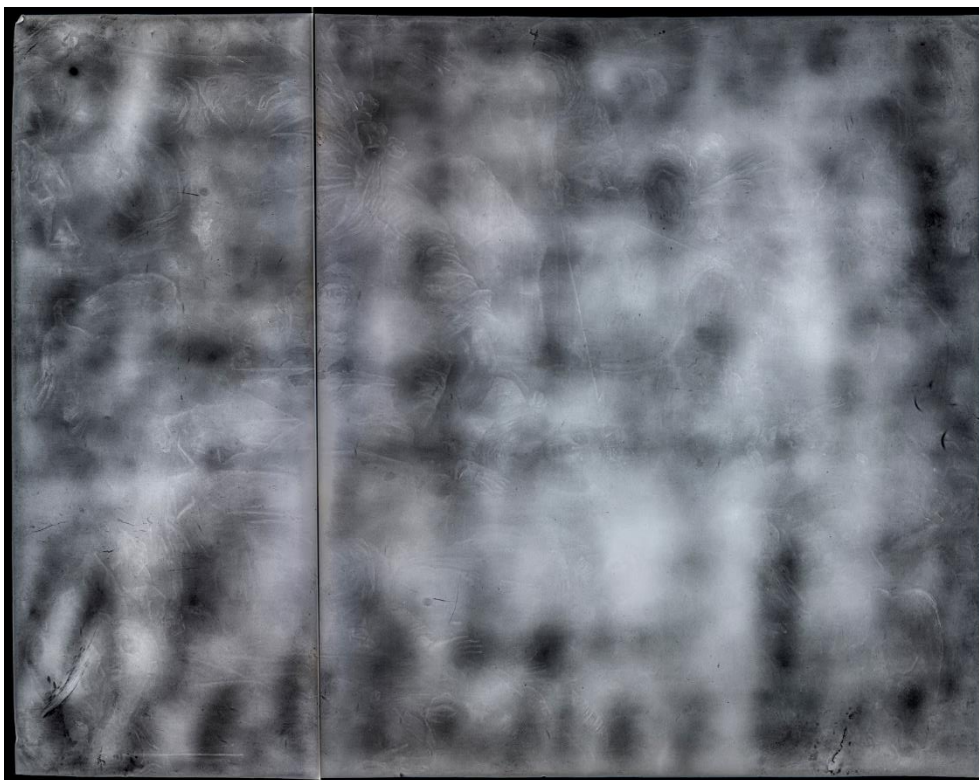


ANNEXE 11 LUMIERE UV, FACE

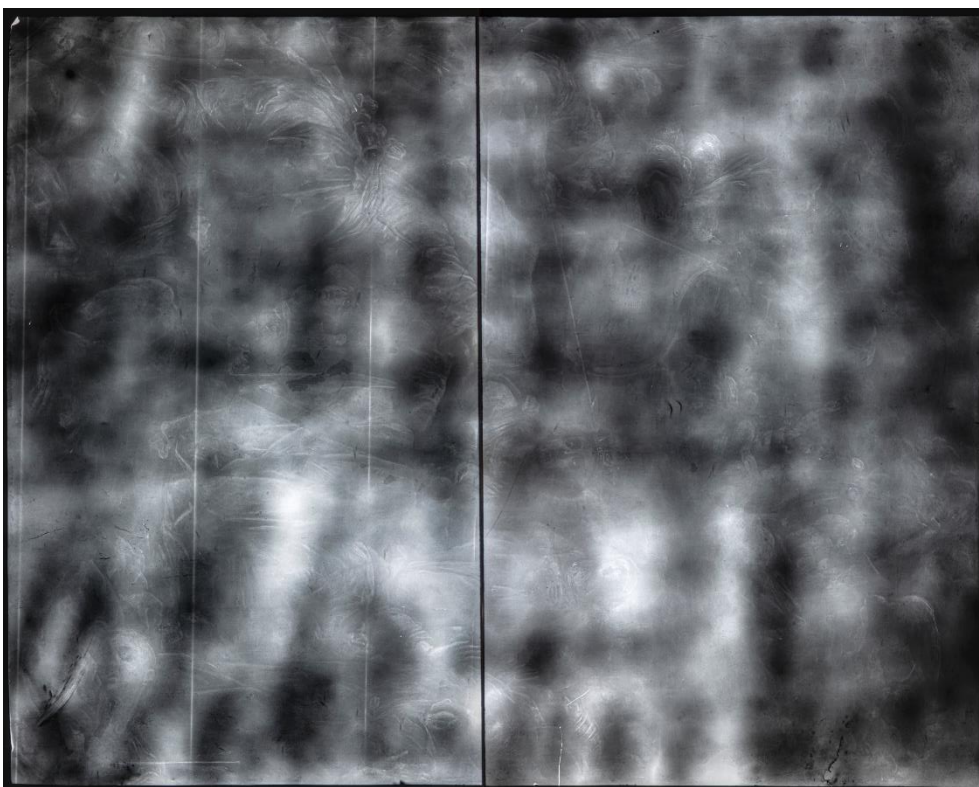


ANNEXE 12 LUMIERE UV, REVERS

I.3 RADIOGRAPHIES RAYON X



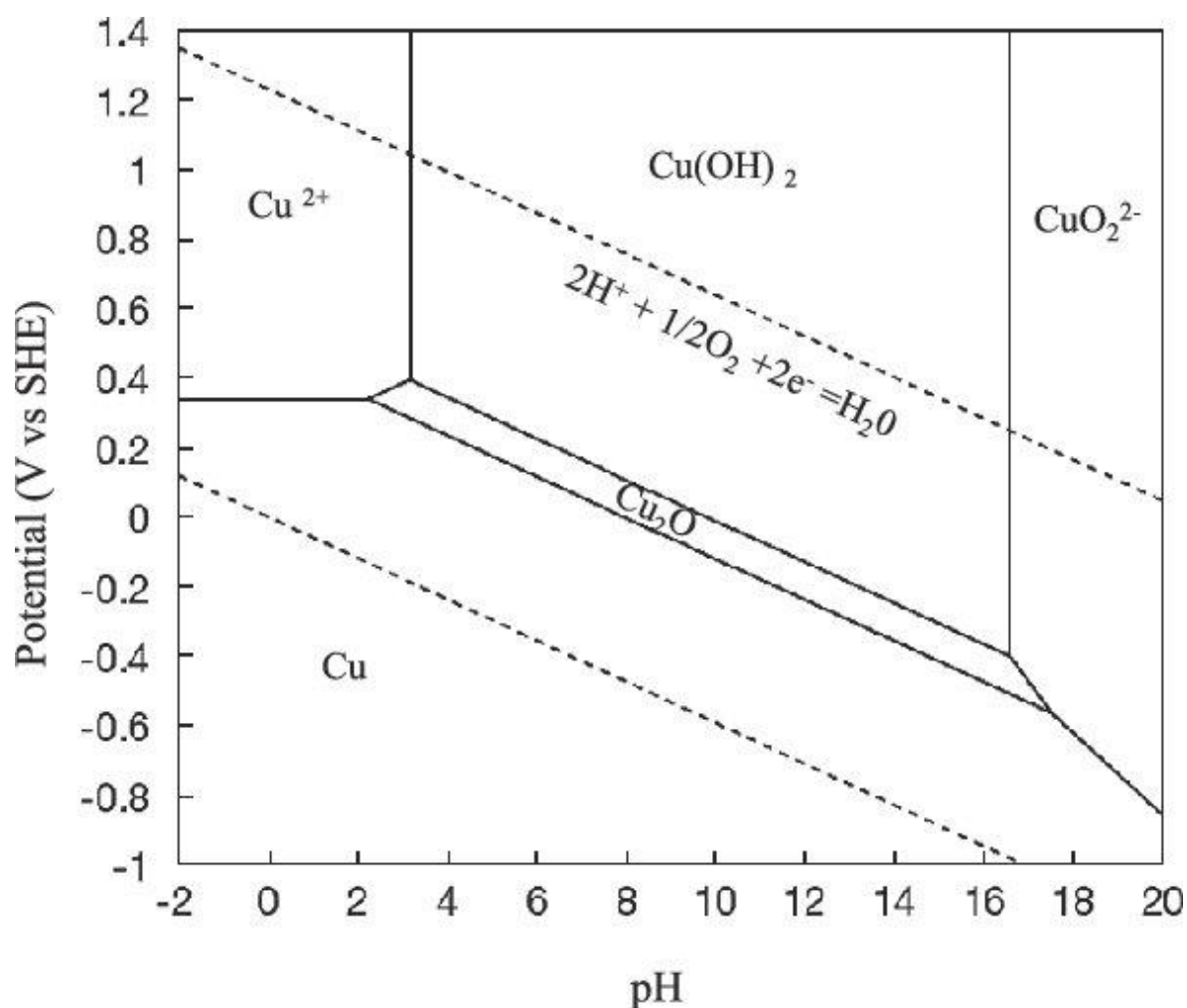
ANNEXE 13 RADIOGRAPHIE RAYON X CLAIRE



ANNEXE 14 RADIOGRAPHIE RAYON X FONCEE

II ANNEXE ÉTUDE TECHNIQUE

II.1 DIAGRAMME DE POURBAIX



FUJIWARA Hidemichi, HIRAYAMA Yosuke, RIKIHISA Hiroaki, « Effect of sodium hydroxide on the particle diameter of copper nanoparticles synthesized by liquid phase method using sodium borohydride » in *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol 65, n°7, 2018, [en ligne]

<https://www.researchgate.net/publication/326855167_Effect_of_Sodium_Hydroxide_on_the_Particle_Diameter_of_Copper_Nanoparticles_Synthesized_by_Liquid_Phase_Method_Using_Sodium_Borohydride/stats>

Rapport d'analyse

Laboratoire de Recherche de l'INP

Œuvre : INP2024-102

Élève : Emma TAMALET

Spécialité : Peinture

Titre : *Martyr de sainte Ursule et des Vierges*

Auteur, époque/date, Ville, musée : anonyme, XVI – XVIIe, Musée de Bourges, Cher (18)

N° d'inventaire : 1869-93.2

N° d'inventaire INP : INP2024-102

SOMMAIRE

1. PRESENTATION DE L'ŒUVRE
2. PRESENTATION DES DEMANDES D'ANALYSES ET PRELEVEMENTS
3. METHODES ANALYTIQUES ET CONDITIONS OPERATOIRES
4. RESULTATS
5. DISCUSSION/CONCLUSION

Laboratoire de Recherche de l'INP

Auteur(s) : Elisa Perruchini et Chloé Ranchoux

Ce rapport, avec ses annexes, comporte 43 pages.

Sa reproduction totale ou partielle est soumise à l'accord de l'Institut national du patrimoine.

Rapport d'analyse – Laboratoire de Recherche de l'INP – Emma TAMALET

I. PRESENTATION DE L'ŒUVRE

L'œuvre intitulée « *Martyr de sainte Ursule* » réalisée par un auteur anonyme, est une huile sur cuivre, non datée provenant du Musée de Bourges.

La peinture sur cuivre est une technique utilisée en Europe de l'Ouest au XVIII^e siècle, qui s'essouffie à la fin du XVIII^e siècle. Les plaques de cuivre sont martelées et/ou laminées. La préparation offre d'objets à peindre, à l'instar d'un support en bois, mais elle est souvent utilisée pour la réalisation de médailles et de bijoux. Elle est souvent utilisée pour la réalisation de médailles et de bijoux. Elle est souvent utilisée pour la réalisation de médailles et de bijoux.



Figure 1 : Photographie de l'œuvre avant restauration © Inp / cliché Emma Tamalet

II. PRESENTATION DES DEMANDES D'ANALYSES ET PRELEVEMENTS

A. Demandes d'analyses

L'élève a déterminé les informations nécessaires à la compréhension de son œuvre et aux traitements de restauration à réaliser.

L'élève a tout d'abord identifié les informations nécessaires à sa restauration et/ou l'élaboration de son PTS afin que le laboratoire réalise ces analyses en priorité :

L'élève souhaitait comprendre la stratigraphie – et donc l'histoire – de son œuvre. Le but était d'identifier les couches originales et les distinguer d'éventuels repeints, ainsi que de mettre en évidence la ou les couches de vernis (possibilité de vernis intermédiaires originaux, de vernis de restauration, etc.).

L'élève a également listé les analyses à réaliser à des fins documentaires :

- L'élève souhaitait identifier la nature des pigments et liants des strates mises en lumière lors de l'observation de la stratigraphie.
- L'élève souhaitait connaître la composition du vernis pour l'étude technique de son œuvre.

B. Description des prélèvements réalisés

Plusieurs prélèvements ont été réalisés (Tableau 1).

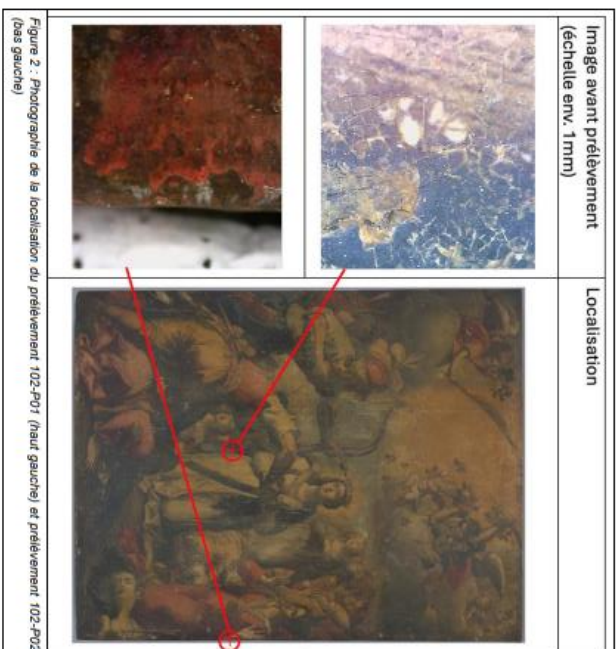
Tableau 1 : Tableau récapitulatif des prélèvements réalisés et des analyses planifiées

Référence	102-P01	102-P02	102-P03
Figure	2	2	3
Description	prélèvement lacune centrale, drapé noir du personnage de Saint Ursule	prélèvement vêtement rouge personnage féminin de droite	prélèvement vernis de surface
Demande	Observation coupe stratigraphique et identification nature des liants et pigments	Observation coupe stratigraphique et identification nature des liants et pigments	Analyse composition
Hypothèses			vernis naturel
Microscope			
µATR			
GC/MS			
MEB			
Tests microchimiques			

Deux prélèvements ont été réalisés pour l'étude de la stratigraphie de l'œuvre :

- 102-P01 prélevé au niveau de la lacune centrale, sur le drapé noir du personnage de Saint Ursule (Figure 2)
- 102-P02 prélevé au niveau du vêtement rouge du personnage féminin de droite (Figure 2)

Un prélèvement du vernis a été réalisé à l'aide d'un scalpel (102-P03) (Figure 3).



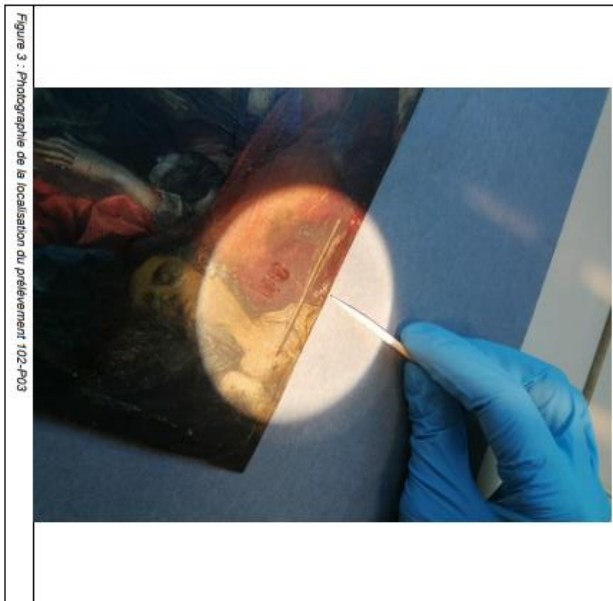


Figure 3 : Photographie de la localisation du prélèvement 102-P03

III. Méthodes analytiques et conditions opératoires

A. Réalisation, observation et analyses sur coupes stratigraphiques

A.1. Réalisation des coupes stratigraphiques et Etudes stratigraphiques

Ces prélèvements ont d'abord fait l'objet d'observations à la loupe binoculaire (Nikon SMZ-800) avant d'être inclus dans une résine polyester (ESCL SODY 33) puis abrassé au carboré de silicium et poli à la poudre diamantée (1 µm) avec de la vaseline comme lubrifiant de façon à obtenir des coupes stratigraphiques polies.

