

Développement d'une méthodologie de restauration pour des inscriptions peintes sur du verre altéré :

Étude, concept de restauration et mesures de conservation préventive
pour la collection de verres pharmaceutiques n° LM-2831.1-44 du Musée
national suisse

Mémoire présenté par :

Annick Simon

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration
Orientation objets archéologiques et ethnographiques

Année académique 2022-2023

Remise du travail : 17.07.2023

Jury : 30/31.08.2023

Nombre de pages : 164 (*Annexes comprises*)

A mon cher papa....

Engagement

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »

Date et signature :

Annick Simon. Neuchâtel, le 17.07.2023

Corrigendum

09.11.2023

Ce corrigendum présente des révisions mineures apportées au document, tenant compte des commentaires émis par les experts lors de la soutenance de ce diplôme.

Ces modifications comprennent :

- Une correction générale des fautes de syntaxe et d'orthographe.
- À la page 12, l'ajout d'un renvoi de chapitre dans une note de bas de page afin de faciliter la compréhension du texte.
- À la page 21, l'introduction d'une réflexion et de deux hypothèses relatives à la dualité des inscriptions observées sur les objets.
- À la page 38, une amélioration du tableau visant à en faciliter la lecture et la compréhension.
- À la page 75, des précisions apportées aux troisième et quatrième paragraphes de la discussion, mettant en lumière l'aspect critique du travail, notamment en ce qui concerne les analyses. Cela vise à une meilleure compréhension des choix effectués, des résultats obtenus et des opportunités d'amélioration.

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui ont permis la réalisation de ce travail :

Ulrike Rothenhäusler, conservatrice-restauratrice de verre et céramique, responsable de stage au Centre des collections du Musée national suisse, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur cette collection et ce sujet passionnant, pour sa disponibilité, son encadrement, ainsi que pour sa confiance, ses encouragements et son soutien tout au long de ce diplôme.

Monika Neuner, conservatrice-restauratrice de peinture sous verre, mentore de ce travail, pour son temps, ses conseils avisés, son partage d'expérience et son investissement dans ce projet.

Toutes les collaboratrices et tous les collaborateurs du Centre des collections du Musée national, pour leur accueil chaleureux et leur collaboration, et en particulier :

Markus Leuthard, directeur suppléant du Musée national suisse (SNM), administrateur du Centre des collections, membre de la direction et responsable de la conservation, pour m'avoir donné la possibilité de réaliser ce travail.

Tino Zagermann, responsable de la conservation des objets inorganiques, conservateur-restaurateur des objets du patrimoine technique, pour son intérêt et son accueil.

Dr. Katarina Schmidt-Ott, Erwin Hildbrand, Dr. Tiziana Lombardo et Dr. Vera Hubert du département de recherche pour toutes les analyses effectuées, pour leur temps, leur expertise et leur aide dans l'interprétation des résultats particulièrement complexes.

Franziska Snape et Natalie Ellwanger, conservatrices-restauratrices de peinture et surfaces peintes, pour leurs conseils avisés, leur partage d'expériences et leur expertise.

Peter Wyer, conservateur-restaurateur de sculptures et peintures sur panneau, pour nos nombreux échanges concernant les adhésifs utilisés pour la restauration des surfaces peintes, pour ses conseils et sa bonne humeur.

Véronique Mathieu et Charlotte Maier, conservatrices-restauratrices papier, pour leur disponibilité et leur expertise concernant le papier.

Le collège des enseignants, **Dr. Christian Degryny**, référent de ce travail de Master, **Dr. Régis Bertholon, Valentin Boissonnas, Romain Jeanneret et Tobias Schenkel**, pour leur disponibilité et leurs conseils.