Les échantillons ont été examinés par microscope optique (Nikon Eclipse ME600) sous différentes lumirosités (lumière naturelle, lumière polarisée/analyse et sous UV). Ils ont également été observés par microscope numérique (KEYENCE Série VHX-7000) à différents grossissements et lumirosités (lumière naturelle, lumière polarisée).

5

A.2. Analyses au Microscope électronique à balayage (MEB-EDS)

Les échantillons inclus ont été placés sur des plots métalliques recouverts d'un adhésif en carbone double face afin d'améliorer la conductivité et prévenir l'accumulation de charges. Les coupes stratigraphiques ont ensuite été examinées au Microscope électronique à Balayage (MEB) à pression variable Hitachi SU3500 avec le soutien de Gérardine Troudiars (Ingénieur d'études, Responsable du service de microscope électronique à balayage, Plateau Technique de Microscopie Electronique et de Microanalyses du MNHN), sous différents grossissements. Ses observations à haute résolution peuvent se réaliser sur des échantillons non conducteurs et non métallisés (grâce à la pression variable). Des analyses chimiques élémentaires par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy), ainsi que des cartographies spectrales élément par élément ont ensuite été effectuées.

A.3. Analyses µ-ATR-IR/FT-IR

La spectroscopie infrarouge utilisée en réflexion totale atténuée (ATR) est une technique d'analyse qualitative simple à mettre en œuvre et « non destructive » (même si celle-ci peut endommager l'échantillon analysé). Le résultat de cette analyse permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire et les liaisons chimiques des matériaux organiques ou inorganiques analysés. Un spectre infrarouge permet de mettre en évidence la présence de certains groupements fonctionnels grâce à des bandes d'absorption caractéristiques et constitue donc « l'empreinte » du matériau.

Les mesures d'imagerie spectroscopique micro ATR-IR/FT ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre IR/FT Spectrum Two de Perkin Elmer couplé à un microscope Spotlight 400 (Perkin Elmer). Cet appareil est équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide, d'un microscope optique et d'une table motorisée. Les spectres ont été acquis dans la région spectrale 4000-150 cm⁻¹, à une résolution de 4 cm⁻¹, avec une moyenne de 32 balayages. Les images chimiques des composés mesurés ont été recueillies en traçant l'absorbance intégrée de leurs bandes spectrales d'intérêt dans l'ensemble des milliers de spectres en fonction de tous les pixels de la zone analysée, représentant la distribution spatiale de l'absorbance de la bande spectrale spécifique d'intérêt. Ces images chimiques sont présentées dans une carte de couleurs. Les spectres sont présentés en transmission (%T), avec correction automatique du bruit de fond. Le traitement des données a été effectué avec le logiciel SpectrumMAGE™ (PerkinElmer).

A.4. Tests microchimiques sur coupes stratigraphiques

Des tests microchimiques ont été réalisés afin de confirmer ou infirmer les résultats précédemment obtenus. Le protocole permet, sur une même coupe stratigraphique, de tester la présence de protéines et/ou huiles, sans avoir à poncer entre chaque spot-test¹.

B. Analyses GCMS

Le protocole utilisé pour la préparation et l'analyse de l'échantillon de vernis est une extraction avec 300µl de CH₂Cl₂/MeOH (95/5 v/v), 4x15min aux ultrasons + vortex 15min (étape réalisée 3 fois afin de collecter le maximum de lipides). Une prise de masse des flacons avant et après extraction a été effectuée afin de contrôler l'efficacité de l'extraction. Après évaporation, les échantillons ont été repris dans 100µl de CH₂Cl₂/MeOH (95/5 v/v) placés dans flacon à injecter. Après évaporation, les échantillons ont été transférés au BSTFA (40 µl) (2h à l'ébulli à 80°C/770 °C).

Les analyses ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse Trace 1610 couplé à un ISO 1501610-1/1 de la marque Thermo Scientific) relié à un générateur à hydrogène, de chez F-GSIS. L'injecteur automatique AI1610 maintenu à une température de 250°C en mode splitless complète l'appareil. Le colonne capillaire utilisée est une TG-5MS (épaisseur 0,18 µm, de diamètre interne 0,18 mm et de longueur 20 m) avec une phase stationnaire composée de 5 % diphenyl/95 % diméthyl, de

¹ Neilly Koenig, « "Harpes, griffons et chimères" : Étude et conservation-restauration de trois stalles de chœur de la cathédrale Saint-Etienne de Toulouse, réalisées par Antoine Morzot et Louis Béhotin de 1610 à 1613 (Paris, Musée du Louvre). Caractérisation des protections de surface et essais de dégraissage des arnaux d'œux par nettoyage cryogénique », mémoire de fin d'études à l'Institut national du patrimoine, Paris, 2017, p. 322

6

faible polarité, température d'utilisation de -60°C à 330/350°C. La source ainsi que la ligne de transfert sont maintenues respectivement à 220 et 330°C. Flow 1,5 ml/min.
Le programme de température du four démarre à une température initiale de 50°C, stable 1 min puis augmente de 5°C/min jusqu'à 324°C, température maintenue pendant 20 min.
Les identifications des différents composés ont été réalisées par comparaison avec la littérature, la base de données NIST 2011, ainsi que des résultats d'analyses précédentes.

Un standard externe (Solution-déjà de FAME EP 24.22 n°1, Restek) à différentes concentrations a été passé en début de session d'analyses afin de vérifier que les performances de l'appareil étaient bonnes. Des blancs (dichlorométhane) ont été passés régulièrement entre chaque échantillon afin de vérifier qu'aucune contamination n'était présente, celle-ci pouvant fausser les résultats et leur interprétation.

C. Analyse in-situ par spectrométrie de microfluorescence des rayons X

La spectrométrie de microfluorescence des rayons X (MFX) est une technique d'analyse chimique élémentaire qualitative des matériaux inorganiques présents. L'énergie des rayons X utilisés est telle que la MFX est une analyse globale, la zone analysée n'est pas limitée au point d'impact mais englobe un volume sous-jacent au point d'analyse, ce dont il faut tenir compte dans l'interprétation des résultats. La spectrométrie de microfluorescence des rayons X ne permet pas la caractérisation des composés organiques, ni l'identification des constituants carbonés présents dans certains alliages ou dans certains pigments tels que les noirs végétaux, ni celle des éléments de faible numéro atomique en dessous du sodium.

L'équipement utilisé au laboratoire de l'INP permet de réaliser des analyses sans contact avec les objets étudiés. L'étude est non invasive et non destructive.

Les analyses faites sur les différentes zones de l'objet ont été effectuées in situ par spectrométrie de microfluorescence des rayons X à faisceau extrait (Bruker ARTAX800), dans les conditions opératoires suivantes :

- Tube : molybdène (Mo) ;
 - Tension : 50 kV, Intensité : 600 µA, Temps d'analyse : 200 s ;
 - Atmosphère : air ;
 - Autres : lentille polycapillaire, sans filtre
- Dans un second temps, le support de l'œuvre fait d'une plaque de cuivre a été analysé in situ avec le spectromètre portable TRACER Si de marque Bruker, équipé d'une source Rhodium de 40W et d'un détecteur SDD de 40 mm². Cet équipement utilisé nous a été prêté par le musée du quai Branly – Jacques Chirac et nous a permis de réaliser des analyses sans contact avec l'objet à l'aide de calibrations internes à l'appareil.
Les analyses ont été effectuées avec cet appareil dans les conditions suivantes :
- Tube : Rhodium (Rh) ;
 - Tension : 15 kV, Intensité : 24 µA, Temps d'analyse : 25 s ;
 - Atmosphère : air ;
 - Autres : collimateur de 3 mm

IV. RESULTATS

A. Analyses des coupes stratigraphiques

A.1. 102-P01

Etude stratigraphique

Une étude stratigraphique a été demandée par l'élève pour comprendre la superposition des couches présentes et ainsi connaître la composition de chacune. En effet, ce prélèvement nous permettra d'étudier la préparation, les pigments utilisés par l'auteur, le vernis et surtout s'il y a formation de savons métalliques.

Après les premières observations au microscope optique, Emma Tamalet a formulé les hypothèses suivantes (Figure 4 et tableau 2)

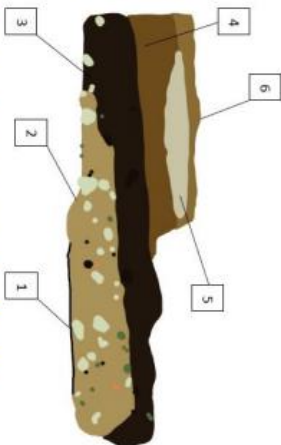
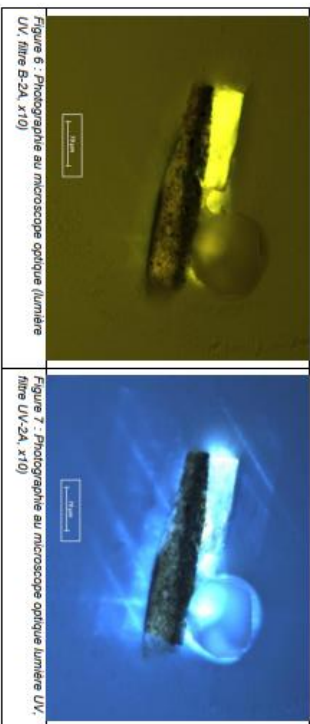
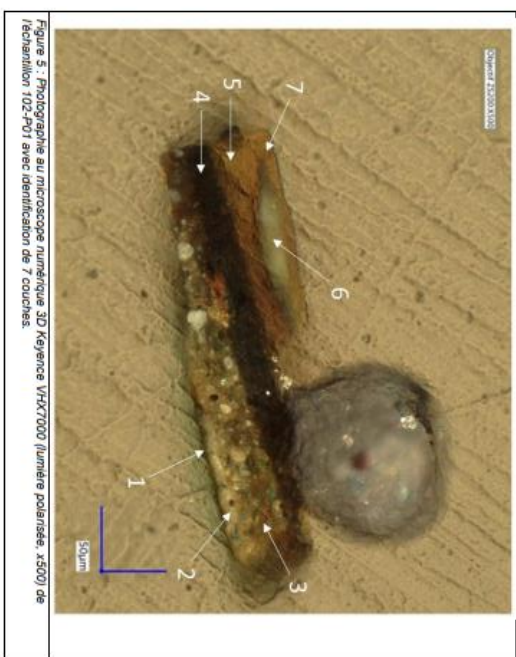


Figure 4 : Schéma de la coupe stratigraphique de l'échantillon NP2024-102_P01 réalisée par Emma Tamalet

Tableau 2 : Tableau réalisé par Emma résumant ses hypothèses quant à la nature de chaque couche de la stratigraphie

COMPTE RENDU DES OBSERVATIONS DE LA COUPE STRATIGRAPHIQUE	
N° de couche sur le schéma	
1	La couche la plus profonde de la face interne semble très fine et noire ou marron → Peut être une couche d'oxydation du cuivre ou de fer
2	La couche blanche est chargée de blanc → Cela ressemble à une couche de préparation au blanc de plomb
3	Au-dessus, la couche noire correspond au manteau noir de Sainte Ursule → Cela ressemble à une couche de picturale qui se révèle à peut-être bleu foncé après décreusage
4 et 6	Couches orangées transparentes sans charge, vert-bleu sur UV → Cela ressemble à deux couches de vernis très jaunes
5	Couche localisée blanche → Dépôt oxo-poly blanc emproussé dans le vernis (deux couches de vernis). → La théorie de la présence de savon métallique est compromise. Il peut être intéressant de refaire un prélèvement sur une autre zone avec une supposition de savon métallique

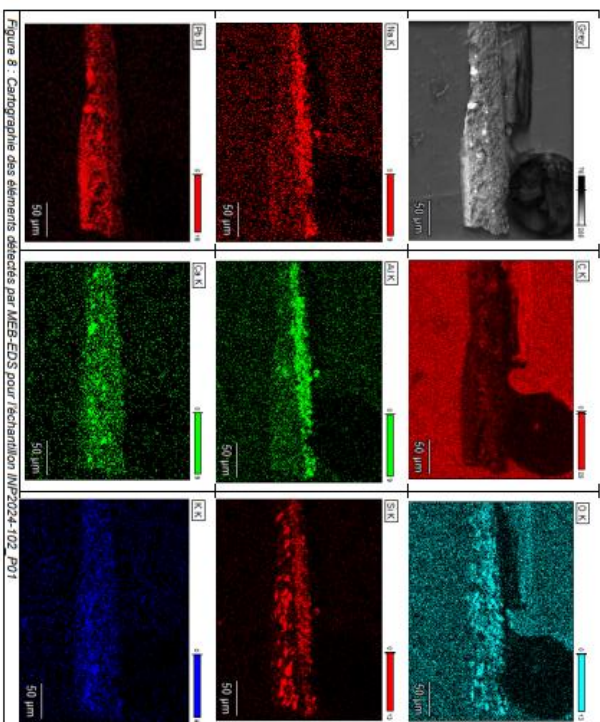
Suite aux analyses physico-chimiques décrites dans les parties suivantes, une nouvelle appellation des couches a été effectuée pour une meilleure compréhension (Figures 5, 6 et 7).



9

Analyses MEB-EDS

a. Par cartographie

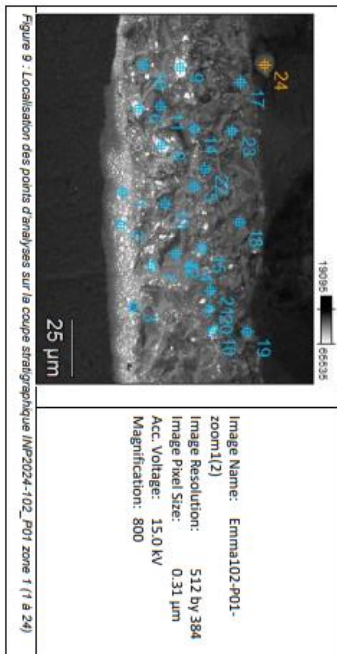


Par l'observation des cartographies élémentaires (Figure 8), nous constatons que la couche 2 est composée de plomb.
 La couche 3 contient du plomb, du calcium, du potassium et du silicium sous forme d'inclusions.
 La couche 4 semble contenir majoritairement du sodium, de l'aluminium et du silicium. Nous observons que le plomb, le calcium et le potassium semblent également présents dans cette strate.
 En revanche pour couches 5, 6 et 7 nous n'avons pas de résultats probants.

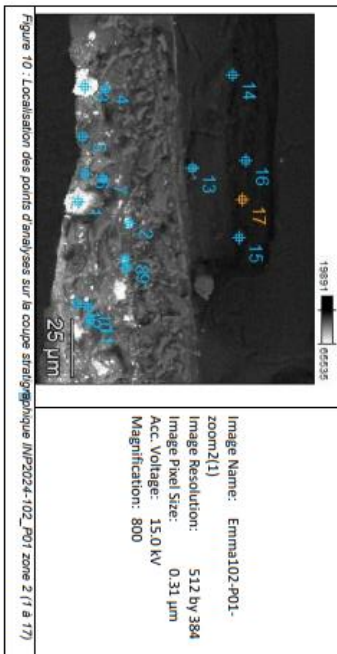
b. Par points d'analyses

Des points d'analyses ont également été effectués pour identifier plus précisément la composition des couches observées (Figure 9).