Toutes les personnes ayant pris le temps de répondre à mes questions :

Anouk Gerig et Aurore Résa, conservatrices-restauratrices de peinture, pour leurs expertises et leurs conseils qui m'ont été d'une grande aide. **Carine Bayol, Fanny Fiol, Florence Lagger, Karen Vallée** pour les précieux échanges au sujet de la conservation-restoration du verre. **Dr. Guus Verhaar et**

Kate van Lookeren Campagne spécialement pour leur partage de connaissances sur le verre altéré et notamment pour leurs conseils avisés relatifs à certaines problématiques de la collection d'objets étudiée. **Hans-Jörg Ranz, Steffi Wirsing-Nolte et Simone Bretz**, conservatrices-restauratrices, pour nos échanges au sujet de la conservation-restauration des peintures sous verre. **Susanne Prillwitz**, conservatrice du Musée pharmaceutique de Bâle, pour son accueil chaleureux, son temps et la mise à disposition de la collection de verre pharmaceutique. **Brigitta Bernt**, directrice adjointe au Musée historique Blumenstein de Soleure, pour les précieuses informations et photographies partagées sur la collection pharmaceutique de l'ancien hôpital de Soleure. **Stanislas Anthonioz**, adjoint scientifique au Musée Ariana de Genève, pour ses connaissances sur les verres peints et la mise à disposition d'informations sur les collections du musée. **Franziska Schillinger**, conservatrice-restauratrice de verre et céramique au Musée historique de Bâle, et **Antonin Tarchini**, conservateur-restaurateur d'objets techniques à la Fondation matériel historique de l'armée suisse, pour la mise à disposition d'informations sur les verres pharmaceutiques et verres peints des collections de leur musées respectifs.

Merci également à Maximilian Butz et Marcel Maurer pour m'avoir aidé à déchiffrer le Sütterlin avec tant d'enthousiasme et d'efficacité.

Alexandra, Julie, Nicolas et Stéphanie pour l'attention portée à mon travail et leurs temps consacré à leurs précieuses relectures.

Victorine Dam, Ash Dupuis, Zoé Meyer de Stadelhofen et Delphine Rubin, mes camarades de classes, merveilleux et irremplaçables, pour leurs encouragements et pour m'avoir apporté tant de légèreté, de rires et d'amour durant ces dernières années de Master. Ma famille, mon compagnon et mes amies pour leur soutien infailible et si précieux soutien durant ces nombreuses années d'études.

Table des matières

Remerciements	0
Table des matières	2
Note à la lectrice ou au lecteur	4
Résumé	5
Abstract	6
Zusammenfassung	7
Introduction	8
Partie I : Étude historique et technologique	10
1. Verres pharmaceutiques : contexte historique et culturel en Europe	10
2. Description de la collection	12
2.1. Objets du Musée national suisse	12
2.2. Objets similaires au Musée historique de Soleure.....	13
3. Matériaux et technologie de fabrication	14
3.1. Verre.....	14
3.1.1. Nature et propriétés physico-chimiques.....	14
3.1.2. Analyse et identification des fondants	15
3.1.3. Forme et technologie de façonnage	16
3.2. Couche picturale.....	17
3.2.1. Technologie et mise en œuvre	17
3.2.2. Analyses et stratigraphies : identification et localisation des pigments et du liant	18
4. Histoire matérielle	20
4.1. Provenance et datation	20
4.2. Histoire et conditions de conservation de la collection	22
5. Valeurs culturelles associées	26
Partie II : Constat d'état, diagnostic et pronostic	27
1. Constat d'état	27
1.1. Verre.....	27
1.2. Couche picturale.....	31
1.3. Anciennes interventions	36
1.4. Couvercle en papier	37
1.5. Bilan sanitaire	38
2. Diagnostic	39
2.1. Verre.....	39
2.2. Couche picturale.....	42
2.3. Anciennes interventions	44
2.4. Couvercle en papier	46