10



Des points d'analyses supplémentaires ont été réalisés en ciblant cette fois-ci plus précisément les couches 5,6 et 7 (Figure 10).



Sur l'ensemble des points d'analyse effectués nous pouvons émettre certaines hypothèses sur la composition de chaque strate :

La couche 2 semble être une première couche de préparation apparaissant bien homogène par observation MEB. Elle est composée de plomb, il peut donc s'agir de blanc de plomb (Annexe 1 Figure 3).

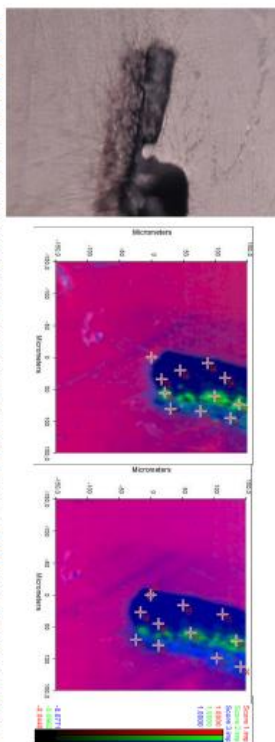
La couche 3 correspondant également à une couche de préparation d'après l'étudiant est cette fois-ci hétérogène contenant de nombreux grains. Elle est composée majoritairement de plomb, de calcium, de potassium, d'aluminium et de silicium. Certains grains plus foncés peuvent contenir du fer et du manganèse ce qui se rapprocherait de la composition d'une terre (Annexe 1 Figures 4 et 5).

La couche 4 est la couche picturale forcée correspondant au manteau de Sainte Ursule apparaissant noir au moment du prélèvement. Sa composition à base de calcium, sodium, aluminium, silicium et soufre pourrait correspondre à du lapis-lazuli qui est un silicate d'aluminium et de sodium contenant du soufre (Annexe 1 Figure 6). De plus un grain vert a pu être détecté par la présence de cuivre sur le spectre correspondant au point 18 (Annexe 1 Figure 7).

Pour les couches 5 et 7 correspondants à des couches de vernis, elles semblent bien de nature organique, en effet les points 13, 14, 15 et 16 de la zone d'analyse 2 n'ont pas donné de résultats (Figure 10). Pour la couche 6 seul le point 17 a fourni des résultats, nous avons néanmoins un signal faible pour du sodium, aluminium, silicium et plomb (Annexe 1 Figure 8). Des éléments que nous retrouvons dans la couche picturale 4 sous-jacente.

Analyses µ-ATR-IRTF

P Plusieurs points d'analyses par µ-ATR-IRTF ont été réalisés sur les strates qui ont pu être observées, c'est à dire les couches 3,4 et 5/7 (la strate 6 n'apparaissant pas sur les cartographies infrarouge) (Figure 11).



Les spectres infrarouges obtenus pour la couche 3 de préparation (selon l'étève) (points 22,23,29,33,34,35,36) (Figures 11,12 et 13) sont composés de bandes caractéristiques :

- De la vibration d'élongation d'esters autour de 1720 cm⁻¹ (C=O)
- De la vibration d'élongation C-O à 1115 cm⁻¹ et 1063 cm⁻¹
- De la vibration d'élongation symétrique et asymétriques des CH₂ à 2920 et 2852 cm⁻¹, mais aussi de déformation dans le plan des CH₂ à 1377 cm⁻¹.

Ces bandes pourraient indiquer la présence d'huile. La présence d'huile a été confirmée par les tests microchimiques (Figures 18 et 19).

Les bandes observées à 870 et 1451 cm⁻¹ pourraient indiquer du carbonate de calcium.

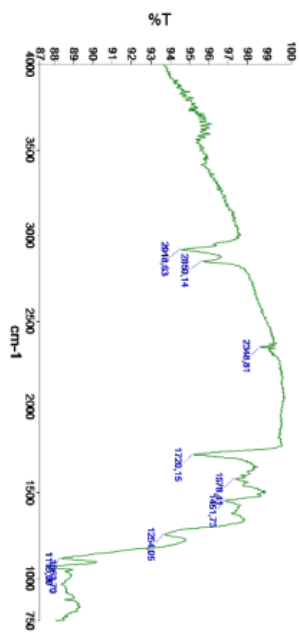


Figure 12 : Spectre infrarouge du point d'analyse 29 de la couche de préparation 3 de l'échantillon 100-P01

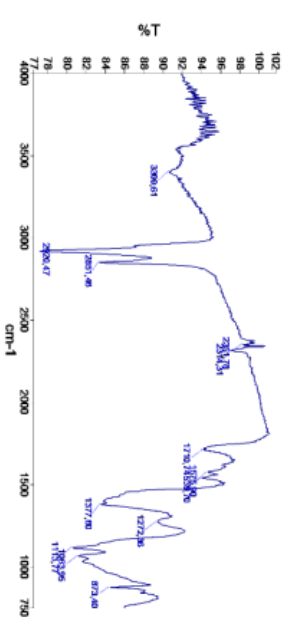


Figure 13 : Spectre infrarouge du point d'analyse 34 de la couche de préparation 3 de l'échantillon 100-P01

Les spectres infrarouges obtenus pour la couche 4 (points 21,24,28,31,32) (Figures 11, 14 et 15) sont composés de bandes caractéristiques :

- De la vibration d'élongation d'esters autour de 1720 cm^{-1} (C=O)
- De la vibration d'élongation C-O à 1115 cm^{-1}
- De la vibration d'élongation symétrique et asymétriques des CH_2 à 2920 et 2852 cm^{-1} , mais aussi de déformation dans le plan des CH_2 à 1377 cm^{-1} .

Ces bandes pourraient indiquer la présence d'huile. La présence d'huile a été confirmée par les tests microchimiques (Figures 18 et 19).

La bande forte à la fréquence de 968 cm^{-1} et la bande large autour de 3400 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'étirement de Si-OH et donc de silicate.

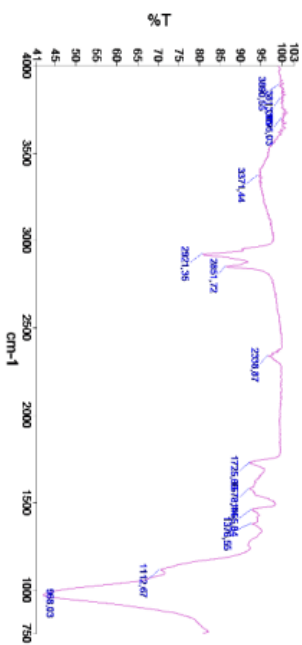


Figure 14 : Spectre infrarouge du point d'analyse 21 de la couche 4 de l'échantillon 100-P01

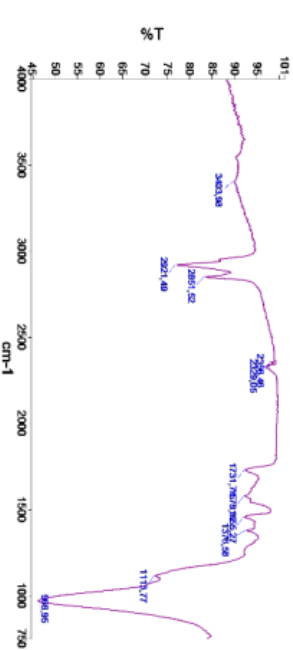


Figure 15 : Spectre infrarouge du point d'analyse 31 de la couche 4 de l'échantillon 100-P01

Les spectres infrarouges obtenus pour les couches 5 et 7 de vernis (points 21,24,28,31,32) (Figure 11, 16 et 17) sont composés de bandes caractéristiques :

- De la vibration d'élongation d'esters autour de 1720 cm^{-1} (C=O) et 1830 cm^{-1}
- De la vibration d'élongation C-O à 1115 cm^{-1} et 1068 cm^{-1}
- De la vibration d'élongation symétrique et asymétriques CH à 2920 et 2852 cm^{-1}

Ces bandes pourraient indiquer la présence d'huile. La présence d'huile a été confirmée par les tests microchimiques (Figures 18 et 19).

Sur le spectre du point 38 (Figure 16), la présence d'une bande à 1619 cm^{-1} , pourrait être attribuée à l'étirement C=O de l'amide I et la bande à 1540 cm^{-1} pourrait être attribuée à la flexion N-H de l'amide II et montrerait donc la présence de protéines. La possible présence de protéines a été confirmée par les tests microchimiques (Figures 18 et 19).

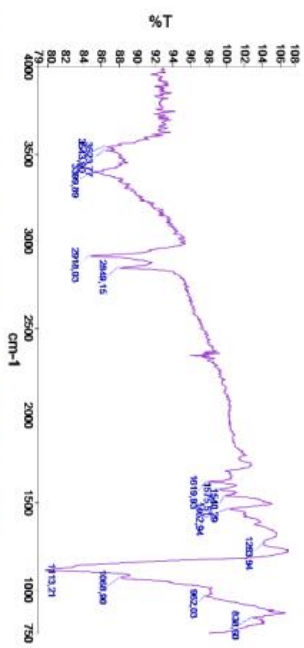


Figure 16 : Spectre infrarouge du point d'analyse 38 de la couche 5 de l'échantillon 100-P01

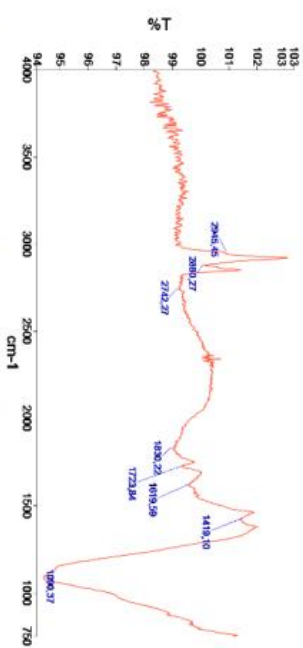


Figure 17 : Spectre infrarouge du point d'analyse 25 de la couche 7 de l'échantillon 100-P01

Tests microchimiques sur coupe stratigraphique



Figure 18 : Échantillon 100-P01 observé avant les tests microchimiques sous microscope optique Nikon Eclipse ME600 (numéro polarisé, x10) © Inp

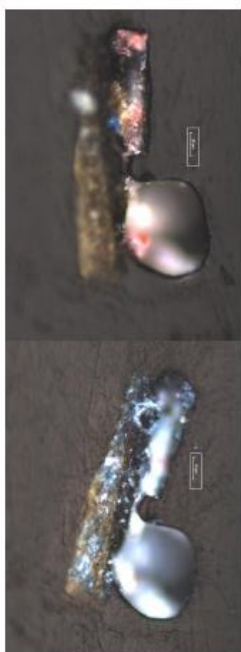


Figure 19 : Échantillon 100-P01 observé après les tests microchimiques au Ponceau S (protéines) (gauche) et au Sudan noir (lipides) (droite) sous microscope optique Nikon Eclipse ME600 (numéro polarisé, x10) © Inp

A.2. 102-P02

Etude stratigraphique

Une seconde étude stratigraphique a été demandée par l'élève pour comprendre la stratigraphie dans une zone où la couche picturale est rouge. Le but était d'étudier la préparation et son homogénéité en comparaison avec le premier prélèvement, les pigments utilisés par l'artiste et le vernis.

Après les premières observations au microscope optique, Emma Tamalet a formulé les hypothèses suivantes (Figure 20 et tableau 3)

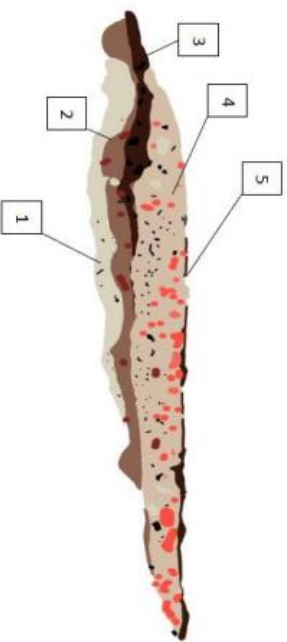


Figure 20 : Schéma de la coupe stratigraphique de l'échantillon INP2024-102_P02 réalisée par Emma Tamalet

Tableau 3 : Tableau réalisé par Emma résumant ses hypothèses quant à la nature de chaque couche de la stratigraphie

N° de couche sur le schéma	Exemple rendu des observations de la coupe stratigraphique
1	La couche blanche est chargée de blanc et avec des grains noirs. → Cela ressemble à une couche de préparation au blanc de plomb peut être des pigments noirs organiques (type carbone : noir d'ivoire, etc)
2	La couche marron avec des grains rouges → Cela ressemble à une couche picturale avec peu ou pas de charge blanche, des charges de Vermillon (Sulfure de Mercure) noir d'ivoire, etc
3	→ Cela ressemble à une couche picturale avec peu de charges blanches, des pigments noirs organiques (type carbone : noir d'ivoire, etc) → Cela ressemble à une couche picturale avec peu de charges blanches, des pigments noirs organiques (type carbone : noir d'ivoire, etc)
4	La couche avec des grains rouges, blancs, noirs → Cela ressemble à une couche picturale avec des charges blanches (blanc de plomb), des charges de Vermillon (Sulfure de Mercure) et peut être des pigments noirs organiques (type carbone : noir d'ivoire, etc)
5	Couche noire très fine hétérogène → Cela ressemble à une couche de crasse (cf. fig.3)



Figure 21 : Photographie au microscope numérique 3D Keyence VHX7000 (lumière polarisée, x500)

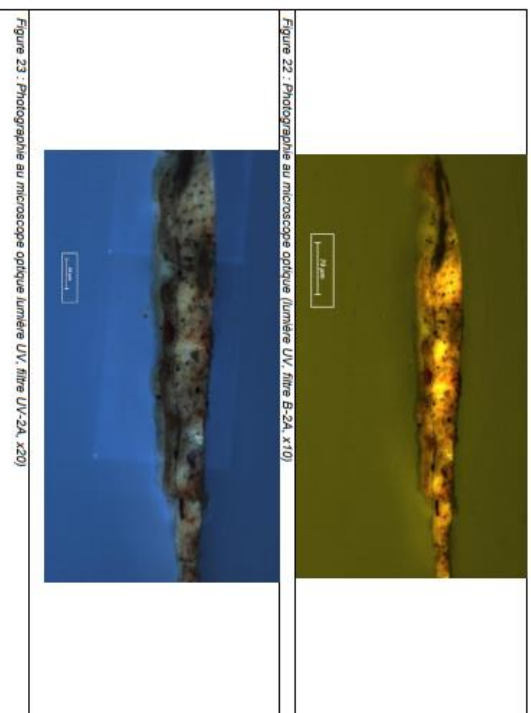


Figure 22 : Photographie au microscope optique (lumière UV, filtre B-24, x110)

Figure 23 : Photographie au microscope optique (lumière UV, filtre UV-2A, x20)

Analyses MEB-EDS

a. Analyses par cartographie

Par observation des différentes cartographies de la Figure 24, les strates des couches picturales ne se différencient pas aussi clairement qu'à l'observation au microscope optique. Nous arrivons toutefois à bien identifier la présence de plomb dans la stratigraphie.

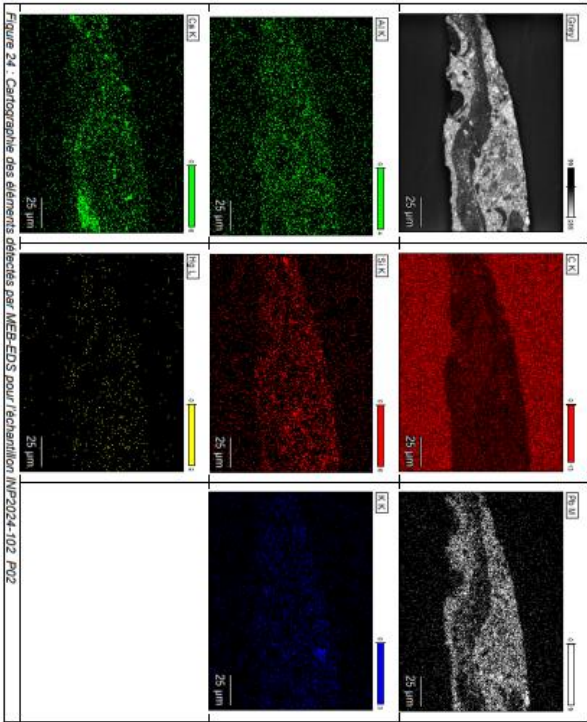


Figure 24. Cartographie des éléments détectés par MEB-EDS pour l'échantillon INP2024-102_P02

Par observation des différentes cartographies de la Figure 24, les strates des couches picturales ne se différencient pas aussi clairement qu'à l'observation au microscope optique. Nous arrivons toutefois à bien identifier la présence de plomb dans la stratigraphie.

b. Analyses ponctuelles

Des points d'analyses ont également été effectués pour identifier plus précisément la composition des couches observées (Figures 25 et 26).

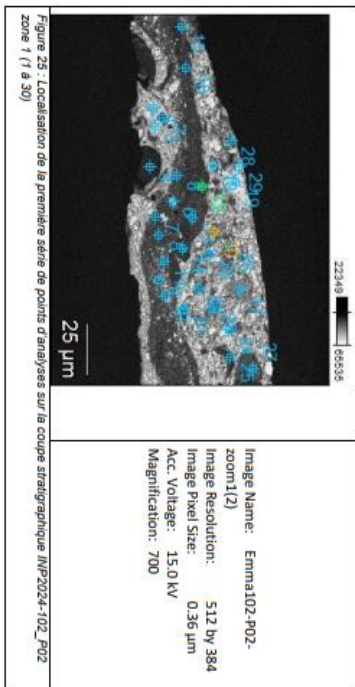


Figure 25 : Localisation de la première série de points d'analyses sur la coupe stratigraphique INP2024-102_P02 zone 1 (1 à 30)

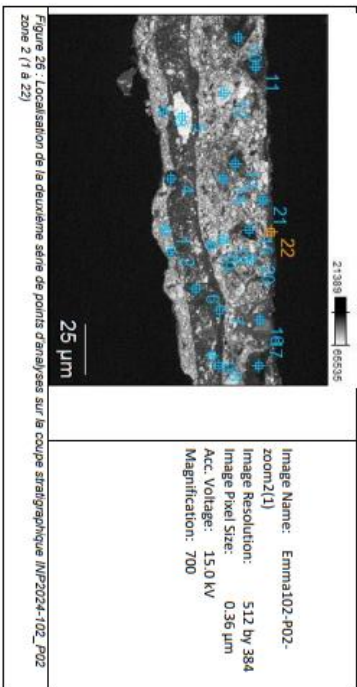


Figure 26 : Localisation de la deuxième série de points d'analyses sur la coupe stratigraphique INP2024-102_P02 zone 2 (1 à 23)

Sur l'ensemble des points d'analyse effectués nous pouvons émettre certaines hypothèses sur la technique utilisée par le peintre :

La couche 1 correspondant à la couche de préparation, contient principalement du plomb, nous pouvons alors supposer qu'elle est faite à partir de blanc de plomb (Annexe 2 Figure 2).

La couche 2 qui apparaît marron avec des grains rouges au microscope optique est composée de fer, d'aluminium, de silicium, de plomb, de calcium et de magnésium. Mais elle contient également quelques gros grains rouges composés de mercure et de soufre, nous sommes alors en présence de vermillon (HgS). La couche picturale pourrait alors être un mélange d'une terre et de vermillon (Annexe 2 Figures 3 et 4).

La couche 3 ayant une apparence marron foncé, est une couche picturale contenant de l'aluminium, du silicium, du plomb, du calcium et de magnésium (Annexe 2 Figure 5).

La couche 4 contient :

- Des grains blancs composés de plomb et de calcium. Il s'agit probablement d'un mélange de blanc de plomb et de carbonate de calcium (Annexe 2 Figure 6)
- Des grains noirs contenant du fer, de l'aluminium, du silicium, du magnésium, du plomb, et du calcium, composition rappelant celle d'une terre (Annexe 2 Figure 7).
- Des grains rouges composés de mercure et de soufre, il s'agit de rouge vermillon (Annexe 2 Figure 8).

Analyses μ -ATR-RTF

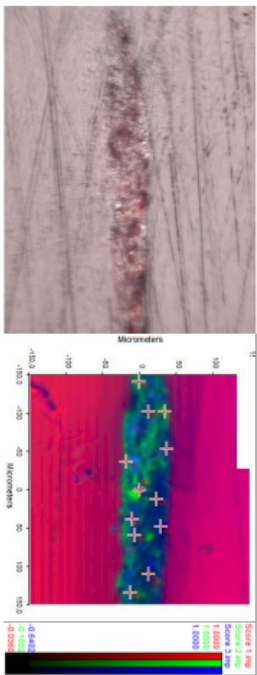


Figure 27 : Image par μ -ATR-RTF (gauche) et cartographie infrarouge avec points d'analyse (droite) de l'échantillon 102-P02

Plusieurs points d'analyses par μ -ATR-RTF ont été réalisés sur chacune des trois strates, en nous basant sur les photos au microscope optique et le schéma de l'étoile, car la cartographie en μ -ATR-RTF ne nous a pas permis de les distinguer. Il faut donc utiliser les résultats de ces analyses avec précautions.

Les spectres infrarouges obtenus pour la couche 1 de préparation (points 1 et 6) (Figures 27 et 28) sont composés de bandes caractéristiques :

- De la vibration d'élongation d'esters à 1724 cm^{-1} (C=O)
- De la vibration d'élongation C-O à 1111 cm^{-1} et 1071 cm^{-1}
- De la vibration d'élongation symétrique et asymétriques des CH_2 à 2920 et 2852 cm^{-1}

Ces bandes pourraient indiquer la présence d'huile. La présence d'huile pourrait être confirmée par les tests microchimiques (Figures 33-35).

La bande intense à 1391 cm^{-1} et les bandes observées à 870 et 1794 cm^{-1} pourraient être liées à la présence de calcium.

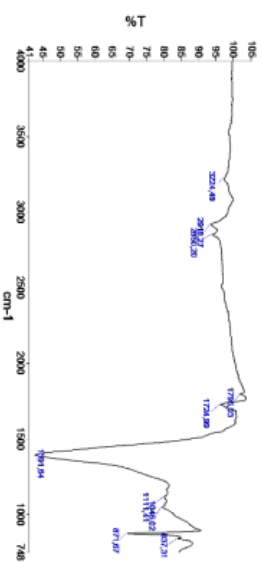


Figure 28 : Spectre infrarouge du point d'analyse 1 de la couche 1 de l'échantillon 100-P02

Les spectres infrarouges obtenus pour la couche 2 (point 3) (Figures 27 et 29) et 3 (point 2) (Figures 27 et 30) sont composés de bandes caractéristiques :

- De la vibration d'élongation d'esters autour de 1720 cm^{-1} (C=O)
- De la vibration d'élongation symétrique et asymétriques CH à 2920 et 2852 cm^{-1} mais aussi autour de 1409 cm^{-1} .

Ces bandes pourraient indiquer la présence d'huile. La présence d'huile pourrait être confirmée par les tests microchimiques (Figures 33-35).

La bande autour de 1398 cm^{-1} et la bande à 870 cm^{-1} pourraient être liées à la présence de calcium.

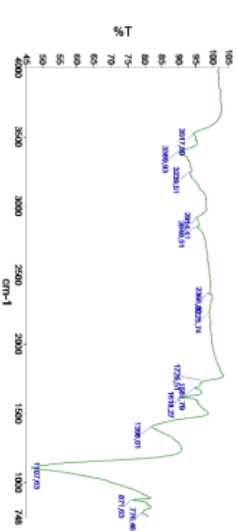


Figure 29 : Spectre infrarouge du point d'analyse 3 de la couche 2 de l'échantillon 100-P02

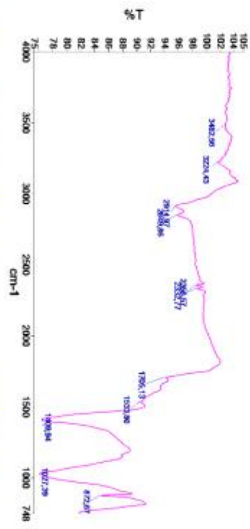


Figure 30 : Spectre infrarouge du point d'analyse 2 de la couche 4 de l'échantillon 100-P02

Enfin, sur le spectre infrarouge obtenu pour la couche 4 (points 7, 8, 11) (Figures 27, 31 et 32), nous pouvons observer quelques bandes caractéristiques :

- De la vibration d'élongation d'esters à 1725 cm^{-1} (C=O) avec petit épaulement
- De la vibration d'élongation C-O à 1063 cm^{-1}
- De la vibration d'élongation symétrique et asymétriques des CH à 2920 et 2852 cm^{-1}

Ces bandes pourraient indiquer la présence d'huile. La présence d'huile pourrait être confirmée par les tests microchimiques (Figures 33-35).

La bande autour de 1384 cm^{-1} et la bande à 870 cm^{-1} pourraient être liées à la présence de calcium.

Le point 8 montre la présence d'un pic intense à 988 cm^{-1} pourrait indiquer la présence d'inclusions de silicate.

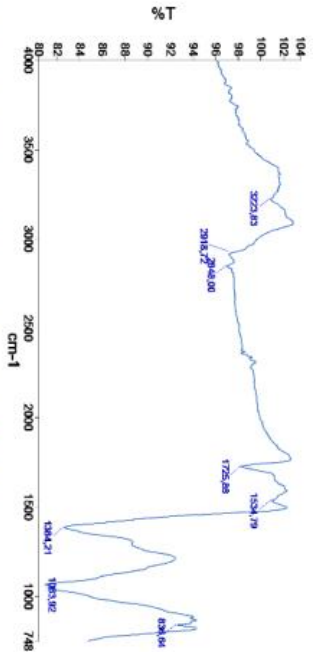


Figure 31 : Spectre infrarouge du point d'analyse 7 de la couche 4 de l'échantillon 100-P02

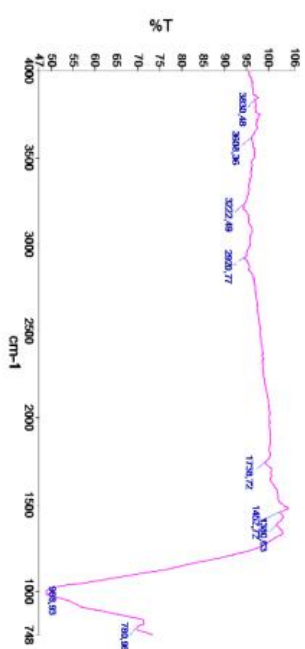


Figure 32 : Spectre infrarouge du point d'analyse 8 de la couche 4 de l'échantillon 100-P02

Tests microchimiques sur coupes stratigraphiques



Figure 33 : Echantillon 100-P02 observé avant les tests microchimiques sous microscope optique Nikon Eclipse ME600 (lumière polarisée, x10) © Inp



Figure 34 : Echantillon P02 observé après test microchimique au Porceau S (protéines) sous microscope optique Nikon Eclipse ME600 (lumière polarisée, x10) © Inp



Figure 35 : Echantillon P02 a observé après test microchimique au Soudan noir (huiles) sous microscope optique Nikon Eclipse ME600 (lumière polarisée, x10) © Inp

B. Analyse du vernis - 102-P03

L'échantillon de vernis gratté a été analysé par GCMS afin de le caractériser.

La Figure 36 présente le chromatogramme complet de l'échantillon 102-P03 de vernis.

L'échantillon a dû être concentré plusieurs fois. Nous avons pu identifier que très peu de marqueurs de manière sûre avec :

- les traces d'acide déhydroabietique, de Campholenal et de Longicamphénylone mettent en évidence l'utilisation d'une résine de Pinacée.
- en plus des acides gras saturés ($C_{17}-C_{20}$), des acides dicarboxyliques (dic4 à dic9) ont été identifiés. Ceux-ci sont généralement perçus comme produits de l'oxydation d'huiles siccatives, et témoigneraient donc de l'utilisation d'une huile siccative pour ce vernis.

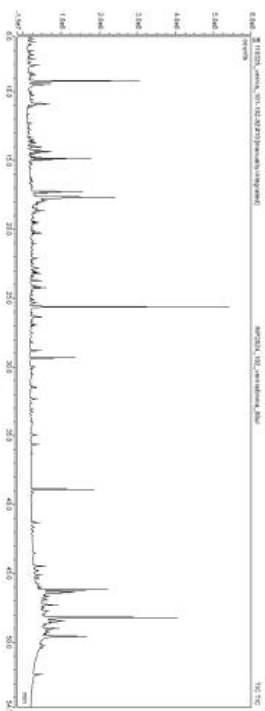


Figure 36 : Chromatogramme complet de l'échantillon 102-P03 de vernis



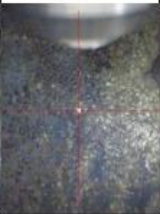


C. Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Afin d'identifier la composition des pigments présents sur l'œuvre, des analyses par spectrométrie de microfluorescence des rayons X ont été réalisées (Figures 37 et 38 et Tableaux 4 et 5) :

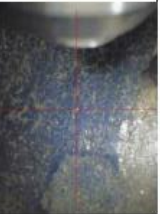







Figure 37 : Localisation des analyses MFX sur la face de INP2024-102 © Inp / Clotilde E. Tamalet

Tableau 4 : Compositions élémentaires des différents éléments présents sur l'œuvre INP2024-102

Point d'analyse	Emplacement	Éléments présents	Interprétations possibles
1 – Blanc feuille		Piombl Trace : Cuivre	Blanc de plomb
2 – Rouge		Mercur, plomb Trace : cuivre, fer Annexe 3 figure 2	Possible mélange de pigments rouges à base de mercure (vermillon), plomb (minium ou couche préparatoire)
3 – Point blanc (P01)		Cuivre, plomb Trace : Potassium, calcium, fer, cobalt, nickel, arsenic Annexe 3 figure 3	Pas de différence notable entre les points 3 et 4
4 – Bleu		Cuivre, plomb Trace : Potassium, calcium, fer, cobalt, nickel, arsenic Annexe 3 figure 3	Possible mélange de pigments bleus à base de cuivre et de snait ²
5 – Rouge manche (P02)		Cuivre, plomb Trace : mercure, fer, calcium Annexe 3 figure 2	Possible mélange de pigments rouges à base de mercure (vermillon), fer (ocre), plomb (minium ou couche préparatoire)

² Perigo, F., Dictionnaire des matériaux du peintre, éditions Belin, Paris, 2005, p.676

6 – Noir manteau		Piombl, cuivre Trace : Potassium, calcium, fer, cobalt, nickel, arsenic Annexe 3 figure 4	Possible mélange de pigments bleus à base de cuivre et de snait
7 - Repeint		Cuivre, plomb, fer Trace : Calcium Annexe 3 figure 5	Repeint fait d'un pigment rouge à base de fer
8 - Doré		Piombl, cuivre, or Trace : Calcium, fer Annexe 3 figure 5	Pigment doré composé d'or
11 – Vert chemise		Cuivre, plomb Trace : étain, fer Annexe 3 figure 6	Possible mélange de pigments bleu (cuivre) et jaune (plomb-étain)
12 – Rehaut jaune		Piombl, cuivre Trace : étain, fer Annexe 3 figure 7	Jaune de plomb et d'étain
13 – Jaune manteau		Cuivre, plomb, fer Trace : calcium, étain Annexe 3 figure 7	Jaune de plomb et d'étain Pour justifier la présence élevée en cuivre nous émettons l'hypothèse d'une couche bleue sous-jacente








14 – Bleu Chemise		Plomb, cuivre Trace : fer, cobalt, nickel, arsenic	Possible mélange de pigments bleus à base de cuivre et de smalt
15 – Bleu pantalon		Cuivre, plomb Trace : fer, cobalt, nickel, arsenic	Possible mélange de pigments bleus à base de cuivre et de smalt
16 – Jaune pantalon		Plomb, cuivre Trace : fer, étain	Jaune de plomb et d'étain
17 – Rose robe		Plomb, mercure Trace : cuivre, fer, calcium	Mélange possible de blanc de plomb et vermillon
18 – Ciel jaune		Plomb, cuivre Trace : fer, étain	Jaune de plomb et d'étain



Figure 38 : Localisation des analyses MEX sur le revers de INP2024-102 © Inp / coline E. Tamalet

Tableau 5 : Compositions élémentaires des différents éléments présents sur l'œuvre INP2024-102

Point d'analyse	Emplacement	Éléments présents	Interprétation
9 – Métal référence		Cuivre Trace : fer, plomb	Signal de référence pour le support en cuivre
10 – Reste d'accroche		Cuivre Trace : fer, plomb, calcium	Non déterminé

V. DISCUSSION/CONCLUSION

Les analyses par spectrométrie de fluorescence X et MEV-EDS nous ont permis d'identifier certains pigments utilisés sur l'œuvre. Le peintre a pu utiliser du blanc de plomb, du rouge vermillon, des ocres, du smalt, du jaune de plomb et d'étain, et des pigments cuivreux pour ses couches picturales.