3. Pronostic et impact sur les valeurs culturelles	46
Partie III : Développement d'une méthodologie de restauration pour la CP.....	48
1. Mandat.....	48
2. Étude préalable sur la consolidation et le refixage de la CP	48
2.1. Objectifs et contraintes de traitement	48
2.2. Sélection de l'adhésif et des méthodes d'applications	51
2.2.1. Cahier des charges et choix de l'adhésif	51
2.2.1. Consolidation	55
2.2.2. Refixage.....	56
3. Propositions d'intervention	57
4. Mise en œuvre du traitement sur deux objets représentatifs	59
4.1. Création d'un support de travail et outillage utilisé.....	59
4.2. Restauration des objets LM-2831.33 et LM-2831.19.....	60
4.3. Bilan de l'intervention	66
5. Futur traitement de la collection.....	70
5.1. Ordre de priorité de traitement	70
5.2. Temps de travail estimé pour la restauration de la CP.....	71
6. Conservation préventive	72
Discussion	75
Conclusion.....	76
Liste de références bibliographiques.....	78
Liste des figures	89
Liste des schémas	93
Liste des tableaux	94
Liste des abréviations et des sigles	97
Lexique/glossaire	97
Annexes.....	101
1. Documentation sur la collection et archives.....	101
2. Constat d'état détaillé de la collection.....	103
3. Coupe enrobée de la CP.....	106
4. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (FRX) portable.....	109
4.1. Analyse de la composition des verres LM-2831	109
4.2. Analyse de la composition des verres échantillons tests.....	111
4.3. Analyse élémentaire de la CP.....	112
5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	117
5.1. Analyse des sels	117
5.2. Analyse du liant et des pigments de la CP.....	124

6. Mesure pH, tests de solubilité et mouillabilité	130
6.1. Mesure pH du verre	130
6.2. Solubilité de la CP.....	133
6.3. Test de mouillabilité du support et de la CP	138
7. Tests et résultats	142
7.1. Test de viscosité et de brillance	142
7.1.1. Création des échantillons tests	142
7.1.2. Déroulement du test et résultats obtenus.....	143
7.2. Test de l'adhésif et des méthodes d'applications sélectionnées	144
7.2.1. Création des échantillons tests	144
7.2.2. Déroulement du test et résultats obtenus.....	147
7.3. Test de pénétration de l'adhésif	153
7.3.1. Création des échantillons tests	153
7.3.2. Déroulement du test et résultats obtenus.....	155
8. Test de polluants sur coupons métalliques	157
9. Liste des produits utilisés	160
9.1. Liste des fournisseurs	160
9.2. Liens vers les fiches toxicologiques des solvants utilisés.....	160
9.3. Fiches techniques	161

Note à la lectrice ou au lecteur

Sauf indication contraire, les photographies, schémas et tableaux portent le copyright suivant :

© SNM et He-Arc CR, Annick Simon, 2023

Les mots suivis d'un astérisque (*) sont définis dans le glossaire à la page 97. Une liste des abréviations et sigles utilisés dans ce document est consultable à la page 97.

Compte tenu du nombre important d'objets, un dossier photographique a été réalisé en parallèle à ce dossier et pourra être sollicité auprès de l'auteurice de ce travail ou du secrétariat de conservation-restauration de la Haute Ecole Arc.

À des fins d'écriture plus inclusive, ce travail compte parfois des accords majoritaires : l'accord s'accorde en fonction du genre le plus représenté dans les termes relatifs.

Résumé

Le musée national suisse (SNM) possède une collection de quarante verres pharmaceutiques peints à froid, datant probablement du XVIII^e siècle et provenant de l'ancien hôpital Bourgeois de Soleure. Exposés pendant plus de 100 ans dans les salles de l'exposition permanente du Landesmuseum à Zurich, puis conservés dans les dépôts du SNM, ces objets sont actuellement instables et présentent de multiples problématiques de conservation.

Le présent travail porte sur la documentation de la collection, tant sur le plan historique et technologique que sur l'état de conservation. En accord avec le SNM, il se focalise spécifiquement sur la conservation-restauration des inscriptions peintes, jugée ici comme prioritaire. L'enjeu principal est ainsi de développer une méthodologie de restauration applicable à l'ensemble des inscriptions peintes des objets de la collection.