Deux microprélèvements issus de l'œuvre INP2024-102 ont été analysés à des fins de caractérisation des phases organiques et inorganiques. Les détails obtenus sont synthétisés dans le tableau ci-dessous.

N°-échantillon	Description	Couche					Composition probable
		7	6	5	4	3	
INP2024-102_P01	Peinture originale drapé noir du personnage de Saint Ursule	7					Huile
		6					/
		5					Huile, liant protéinique
		4					Huile, carbonate de calcium, silicates d'aluminium et de sodium
		3					Huile, blanc de plomb, carbonate de calcium, terres, pigment cuivreux
		2				Blanc de plomb	
		1				/	
		5				/	
INP2024-102_P02	Peinture originale vêtement rouge personnage féminin de droite	4					Huile, blanc de plomb, carbonate de calcium, vermillon, terres, silicates
		3					Carbonate de calcium, silicates
		2					Huile, terres, vermillon, carbonate de calcium
		1					Huile, blanc de plomb, carbonate de calcium

L'analyse de l'échantillon de vernis par chromatographie en phase gazeuse a permis d'identifier un vernis à base de résine de pin et d'huile, confirmé par les analyses en μ-ATR-FTIR et les tests microchimiques réalisés sur la coupe stratigraphie 100-P01.

Annexes - Rapport d'étude Laboratoire de Recherche de l'INP

Œuvre : INP2024-102

Élève : Emma TAMALET

Spécialité : Peinture

Titre : *Marÿr de sainte Ursule et des Vierges*

Auteur, époque/date, Ville, musée : anonyme, XVI – XVIIe, Musée de Bourges, Cher (18)

N° d'inventaire : 1869-93.2

N° d'inventaire INP : INP2024-102

Laboratoire de Recherche de l'INP
Auteur(s) : Elsa Perruchini et Chloé Ranchoux

Annexe 1. Observations et Analyses par MEB-EDS de l'échantillon INP2023-169_P01

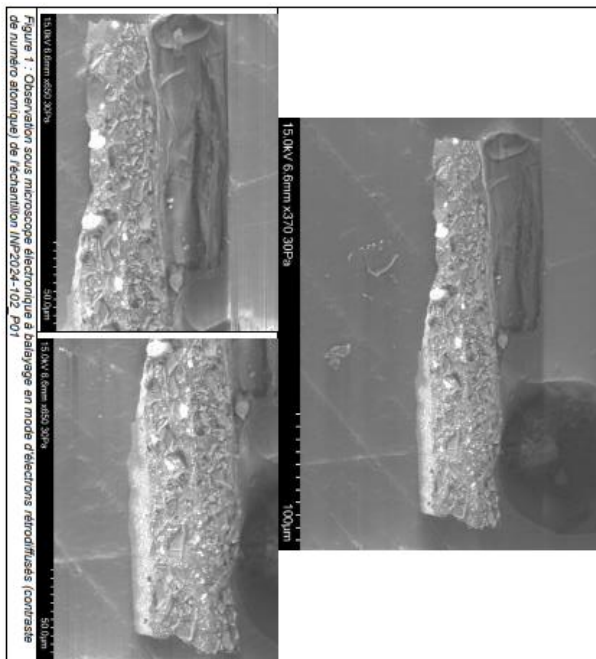


Figure 1 : Observations sous microscope électronique à balayage en mode d'électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique) de l'échantillon INP2024-102_P01

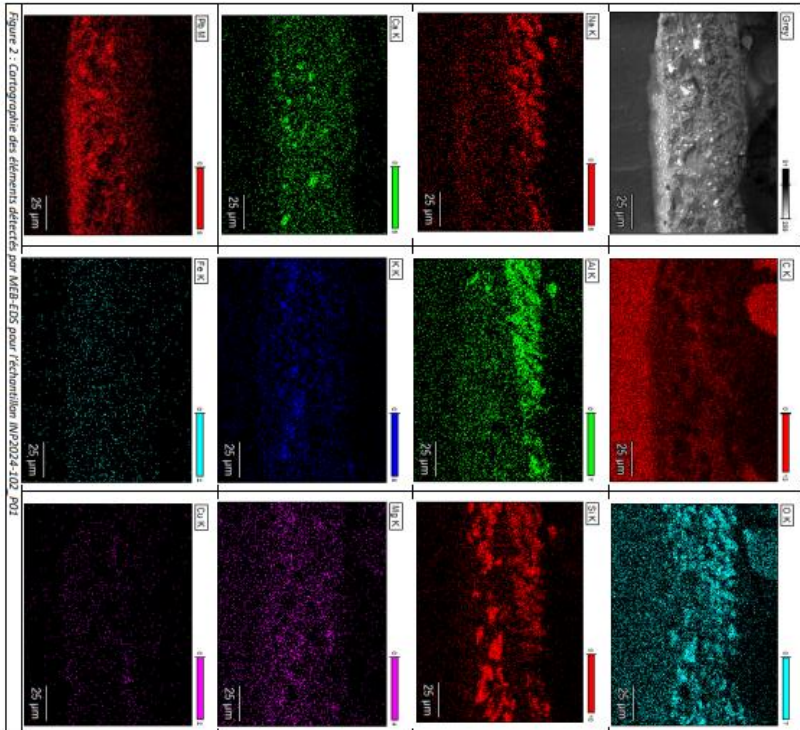


Figure 2 : Cartographie des éléments détectés par MEB-EDS pour l'échantillon INP2024-102_P01

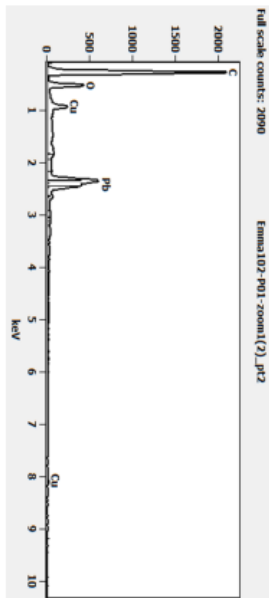


Figure 3 : Spectre MEB-EDS point 2 zone 1 INP2024-102_P01
Full scale counts: 893 Emma102-P01-zoom1(2)_pt5

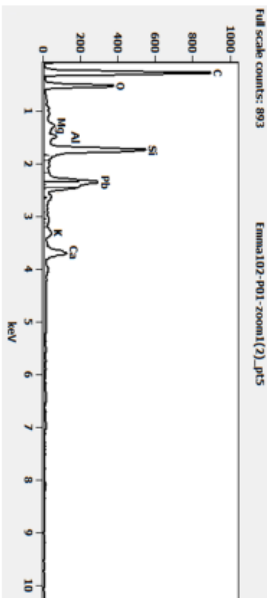


Figure 4 : Spectre MEB-EDS point 5 zone 1 INP2024-102_P01
Full scale counts: 1748 Emma102-P01-zoom1(2)_pt7

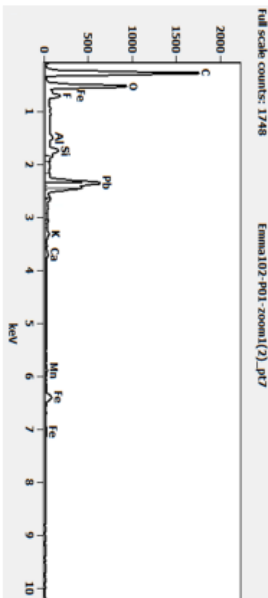


Figure 5 : Spectre MEB-EDS point 7 zone 1 INP2024-102_P01

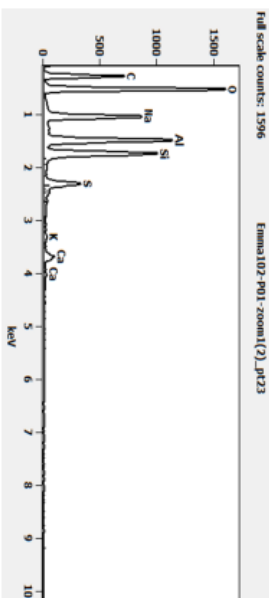


Figure 6 : Spectre MEB-EDS point 23 zone 1 INP2024-102_P01
Full scale counts: 1599 Emma102-P01-zoom1(2)_pt18

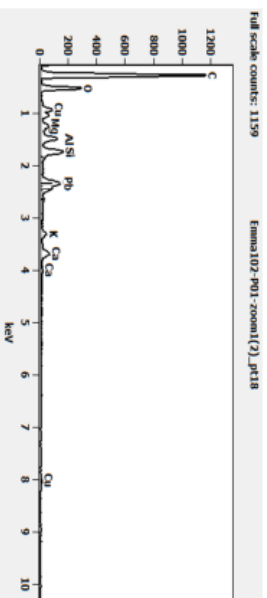


Figure 7 : Spectre MEB-EDS point 18 zone 1 INP2024-102_P01

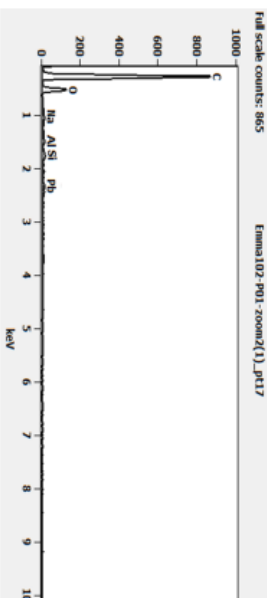


Figure 8 : Spectre MEB-EDS point 17 zone 2 INP2024-102_P01

Annexe 2. Observations par MEB-EDS de l'échantillon INP2024-102_P02

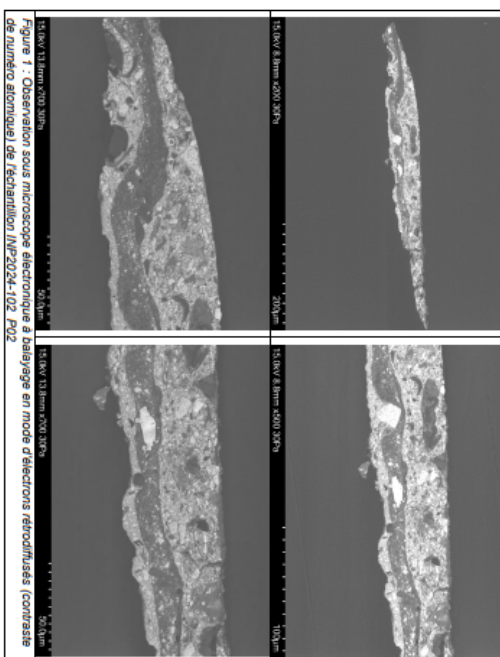


Figure 1 : Observations sous microscope électronique à balayage en mode d'électrons rétrodiffusés (contrasté de numéro atomique) de l'échantillon INP2024-102_P02

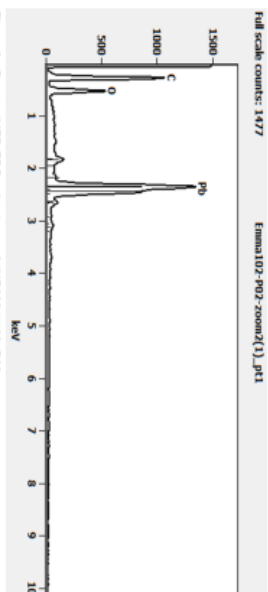


Figure 2 : Spectre MEB-EDS point 1 zone 2 INP2024-102_P02

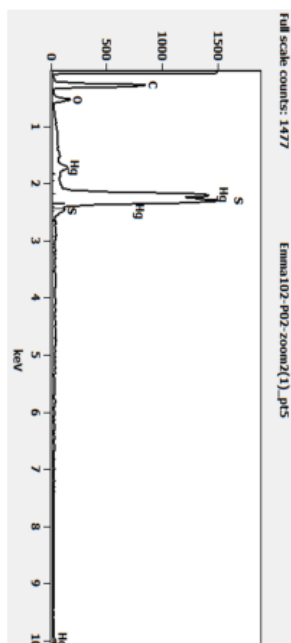


Figure 3 : Spectre MEB-EDS point 5 zone 2 INP2024-102_P02

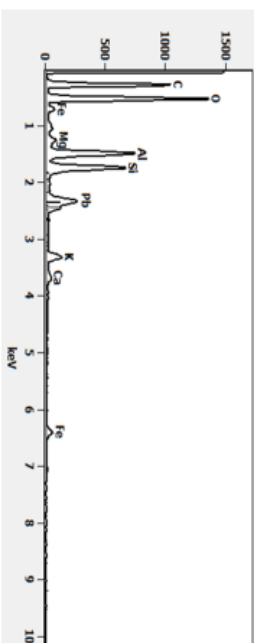


Figure 4 : Spectre MEB-EDS point 6 zone 2 INP2024-102_P02

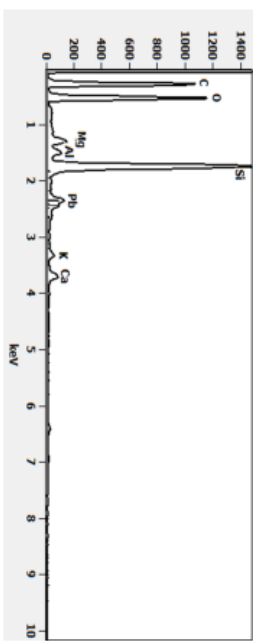


Figure 5 : Spectre MEB-EDS point 15 zone 1 INP2024-102_P02

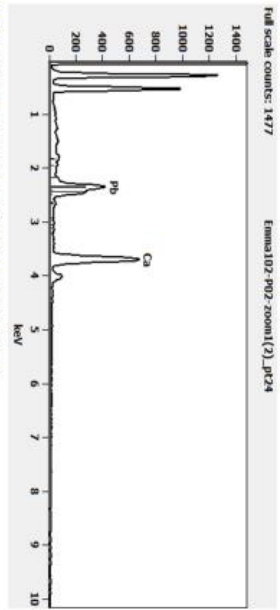


Figure 6 : Spectre MEB-EDS point 24 zone 1 INP2024-102_P02
full scale counts: 1477 Emma102-P02-zoomx(1)_pt24

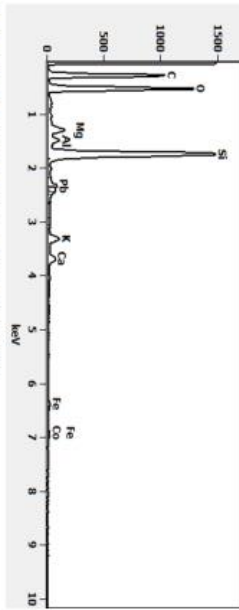


Figure 7 : Spectre MEB-EDS point 11 zone 2 INP2024-102_P02
full scale counts: 1477 Emma102-P02-zoomx(1)_pt10

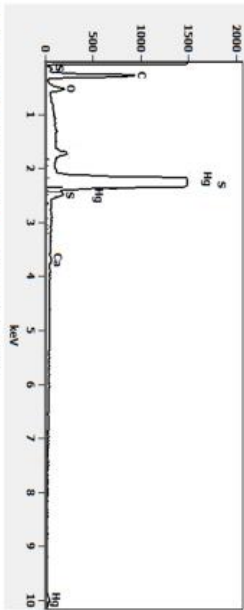


Figure 8 : Spectre MEB-EDS point 20 zone 2 INP2024-102_P02

Annexe 3. Spectres de spectrométrie de microfluorescence des rayons X

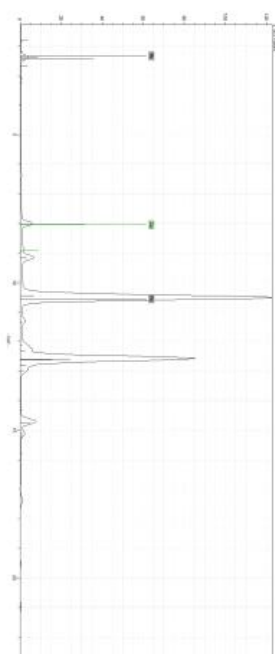


Figure 1 : Spectre MFX du point 1

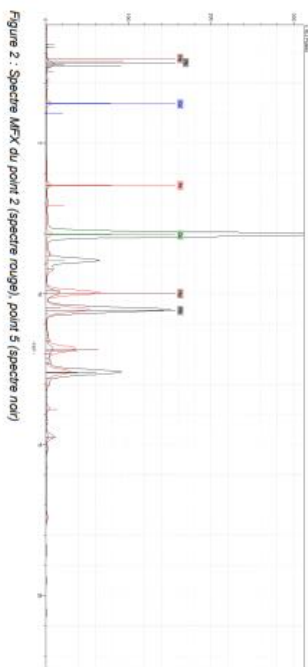


Figure 2 : Spectre MFX du point 2 (spectre rouge), point 5 (spectre noir)

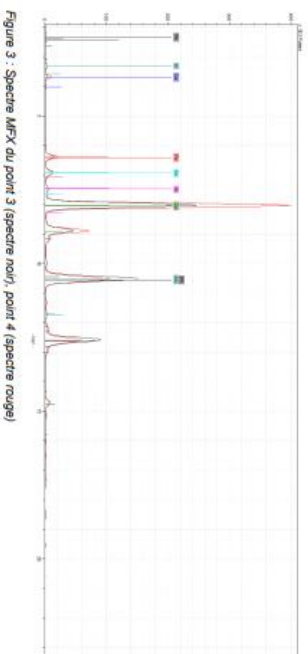


Figure 3 : Spectre MFX du point 3 (spectre noir), point 4 (spectre rouge)

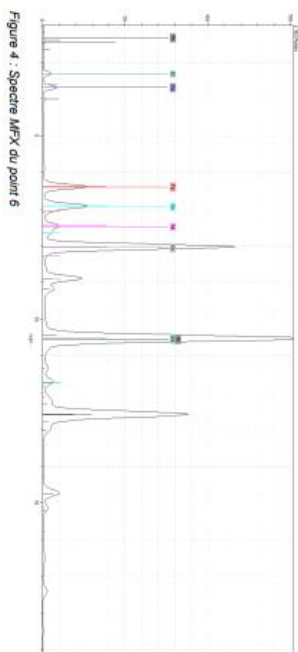


Figure 4 : Spectre MFX du point 6

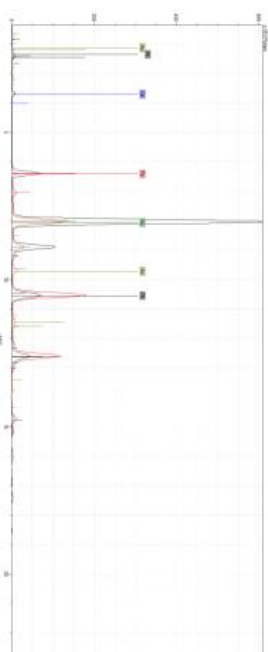


Figure 5 : Spectre MFX du point 7 (spectre noir), point 8 (spectre rouge)

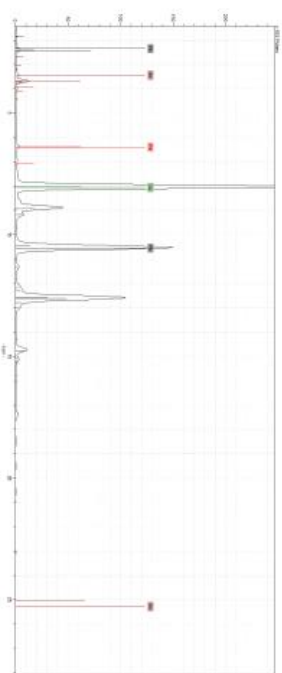


Figure 6 : Spectre MFX du point 11

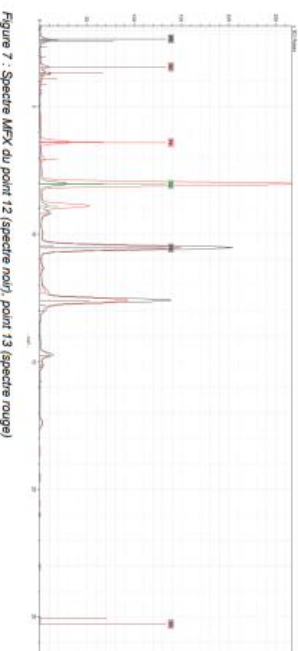


Figure 7 : Spectre MFX du point 12 (spectre noir), point 13 (spectre rouge)

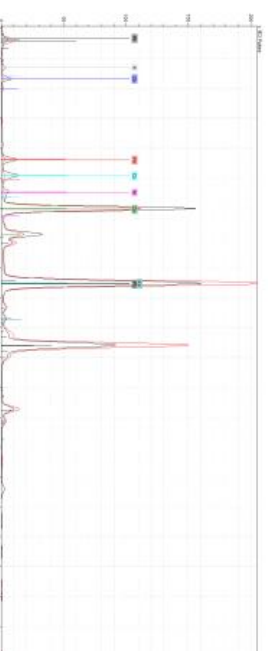


Figure 8 : Spectre MFX du point 14 (spectre rouge), point 15 (spectre noir)

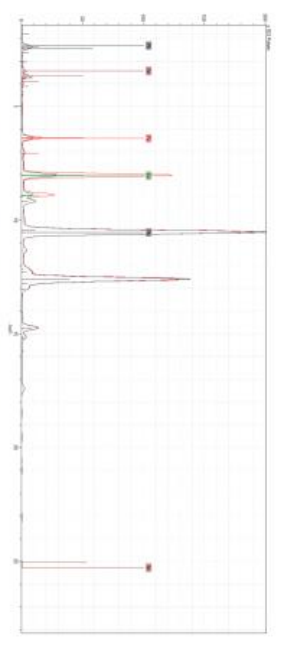


Figure 9 : Spectre MFX du point 16 (spectre noir), point 18 (spectre rouge)

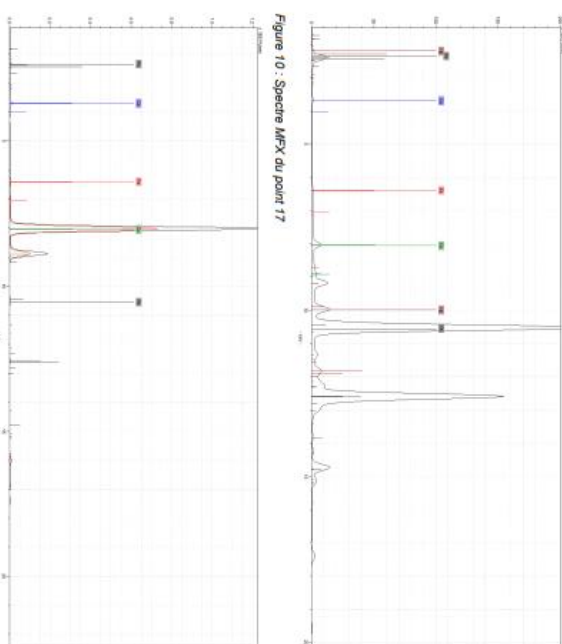


Figure 11 : Spectre MFX du point 9 (spectre rouge), point 10 (spectre noir)

C855-SI BRZA				
1586 Match 7 5 01:21 11:45				
Time 25.0				
El.	Min	%	Max	+/- (%)
Cu	90.00	94.52	98.00	0.19
Si	2.80	3.58	3.80	0.16
Al		1.72		0.44
Pb	0.00	0.05	0.05	0.03
Sb		0.26		0.06
P		0.22		0.04
S		0.20		0.00
Ni		0.19		0.01
Cr		0.17		0.01
Ag				0.01

C895-SI BRZA				
1586 Match 7 5 01:21 11:45				
Time 25.0				
El.	Min	%	Max	+/- (%)
Pb	0.00	3.26	0.05	0.03
Sb		0.26		0.06
S		0.22		0.04
P		0.20		0.00
Ni		0.19		0.01
Cr		0.17		0.01
Ag		0.08		0.01
Fe		0.06		0.01
Ap		0.05		0.02

Figure 12 : Composition élémentaire du point 9

III ANNEXE CONSTAT D'ÉTAT

TEST DE BRÛLURE AU CIERGE DE LA COUCHE PICTURALE

III.1.1 Mise en place du test

L'oeuvre présente sur sa face une lacune principale (chap.II. I.2.3.4.). Nous pensons qu'il s'agit d'une brûlure de cierge ayant causé cette lacune. L'oeuvre fut, à priori, utilisée comme objet de dévotion privé avant 1869. Il est donc possible qu'une source lumineuse à combustion ait été à son contact.

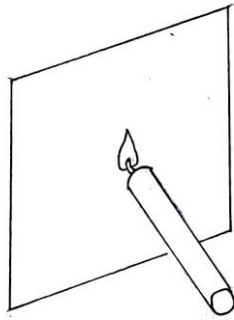
Les tests sont effectués sur des objets pédagogiques à disposition à l'atelier de l'Inp : des copies à l'huile peintes sur une plaque de cuivre d'environ 1,5 mm d'épaisseur effectuées par d'anciens élèves dans le cadre d'apprentissage des techniques anciennes.

Nous fabriquons deux bougies :

- À la cire d'abeille (kremer) avec un kit de fabrication de cierge (Rougier & Plé)
- Au suif de boeuf (à partir de suif récupéré à la boucherie Du Chêne, Paris 11ème) et le même kit de fabrication de cierge).

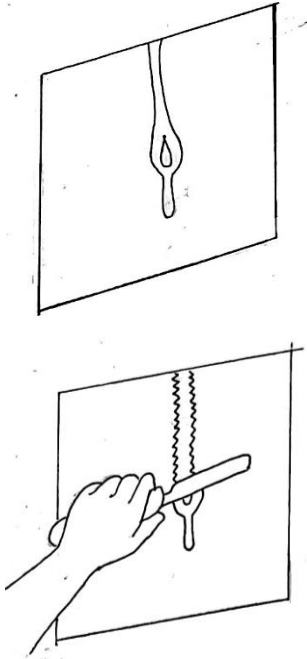
Les tests sont menés en extérieur pour des raisons de sécurité.

III.1.2 Tests



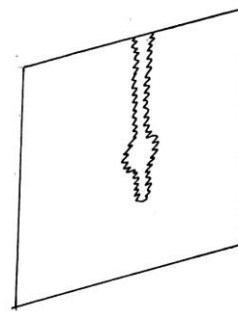
POSITIONNEMENT DES CIERGES (BLANC = SUIF, MARRON = CIRE D'ABEILLES)

Les cierges sont positionnés contre l'objet pendant 15 minutes.



Après le retrait des cierges, un dépôt des produits de combustion suivent le schema ci-contre.

L'action seule de la chaleur ne provoque pas de lacune. Cependant, lorsque nous tentons de retirer ces produits de combustion, la couche picturale sous-jacente est arrachée.



RACLAGE AVEC OBJET PLAT MÉTALLIQUE

TRÂCE OBSERVÉE APRÈS RACLAGE

III.1.3 Observations

Les similitudes observées entre les deux lacunes permettent de soutenir l'hypothèse.



OEUVRE ORIGINALE (GAUCHE), TEST SUR L'OBJET PÉDAGOGIQUE (DROITE).

Cependant, cette expérience a été conduite sans témoin, avec un film de peinture "neuf" (moins de 20 ans) et une plaque de cuivre épaisse (près du double de l'épaisseur moyenne du support original). Nous restons donc critique face à ces résultats et ne formulons pas de conclusion sur le diagnostic.

IV ANNEXES PTS

IV.1 ACIDE PERACÉTIQUE

May, 1946

NOTES

907

The Convenient Preparation of Per-acids

By FRANK P. GREENSPAN

The commercial availability of concentrated hydrogen peroxide (90% by weight) has now made possible a convenient, safe and rapid preparation of per-acids by simple interaction with aliphatic acids in the presence of 1% sulfuric acid as a catalyst. The procedure used is substantially the same as that employed by D'Ans and Frey^{1,2} in their classical study of per-aliphatic acids.

Because of interest in the aliphatic per-acids for oxidation and hydroxylation reactions,³ an investigation has been made of the comparative rate of per-acid formation with concentrated hydrogen peroxide (90%) and more dilute hydrogen peroxide (30%). With 90% hydrogen peroxide, it has been possible to prepare 46.0% peracetic acid solutions and 35.8% performic acid solutions, six- to seven-fold higher concentrations than obtained with previously used procedures employing 30% hydrogen peroxide. Results with 90% hydrogen peroxide check well with those obtained by D'Ans and Frey^{1,2} using specially prepared 98-100% hydrogen peroxide.

Experimental

Peracetic Acid Formation with 90% Hydrogen Peroxide.—Ten grams of glacial acetic acid was added to specially cleaned volumetric flasks containing 0.11 ml. of concentrated sulfuric acid (1% concentration on total contents). The flask was immersed in a water-bath, agitated with an air stirrer, and maintained at 22-23°. 9.1 g. of 90% hydrogen peroxide was then added to the flask contents—the mole ratio of hydrogen peroxide to acetic acid being 1.5 to 1.0 as for succeeding experiments; 1 ml. aliquots were withdrawn at intervals, diluted to 100 ml. with ice cold water, and a 20-ml. aliquot titrated in the cold for hydrogen peroxide and peracetic acid content, using a modified procedure of D'Ans and Frey.^{1,2} Results are plotted as the number of moles of peracid formed per mole aliphatic acid used vs. time, Curve 1. At the end of four hours, peracetic acid concentration is 44.4%, rising to a maximum of 46.0% within twelve to fifteen hours. D'Ans and Frey obtained an equilibrium within twelve to sixteen hours at a peracetic acid concentration of 51.5%.

Peracetic Acid Formation with 30% Hydrogen Peroxide.—Procedure was same as above using 28.8 g. of 30% hydrogen peroxide and 0.4 g. of sulfuric acid, Curve 2. Maximum peracetic acid concentration is 8.6% reached in eighty to ninety hours.

Performic Acid Formation with 90% Hydrogen Peroxide.—The procedure is same as for peracetic acid: 23.0 g. of formic acid (98-100%) reacted with 28.4 g. of 90% hydrogen peroxide in the presence of 1% sulfuric acid, Curve 3. Maximum performic acid concentration is 35.8% reached within thirty minutes compared to that of 48% reported by D'Ans and Frey in two hours.