Dans le but de documenter la collection et de comprendre les causes et conséquences des altérations relevées, notre étude présente dans un premier temps nos recherches historiques et technologiques, ainsi que nos observations et analyses. Grâce à cette démarche nous avons pu recontextualiser la collection dans l'histoire, identifier une majorité des matériaux constitutifs et établir un examen diagnostique. La collection présente des altérations évolutives ayant mené à la perte de nombreuses écailles de peintures, et comprend actuellement de nombreux objets ne pouvant plus être manipulés.

Dans un second temps, un concept de restauration portant sur la problématique des inscriptions peintes sur verre altéré a pu être développé. La proposition de traitement se base sur l'examen diagnostique. Comme aucune étude similaire en conservation-restauration n'a pu être identifiée, cette dernière repose sur la littérature relative aux peintures sous verre et aux peintures fragiles, ainsi que sur la base des tests réalisés sur des échantillons. Afin de garantir une certaine perméabilité pour les sels présents à la surface des verres et d'éviter de consolider le substrat, nous proposons une alternance d'intervention de consolidation par nébulisation et de refixage ponctuel à l'aide d'un adhésif sélectionné, l'Aquazol™. L'efficacité et la faisabilité du concept sont évalués par la restauration de deux objets représentatifs sélectionnés. Dans l'optique d'un éventuel futur traitement de la collection, un ordre de priorité et un temps de traitement ont été définis pour l'ensemble des inscriptions peintes. Ce dernier s'élève à 3,5 mois.

La méthodologie développée pourra être adaptée sur d'autres objets présentant des problématiques similaires et contribuera, nous l'espérons, à l'incitation de nouvelles réflexions et recherches en conservation-restauration à propos d'éléments peints sur du médium verre très altéré.

Abstract

The Swiss National Museum (SNM) has a collection of forty cold-painted pharmaceutical glasses, which are believed to date back to the eighteenth century and originate from the former Hôpital Bourgeois in Solothurn. These objects have been exhibited in the permanent exhibition rooms of the SNM in Zurich for over 100 years, before being moved to the repositories of the SNM where they are stored today. However, they are currently unstable and exhibit various conservation issues.

This study focuses on documenting the collection's history, technology, and conservation state. In agreement with the SNM, the primary focus is the conservation-restoration of the painted inscriptions, which is considered a priority. The main challenge is to develop a conservation methodology that can be applied to all the painted inscriptions in the collection.

To document the collection and understand the causes and consequences of the observed alterations, our study begins with historical and technological research, as well as observations and analyses. With this approach, we have been able to contextualize the collection historically, identify most of the materials used, and conduct a diagnostic examination. The collection displays signs of progressive deterioration, resulting in the loss of many paint flakes, and some objects are no longer safe to handle.

Secondly, we have devised a restoration concept to address the issue of painted inscriptions on deteriorated glass. The proposed treatment is based on a diagnostic examination, as no similar conservation-restoration study could be found. We relied on literature concerning paintings under glass and delicate paintings, as well as tests conducted on samples. Our proposed approach involves a combination of consolidation through misting and targeted reattachment using Aquazol™. The selected adhesive ensures some permeability for surface salts while avoiding excessive consolidation of the substrate. The effectiveness and feasibility of this concept were assessed through the conservation of two representative objects. To facilitate future treatments of the collection, a priority order and an estimated treatment time of 3.5 months have been established for all the painted inscriptions.

The methodology developed here could be adapted for other objects facing similar issues and, hopefully, contribute to stimulating new ideas and research in conservation-restoration related to paints on highly deteriorated glass mediums.