Performic Acid Formation with 30% Hydrogen Peroxide.—The procedure is same as above using 9.2 g. of formic

- (1) D'Ans and Frey, *Ber.*, **46**, 1845 (1912).
- (2) d'Ans and Frey, *Z. anorg. Chem.*, **84**, 145-164 (1913).
- (3) Swern, Billen, Findley and Scanlan, *This Journal*, **62**, 2305 (1940).

acid and 33.7 g. of 30% hydrogen peroxide in the presence of 1% sulfuric acid, Curve 4. Maximum performic acid concentration is 4.7% reached within two hours.

Stability and Storage.—Peracetic acid prepared from 90% hydrogen peroxide shows surprisingly good storage stability—75% of the peracid remaining after forty-nine days at room temperature for a typical unstabilized preparation, with still greater stabilities being shown by specially stabilized solutions (a sample containing 100 pts. per million of sodium pyrophosphate when tested after forty-nine days showed 94% of the original peracetic acid remaining). Performic acid is less stable, gassing being noticeable after a few hours of standing, and the effective concentration showing a definite decline in two hours. De-

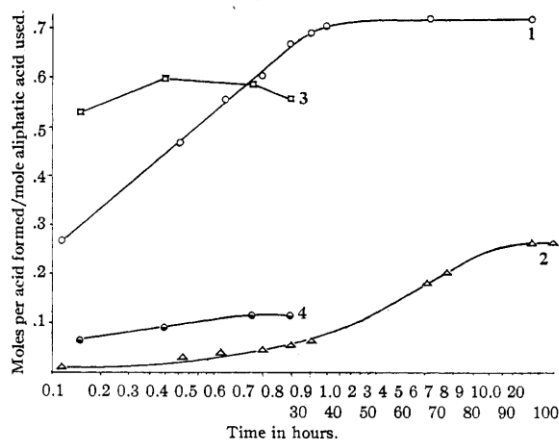


Fig. 1.—Curve 1, peracetic formation with 90% hydrogen peroxide; curve 2, peracetic formation with 30% hydrogen peroxide; curve 3, performic formation with 90% hydrogen peroxide (showing some decomposition); curve 4, performic formation with 30% hydrogen peroxide.

composition of the peracids is exothermic. It is therefore advisable to maintain peracetic acid during formation and storage below 30°.

Acknowledgment.—The author wishes to thank Patricia Hogan and A. June Menge for aid in phases of the analytical work.

CONTRIBUTION FROM THE
RESEARCH DEPARTMENT OF THE
BUFFALO ELECTRO-CHEMICAL CO., INC.
BUFFALO, N. Y. RECEIVED DECEMBER 26, 1945

β, β' -Dipyridyl Ketone

By FRED LINSKER AND RALPH L. EVANS

Although no dipyridyl ketone has been reported to date, mention is made in the older literature¹ of a high-boiling base which was obtained in small amount in the dry distillation of calcium nicotinate. From 20 g. of the calcium salt was obtained 0.6 g. of a new base which was analyzed as the chloroplatinate and at that time believed to be a dipyridyl compound.

In our search for a suitable method of preparing β, β' -dipyridyl ketone we repeated Laiblin's experiment and confirmed his observations. A some-

(1) Laiblin, *Ann.*, **196**, 160 (1879)

IV.2 FICHES TECHNIQUES RÉSINES

IV.2.1 Paraloid™ B48N



Technical Data Sheet

PARALOID™ B-48N Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin

Provides Unique Adhesion, Toughness, Flexibility, and Outdoor Durability

Introduction

PARALOID™ B-48N Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin provides unique adhesion to unpigmented, untreated metals as well as excellent toughness, flexibility, and outdoor durability. Its solubility in a number of solvents permits wider formulating latitude.

Solubility

PARALOID™ B-48N Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin is soluble in a variety of solvents including toluene, xylene, MEK, and some esters and glycol ethers such as methyl acetate, PM acetate and butyl acetate. However, PARALOID™ B-48N Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin is insoluble in most alcohols and aliphatic solvents, such as isopropyl alcohol, VM&P naphtha and mineral spirits.

Typical Physical Properties¹

Property	Typical Values
Physical Form	Pellets
Chemical Composition	MMA Copolymer
T _g , °C	50
Bulk Density, (legal, 25°C)	9.8
Solubility Parameter	9.3
Ultimate Hardness of Clear Film, KHN	11-12

1. These properties are typical but do not constitute specifications.

Page 1 of 3

[™]Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow
PARALOID™ B-48N Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin

Form No. 884-00173-0719

Properties in White Lacquers¹

Taken Hardness	Whiteness (K Color Low Numbers Best)	Cross Hatch ²
30 min. at 180°F	8.4	6.9
30 min. at 300°F		30 min. at 180°F
30 min. at 300°F	11.6	16 hrs. at 300°F
		30 min. at 300°F
Pencil Hardness	Flexibility, 1/8", 1/4", 3/8" Mandrels ³	Master Staining (30 min. Exposure)
30 min. at 180°F	2H	0.0.0
30 min. at 300°F	3H	0.0.0
		30 min. at 180°F
Gloss, 20°	Printing, 2 psi for 1 hr. at 140°F	Gasoline Resistance (15 min. Exposure)
30 min. at 180°F	47	30 min. at 180°F
30 min. at 300°F	74	Trace
		30 min. at 300°F
Gloss, 60°	Knife Adhesion	Spray Conditions
30 min. at 180°F	84	30 min. at 180°F
30 min. at 300°F	92	Very Good
		Viscosity, #4 Ford Cup, sec.
		Solids Content, %
		15
		23.0

NOTE: Drying the coatings at 300°F for 30 minutes simulates final properties of the resin.

1. The white lacquers were formulated at a titanium dioxide/binder ratio (based on solids) of 30/70. The properties were determined after coatings were sprayed on Bondelite 1000 surface.

2. The degree of staining of the solvent cross hatch is rated on a 0 (no stain) to 5 (complete lift-off) scale.

3. The degree of cracking of the bond on each mandrel is rated on a 0 (no staining) to 10 (complete flaking) scale.

Safe Handling Information

The Dow Chemical Company Material Safety Data Sheets (MSDS) contain pertinent information that you may need to protect your employees and customers against any known health or safety hazards associated with our products. Under the OSHA Hazard Communication Standard, workers must have access to and understand MSDS on all hazardous substances to which they are exposed. Thus, it is important that you provide appropriate training and information to your employees and make sure they have available to them MSDS on any hazardous products in their workplace. The Dow Chemical Company sends MSDS on non-OSHA-hazardous as well as OSHA-hazardous products to its customers upon initial shipment (including samples) of all its products (whether or not they are considered OSHA-hazardous). If you do not have access to one of these MSDS, please contact your local Dow representative for an additional copy. Updated MSDS are sent upon revision to all customers of record. MSDS should be obtained from your suppliers or other materials recommended in this bulletin.

The Dow Chemical Company is a member of the American Chemistry Council and is committed to ACC's Responsible Care Program.

Handling Precautions

Before using this product, consult the Material Safety Data Sheet (MSDS) (Safety Data Sheet (SDS) for details on product hazards, recommended handling precautions and product storage.

Page 2 of 3

[™]Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow
PARALOID™ B-48N Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin

Form No. 884-00173-0719

Handling Precautions (Cont.)

CAUTION! Keep combustible and/or flammable products and their vapors away from heat, sparks, flames and other sources of ignition including static discharge. Processing or operating at temperatures near or above product flashpoint may pose a fire hazard. Use appropriate grounding and bonding techniques to manage static discharge hazards.

CAUTION! Failure to maintain proper volume level when using immersion heaters can expose tank and solution to excessive heat resulting in a possible combustion hazard, particularly when plastic tanks are used.

Storage

Store products in tightly closed original containers at temperatures recommended on the product label.

Disposal Considerations

Dispose in accordance with all local, state (provincial) and federal regulations. Empty containers may contain hazardous residues. This material and its container must be disposed in a safe and legal manner.

It is the user's responsibility to verify that treatment and disposal procedures comply with local, state (provincial) and federal regulations. Contact your Dow Technical Representative for more information.

Product Stewardship

Dow has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our product stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our product stewardship program rests with each and every individual involved with Dow products – from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Service

Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. Dow product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of Dow products. Current safety data sheets are available from Dow.

Contact:
North America: 1-800-447-2339
Latin America: (452) 51-5188-3000
Europe: (353) 01-298-4529
Asia Pacific: (855) 7765-7776
http://www.dow.com

Notice: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's products and disposal practices are in compliance with applicable laws and other government enactments. The products shown in this document are trademarks of Dow Chemical Company. All other trademarks are the property of their respective owners. References to "Dow" or the "Company" mean the Dow legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. NO WARRANTIES ARE GIVEN. ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.



IV.2.2 Regalrez™ 1094



67280 Regalrez® 1094 Hydrocarbon Resin

Regalrez® 1094 hydrocarbon resin is produced by polymerization and hydrogenation of pure monomer hydrocarbon feedstocks. Regalrez® 1094 is a highly stable, light colored, low molecular weight, nonpolar resin suggested for use in plastics modification, adhesives, coatings, sealants, and caulks. Regalrez® 1094 is especially suited to applications where the lowest color and most stability against weathering and thermal degradation is required. Regalrez® 1094 is suggested for use in elastomeric sealant and adhesive tapes where outdoor exposure will have or have little effect on clarity and resistance to yellowing is a requirement. Regalrez® 1094 contains no added antioxidants or UV stabilizers.

Typical Properties

Solubility point, ASTM E 28 95°C
Color 2.0
Density at 21°C (kg/l) 0.99

Cloud Point
- NKAIP 84°C
- D/ACP 59°C
- OMSCP < -40°C

Molecular weight, Size Exclusion Chromatography

Mz 1350
Mw 850
Mn 550
Mw/Mn 1.6

Melt viscosity

115°C 1000 poise
125°C 100 poise
150°C 10 poise
190°C 1 poise

Glass transition temperature (T_g) 40°C

Compatibility and Solubility:

Regalrez® 1094 is compatible with polyethylene, polypropylene, natural rubber, EPDM, butyl rubber, ethylene-propylene copolymers and the isoprene, ethylene-propylene and ethylene-butylene multiblocks of SIS and SEPS, and SEBS block copolymers. Regalrez® 1094 can be used with EVA copolymers with less than 20% vinyl acetate, paraffin, microcrystalline and polyolefin waxes. Regalrez® 1094 is soluble in aliphatic and aromatic solvents, C5 and higher esters and ketones. It is insoluble in glycol ethers, glycol ether esters, and alcohols. For low/zero VOC systems Regalrez® 1094 is soluble in t-butyl acetate and perchlorobenzene/tetrahydrofuran (PCBT/THF) and will tolerate some acetone and/or methyl acetate as a diluent in solvent systems based on TBA and/or PCBT. VOC exceptions and environmental regulations vary regionally and compliance with local standards should be verified before any claims about VOC content are made.

Storage:

Fickled forms of resins are prone to gradual oxidation, some more than others. This could result in darkening and/or it could have an adverse effect on the solubility of the resin in organic solvents or its compatibility with polymers. Accordingly, it is strongly recommended that strict control of inventory be observed at all time, taking care that the oldest material is used first.

IV.2.3 Paraloid™ B72

FICHE TECHNIQUE

ARTECH PRO
Fournitures pour l'Art
www.artechpro.fr
contact@artechpro.fr
04 90 80 07 83



PARALOID B72 Copolymère de méthacrylate d'éthyle et d'acrylate de méthyle	Date de mise à jour : 14/12/2021
--	----------------------------------

Description :

Le Paraloid B 72 est un Copolymère de méthacrylate d'éthyle et d'acrylate de méthyle.
C'est une résine acrylique thermoplastique de dureté moyenne, insensible à la lumière et au vieillissement, non-réticulante.

Composition :

Polymère de méthacrylate d'isobutyle 100%

Caractéristiques :

Température de transition vitreuse : Tg d'environ 40°C.
Solubilité : Soluble dans le Toluène et l'Acétone. Diluable avec l'Isopropanol, l'Alcool, Butylglycol, (Méthoxypropanol PM), Insoluble et non miscible dans le White Spirit.
Point de ramollissement : environ 70°C
Point de fusion : environ 150°C.
Viscosité : solution de 40%, température 25° C, dans l'Acétone environ 200cps, dans le Toluène environ 600cps.

Applications :

Le Paraloid B 72 est utilisé dans la conservation d'oeuvres d'art depuis les années cinquante, comme adhésif pour la consolidation, comme vernis ou comme liant pour la retouche aux pigments.
C'est l'une des résines synthétiques les plus stables pour la conservation-restauration. Elle peut être utilisée à très faible concentration 1 à 5% pour des imprégnations ou des pulvérisations, ou en concentration élevée 10 à 20% en tant que liant ou vernis. Elle peut aussi s'employer sous forte hauteur visqueuse (>20-25%) comme adhésif en point. Le choix de la concentration et du solvant employé est à déterminer selon la nature de l'objet et ses problématiques.

Comparatif des Paraloid

Type	Tg°C	Dureté	Solubilité	Couleur
B82	35	10.11	Alcools / mélange eau-alcool/ cétones et hydrocarbure aromatiques	transparent
B67	40	10.11	Cétones / esters/ Hydrocarbures aromatiques	Transparent
B67	50	11.12	Cétones / esters/ Hydrocarbures aromatiques	Légèrement Jaune
B44	60	15.16	Cétones / esters/ Hydrocarbures aromatiques	Transparent

FICHE TECHNIQUE

ARTECH PRO
Fournitures pour l'Art
www.artechpro.fr
contact@artechpro.fr
04 90 80 07 83



Exemples d'applications pratiques :

- Pour la consolidation de peintures murales : appliquer une solution de max. 5% de Paraloid B 72 dans du Toluène/isopropanol.
- Pour la consolidation de fonds ou de couches picturales sur toile ou sur bois, utiliser une solution de 5-10% de paraloid B72 dans le toluène ou le Toluène/isopropanol. D'éventuelles écailles peuvent être aplanies après séchage à l'aide d'une spatule chauffante. Comme première couche de vernis, le paraloid B 72 en solution de 10% dans le Toluène.
- Pour l'imprégnation ou la consolidation de bois, il est recommandé de travailler avec des solutions de 5 - 10% dans le Toluène ou solvant écologique Gamma Labovert.
- Le Paraloid B 72 se prête aussi très bien comme fixatif pour dessins au fusain et à la mine de plomb, pastels, dessins à la craie, etc. Des solutions de 2-4% dans le Toluène/isopropanol sont recommandées
- Dilué dans l'acétone, ou de l'acétone/Alcool le paraloid B 72 sèche très rapidement et peut donc servir d'adhésif. Suivant la porosité du matériau, isoler les cassures des fragments avec une solution de 10% environ. Ensuite, coller les fragments avec une solution de 20-40% directement ou par réactivation de l'adhésif (numéroter le paraloid B 72 avec le solvant).



67284 Regalrez® 1126 Hydrocarbon Resin

Regalrez® 1126 hydrocarbon resin is produced by polymerization and hydrogenation of pure monomer hydrocarbon feedstocks. Regalrez® 1126 is a highly stable, light colored, low molecular weight, nonpolar resin suggested for use in plastics modification, adhesives, coatings, sealants, and caulks. Regalrez® 1126 is especially suited to applications where the lowest color and most stability against weathering and thermal degradation is required. Regalrez® 1126 is suggested for use in elastomer sealants and adhesives tapes where outdoor exposure will occur or where clarity and resistance to yellowing is a requirement. Regalrez® 1126 contains no added antioxidants or UV stabilizers.

Typical Properties:

Softening point, ASTM E 38	124°C
Color	2.0
Density at 21°C (kg/l)	0.97
Cloud Point	
- MMAp	92°C
- DACP	76°C
- OMSCP	<-40°C

Molecular weight, Size Exclusion Chromatography:

M _w	3050
M _n	1350
M _w /M _n	700
M _w /M _n	1.8

Heat viscosity

140°C	1000 poise
160°C	100 poise
180°C	10 poise
209°C	1 poise

Glass transition temperature (T_g)

67°C

Compatibility and Solubility:

Regalrez® 1126 is compatible with polyethylene, polypropylene, natural rubber, EPDM, butyl rubber, ethylene-propylene copolymers and the isoprene, ethylene-propylene and ethylene-butylene midblocks of SIS and SEBS, and SEBS block copolymers. Regalrez® 1126 can be used with EVA copolymers with less than 20% vinyl acetate, paraffin, microcrystalline and polyolefin waxes. Regalrez® 1126 is soluble in aliphatic and aromatic solvents, C5 and higher esters and ketones. It is insoluble in glycol ethers, glycol ether esters, and alcohols. For low zero VOC systems Regalrez® 1126 is soluble in t-butyl acetate and perchloroethylene (PCE/TC) and will tolerate some acetone and/or methyl acetate as a diluent in solvent systems based on TBA and/or PCBT. VOC exemptions and environmental regulations vary regionally and compliance with local standards should be verified before any claims about VOC content are made.

Storage:

Faked forms of resins are prone to gradual oxidation, some more than others. This could result in darkening and/or it could have an adverse effect on the solubility of the resin in organic solvents or on its compatibility with polymers. Accordingly, it is strongly recommended that strict control of inventory be observed at all time, making care that the oldest material is used first.

Page 1 of 1

Kremer Pigmente GmbH & Co. KG - Regalrez® 1126 - DE 38117 Aukroten - Tel. 0049 756 91410 - info@kremer-pigmente.com - www.kremer-pigmente.com

We do not assume any warranty for the guidance shown above. In any case, we recommend production and evaluation of samples.

IV.2.4 Regalrez™ 1126

FICHE TECHNIQUE

ARTECH PRO
Fournitures pour l'ART
www.artechpro.fr
contact@artechpro.fr
04 90 80 07 83



LAROPAL A81	Date de mise à jour : 14/12/2021
-------------	----------------------------------

Description : Résine urée-aldéhyde présentée sous forme de perles translucides

Composition : Laropal A81, résine urée-aldéhyde (résine cétonique)

Caractéristiques : Résine synthétique dont les propriétés optiques sont proches de celles des résines naturelles. Excellente résistance au vieillissement. Cette résine est très intéressante du point de vue de la conservation-restauration des œuvres peintes, par ses propriétés optique et sa réversibilité. De faible poids moléculaire, cette résine présente une basse viscosité qui lui confère un bon pouvoir nivelant et une grande brillance. Soluble dans les solvants très et moyennement polaires. Insoluble dans l'eau. Soluble dans les solvants aliphatiques avec ajout d'une petite quantité de solvant de polarité moyenne.

Température de transition vitreuse (T_g) : 49°C

Température de ramollissement : 80-95°C

Indice de réfraction : 1.50

Applications :

Employé en tant que solvant de résine naturelle ou synthétique. Entre notamment dans la composition de cire microcristalline sous forme molle. Elle est également employée en tant que vernis final de restauration et constitue le liant principal des peintures à retoucher cétonique (notamment de la marque Gambirln®)

ART CONSERVATION & RESTORATION

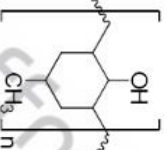
MS3 – A MUSEUM GRADE VARNISH RESIN

MS3 is a specially resin uniquely developed for conservation and cultural heritage applications. Employing sustainable state-of-the-art production technology, Boron Molecular has developed a next-generation painting varnish that has been engineered to carefully replicate the chemistry of MSZA.

For decades, low molecular weight synthetic resins have been used to replace natural resin painting varnishes such as dammar and mastic, which discolour and cross-link due to oxidation. MSZA was originally developed in the 1950s and supplies have gradually depleted since production ceased in 2014. It is preferred by many conservation professionals because of its handling, appearance, longevity and reversibility.

The need for new high quality resin for the art conservation and restoration professionals is clear and Boron Molecular has developed this next generation resin in conjunction with one of Australia's leading public art galleries and CSIRO.

Advances in production have created a product with improved colour, chemical stability, and consistency between batches. The resin, named MS3, is a superior, high-performing successor to the original resin and is now commercially available.



SPECIFICATIONS	
Description	Poly(methyl-cyclohexanoyl) oligomer
Molecular Weight	Min 520 - 680
Acid Number	<2 mg KOH/g
Hydroxyl Number (uncorrected)	> 190 mg KOH/g
Colour	Low colour varnish film
Processability	Soluble – petroleum hydrocarbons, turpentine, isopropanol Insoluble – water
Production	Continuous production with consistent performance

deffner & Johann

Deffner & Johann GmbH
Mühlackerstraße 13 | 97520 Röhlein | Germany
www.deffner-johann.com

IV.2.6 MS3™

IV.3 MÉTAL

C101
Cuivre

Utilisation

- Connecteurs
- Transformateurs
- Electroniques
- Barres omnibus
- Pièces de moteur
- Construction, bâtiment
- Dissipateurs thermiques
- Bandes protectrices de câble

Caractéristiques clés

Grande ductilité et bonne résistance du matériau
Haute conductivité
Bonne à excellente résistance à la corrosion dans la plupart des environnements.
Excellent pour la soudure

Description du produit

Le cuivre C101 est communément utilisé dans de nombreux domaines liés à l'ingénierie. Ce cuivre étiré est extrêmement conducteur et offre une grande ductilité ainsi qu'une forte résistance aux chocs. Ceci en fait un matériau polyvalent et très utile. Avec de hautes propriétés thermiques, le C101 est beaucoup utilisé dans la fabrication de composés électroniques et de conducteurs.

Matériaux connexes

C11000 ETP	CZ108
BS13601 CW004A	Cu-ETP
DIN 2.0060	

Disponibilités

Barres de forme rondes, plates, carrées
Plaques

Composition chimique

Poids	Cu	Autres
Min	Le reste	
Max	Le reste	0.10

Propriétés mécaniques

Résistance à la traction (MPa)	200-400
Elasticité (MPa)	50-340
Elongation AS (%)	5-50
Dureté VHN	40-120

Propriétés physiques

Densité	8.92 g/cm ³
Point de fusion	1083 °C
Module d'élasticité	117 GPa
Résistivité électrique	0,0171x10 ⁻⁶ Ω.m
Thermo conductivité	391,1 W/m.K
Dilatation thermique	16,9x10 ⁻⁶ /K

IV.4 RESULTATS DES TESTS DE CORROSION A T = 24H



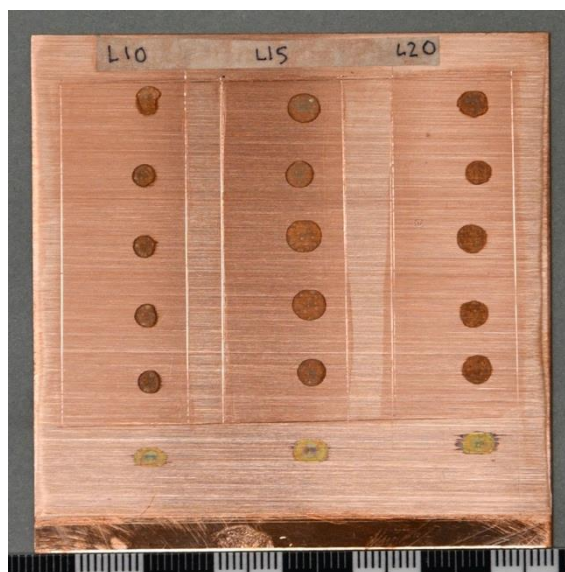
ANNEXE 15 PARALOÏD™ B72 A 10%, 15% ET 20% (DE GAUCHE A DROITE)



ANNEXE 16 PARALOÏD™ B48N A 10%, 15% ET 20% DE GAUCHE A DROITE)



ANNEXE 17 REGALREZ™ 1094 A 10%, 15% ET 20% (DE GAUCHE A DROITE)



ANNEXE 18 LAROPAL™ A81 A 10%, 15% ET 20% (DE GAUCHE A DROITE)

IV.5 MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT DES EPROUVETTES SUR IMAGEJ ®

	Valeur de l'angle de contact en degrés (θ°)				
Paraloid™ B48N	82,52	82,41	71,95	75,14	81,53
	71,57	82,65	79,05	74,29	
Paraloid™ B72	80,27	78,96	80,95	79,46	81,87
	78,69	75,47	78,18	81,15	

V ANNEXE PRODUITS UTILISES

V.1 TABLEAU DES PRODUITS

Produit	Fournisseur	Référence
Colles, résines et cires		
Colle de peau	Kremer Pigmente	#63028.13010.142
Cire cosmolloïd™ H80	Kremer Pigmente	#62800
Klucel™G	CTS	R0100200
Plexisol®P550-40	Kremer Pigmente	#67300.12875.430
RenPaste© SV472-2/Ren© HV427-1	Kremer Pigmente	#97970
Retouches		
Gamblin "conservation colors"	CTS	R0000052
Pinceau Série 7 W&N N°1 martre Kolinsky	CTS	R0600176
Outils		
Eponge PU	Deffner&Johann	2269300
Manche de bistouri n°3	CTS	R1200037
Lame de bistouri n°15	CTS	R1200026
Sonde de dentiste en acier inox	CTS	R1200154
Seringue insuline BD Micro-Fine 0,5 mL	BECTON DICKINSON	070112
Pinceau en silicone Colour Shaper biseauté plat souple	Rougier & Plé	289951
Demi-masque réutilisables 6200	3M	7100329611
Filtres AXP3 R	3M	7000021315
Spalter poils de chèvre - série 11245	CTS	R0000079
Spalter - Série 522 - N° 60 soies de porc	CTS	R0600109
Solvants		
Isooctane	Servilab	258776-2.5L
Ethanol	Kremer Pigmente	#70805.21100.425
Acétone	CTS	R0300002
Ligroïne	CTS	R0300143
Tween™20	Kremer Pigmente	#78025.13010.350
Cyclohexane	CTS	R0300290
Shellsol©A	Kremer Pigmente	#70520
Shellsol©D40	Kremer Pigmente	#70471
Xylène	CTS	R0300286
Physiodose 5 mL	LABORATOIRES GILBERT	873203
Acide acétique glacial	Sigma-Aldrich	695092
Peroxyde d'hydrogène solution	Sigma-Aldrich	H1009
Alcool benzilique	Sigma-Aldrich	PHR1019-1G
Acétate d'éthyle	CTS	R0300088
Isopropanol	Kremer Pigmente	#70820.21100.425
Divers		
Carbonate de calcium micronisé	CTS	R0100005
Papier abrasif P400	3M	02539

Advanced Materials

RenPaste® SV 427-2 / Ren® HV 427-1

MODELLING PASTE
EPOXY RESIN PASTE FOR MANUAL APPLICATION

PROPERTIES

Resin/hardener mix:	Volume	Unit	SV 427-2 HV 427-1
Appearance			Brown
Pot. life at 25°C	1000 ml	min	40
Max. Layer thickness		mm	20
Demoulding time		h	12

After cure: 7 days at RT or 14 hours at 40°C

Density	ISO 1183	g/cm ³	0.6
Hardness	ISO 888	Shore D	50-55
Coefficient of thermal expansion	ISO 11389	10 ⁻⁶ K ⁻¹	65-70
Deflection temperature	ISO 75	°C	55-60
Compressive strength	ISO 604	MPa	20-25
Compressive modulus	ISO 604	MPa	950
Flexural strength	ISO 178	MPa	20-25
Linear shrinkage		mm/m	0.6

STORAGE
The resin and hardeners described in this instruction sheet have the shelf lives shown, provided they are stored at 18 - 25°C in a dry place and in sealed containers, preferably those in which they are supplied.

WORKING CONDITION

System	SV 427-2	HV 427-1
Quantity and Weight	1 x 10 kg	1 x 10 kg

PACKAGING

KEY PROPERTIES

- Cold setting, room temperature curing, low density formulation
- Combines the stability of epoxy resins with the machinability of wood
- Bonds with most structural materials
- Can be worked with patternmakers' tools
- With different hardeners suitable for bonding RenShape boards

APPLICATIONS

- Construction of models and patterns
- Alteration or repair of existing models and patterns (resin, wood)

PRODUCT DATA

Property	Unit	RenPaste® SV 427-2	Ren® HV 427-1
Appearance	Visual	Light paste	Paste
Colour		Brown	Dark brown
Density	g/cm ³	0.6	0.6

PROCESSING

Mix ratio	Parts by weight	Parts by volume
RenPaste® SV 427-2	100	100
Ren® HV 427-1	100	100

Mix the two components thoroughly in the ratio indicated until the mixture has a homogeneous colour. Mixing can be done manually or by using a dispensing/foamextruder/mixer. To produce layers of controlled thickness, roll out between spacers onto polythene and apply as a pre-form. Post-curing will improve final properties.

HANDLING PRECAUTIONS

Caution
Our products are generally quite harmless to handle provided that certain precautions normally taken when handling chemicals are observed. The uncured materials must not, for instance, be allowed to come into contact with foodstuffs or food utensils, and measures should be taken to prevent the uncured materials from coming in contact with the skin, since people with particularly sensitive skin may be affected. The wearing of impervious rubber or plastic gloves will normally be necessary; likewise the use of eye protection. The skin should be thoroughly cleansed at the end of each working period by washing with soap and warm water. The use of solvents is to be avoided. Disposable paper - not cloth towels - should be used to dry the skin. Adequate ventilation of the working area is recommended. These precautions are described in greater detail in the Material Safety Data sheets for the individual products and should be referred to for fuller information.

IMPORTANT LEGAL NOTICE

Huntsman Advanced Materials warrants only that its products meet the specifications agreed with the user. Typical properties, where stated, are to be considered as representative of current production and should not be treated as specifications.

The manufacture of materials is the subject of granted patents and patent applications; freedom to operate patented processes is not implied by this publication.

While all the information and recommendations in this publication are, to the best of Huntsman Advanced Materials' knowledge, information and belief, accurate at the date of publication, NOTHING HEREIN IS TO BE CONSTRUED AS A WARRANTY, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING BUT WITHOUT LIMITATION, AS TO MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. IN ALL CASES, IT IS THE RESPONSIBILITY OF THE USER TO DETERMINE THE APPLICABILITY OF SUCH INFORMATION AND RECOMMENDATIONS AND THE SUITABILITY OF ANY PRODUCT FOR ITS OWN PARTICULAR PURPOSE.

The behaviour of the products referred to in this publication in manufacturing processes and their suitability in any given end-use environment are dependent upon various conditions such as chemical compatibility, temperature, and other variables, which are not known to Huntsman Advanced Materials. It is the responsibility of the user to evaluate the manufacturing circumstances and the final product under actual end-use requirements and to adequately advise and warn purchasers and users thereof.

Products may be toxic and require special precautions in handling. The user should obtain Safety Data Sheets from Huntsman Advanced Materials containing detailed information on toxicity, together with proper shipping, handling and storage procedures, and should comply with all applicable safety and environmental standards.

Hazards, toxicity and behaviour of the products may differ when used with other materials and are dependent on manufacturing circumstances or other processes. Such hazards, toxicity and behaviour should be determined by the user and made known to handlers, processors and end users.

Except where explicitly agreed otherwise, the sale of products referred to in this publication is subject to the general terms and conditions of sale of Huntsman Advanced Materials LLC or of its affiliated companies including without limitation, Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA, Huntsman Advanced Materials Americas Inc, and Huntsman Advanced Materials (Hong Kong) Ltd. Huntsman Advanced Materials is an international business unit of Huntsman Corporation. Huntsman Advanced Materials trades through Huntsman affiliated companies in different countries including but not limited to Huntsman Advanced Materials LLC in the USA and Huntsman Advanced Materials (Europe) BVBA in Europe.

Ren and RenPaste are registered trademarks of Huntsman Corporation or an affiliate thereof.

Copyright © 2007 Huntsman Corporation or an affiliate thereof. All rights reserved.

Main Office:
Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH
Huntsmanstrasse 20
CH-4057 BASEL
Switzerland
+41 61 299 1111