Zusammenfassung

Das Schweizerische Nationalmuseum (SNM) besitzt eine Sammlung von vierzig kaltbemalten pharmazeutischen Gläsern, die vermutlich aus dem 18. Jahrhundert stammen und aus dem ehemaligen Bürgerspital in Solothurn stammen. Die Objekte, die über 100 Jahre lang in den Räumen der Dauerausstellung des Landesmuseums in Zürich ausgestellt und danach in den Depots des SNM aufbewahrt wurden, sind heute sehr instabil und weisen vielfältige Konservierungsproblematiken auf.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Dokumentation der Sammlung, sowohl in historischer und technologischer Hinsicht als auch in Bezug auf den Erhaltungszustand. Darüber hinaus konzentriert sie sich in Absprache mit der Institution speziell auf die Konservierung und Restaurierung der gemalten Inschriften, was als vorrangig erachtet wird. Die Hauptherausforderung besteht darin, eine Restaurierungsmethode zu entwickeln, die auf alle gemalten Inschriften der Objekte in der Sammlung angewendet werden kann.

Um die Sammlung zu dokumentieren und die Ursachen und Folgen der festgestellten Veränderungen zu verstehen, werden in dieser Studie zunächst die durchgeführten historischen und technologischen Recherchen sowie die Beobachtungen und Analysen vorgestellt. Auf diese Weise konnte die Sammlung historisch rekontextualisiert, ein Grossteil der Materialien identifiziert und eine diagnostische Untersuchung durchgeführt werden. Die Sammlung weist eine fortschreitende Zustandsverschlechterung auf, die bereits zum Verlust zahlreicher Farbschichten geführt hat; einige Objekte können derzeit nicht mehr berührt oder bewegt werden.

In einem zweiten Schritt wurde ein Restaurierungskonzept entwickelt, das sich mit der Problematik von gemalten Inschriften auf verwittertem Glas befasst. Der Behandlungsvorschlag basiert auf der diagnostischen Untersuchung. Da bisher keine ähnlichen Studien in diesem Bereich der Konservierung und Restaurierung gefunden werden konnten, stützt sich die Konzeptentwicklung auf die Literatur zu Hinterglasmalereien und fragilen Gemälden sowie auf praktischen Tests, die an Proben durchgeführt wurden. Um eine gewisse Durchlässigkeit für die auf der Glasoberfläche vorhandenen Salze zu gewährleisten und eine Konsolidierung des Substrats zu vermeiden, werden Konsolidierungsmassnahmen durch Vernebelung und punktuelle Neufixierung mithilfe des Klebstoffs Aquazol™ vorgeschlagen. Die Wirksamkeit und Durchführbarkeit des Konzepts wurden anhand der Restaurierung von zwei ausgewählten repräsentativen Objekten beurteilt. Im Hinblick auf eine mögliche zukünftige Behandlung der Sammlung wurden für alle gemalten Inschriften eine Rangfolge und ein Zeitrahmen für die Behandlung festgelegt. Die voraussichtliche Dauer beträgt 3,5 Monate.

Die entwickelte Methodik kann auf andere Objekte mit ähnlichen Problemen angepasst werden und wird hoffentlich dazu beitragen, neue Überlegungen und Forschungen im Bereich der Konservierung und Restaurierung von bemalten Elementen auf stark verwittertem Glasmedien anzuregen.

Introduction

Le musée national suisse (SNM) possède une collection de quarante verre pharmaceutiques peints à froid, datant probablement du XVIII^e siècle et provenant de l'ancien hôpital Bourgeois de Soleure. Acquis au XIX^e siècle pour l'ouverture du Landesmuseum à Zurich, ils ont été exposés pendant plus de 100 ans dans les salles d'exposition permanente. En plus de son esthétique, cette collection se distingue par son histoire, puisqu'elle est principalement associée aux origines du musée et à son identité, mais également à l'évolution de la médecine et aux pratiques relatives aux contenants pharmaceutiques.

Pour des raisons de conservation, les objets ont été retirés du parcours muséographique en 2011 et sont depuis conservés dans les dépôts. Actuellement, les verres sont recouverts de sels et présentent des signes d'altérations avancés, tels que des microfissures et des délaminations de surface, tandis que les éléments peints sont très instables, avec un écaillage continu de la peinture. Malgré une intervention de restauration de huit objets en 2005 et leur conservation dans un climat stable, ces derniers continuent de s'altérer.

En accord avec le SNM, ce travail se focalise spécifiquement sur la conservation-restauration des inscriptions peintes. Étant donné que leur dégradation entraîne une perte de matière constitutive et empêche la manipulation des objets, la préservation à long terme de ces éléments a été évaluée comme prioritaire. Cette démarche est d'autant plus motivée par la rareté des inscriptions peintes à froid et en bon état de conservation sur cette catégorie d'objets.

Les objectifs fixés pour ce mémoire sont la documentation de la collection, l'élaboration d'une solution de conservation-restauration pour les inscriptions peintes et la formulation de mesures de conservation préventive. Comme aucune étude sur la restauration de peinture sur verre très dégradé n'a pu être identifiée, l'enjeu principal de ce travail est de développer une méthodologie de restauration applicable à l'ensemble des inscriptions peintes des objets de la collection. Ce concept apporte une contribution au domaine de la conservation-restauration puisqu'il pourra être adapté à d'autres objets présentant des altérations similaires.

Pour répondre à ces objectifs, ce document s'articule en trois parties. Afin de mieux comprendre ce qui caractérise la collection, la première partie documente d'abord d'un point de vue historique, matériel et technologique cette typologie d'objet peu étudiée. Elle présente ensuite les contextes d'acquisition et de conservation de la collection, avant de définir les valeurs culturelles auxquelles cette dernière est associée. Sur la base de ces informations, la deuxième partie établit un examen diagnostique détaillé permettant de mieux identifier les causes et les conséquences des altérations affectant la collection. Pour terminer, la problématique de restauration est développée en troisième partie. Cette dernière partie vise à définir les objectifs de traitements et les spécificités relatives à la restauration des inscriptions

peintes. Elle représente par conséquent la base de notre réflexion et sert de fondement à la méthodologie d'intervention proposée. Après une série de tests et dans l'optique d'évaluer la faisabilité de notre proposition, deux objets représentatifs de la collection ont été restaurés. Ces derniers ont été choisis en accord avec la responsable de stage. Afin d'évaluer les besoins futurs pour la collection, un ordre de priorité de traitement et une estimation du temps de travail pour la restauration de l'entièreté des inscriptions peintes ont été établis. Sur la base de ces éléments, des recommandations de conservation ont été établies.

Partie I : Étude historique et technologique

1. Verres pharmaceutiques : contexte historique et culturel en Europe

Depuis que les médicaments existent, l'humain s'est efforcé de les conserver des influences extérieures néfastes¹. Pour mener à bien cette mission, différents types de contenants et de matériaux ont été utilisés. L'emploi du verre est attesté et apprécié dès l'antiquité pour ses qualités physiques². Transparence, capacité optique, innocuité chimique³ et olfactive sont ainsi décrites comme ses principales propriétés. Dans ce sens, le flacon en verre permet autant de voir ce qu'il contient que de conserver des substances de toutes sortes, qu'il s'agisse d'onguents ou de substances corrosives⁴.

Durant l'époque médiévale, les contenants pharmaceutiques en verre restent un produit cher et d'exception⁵. L'essor de la production ne survient réellement qu'au XVIII^e siècle, lors de la mise en place de nouvelles réglementations sur la conservation des substances médicinales⁶. Ces directives répondent aux craintes d'éventuelles contaminations entre matériaux et aux mauvaises expériences liées à l'utilisation de récipients inadéquats, notamment en plomb. Comme le mentionne le règlement des pharmaciens d'Augsbourg de 1761, l'utilisation de ce métal a été prohibé en raison de sa toxicité⁷. Dans les pays germanophones, les ordonnances de pharmaciens et les pharmacopées officielles établissent ainsi des prescriptions de conservation pour que plus de 40% des substances médicamenteuses soient conservées dans des récipients en verre⁸. Comme en témoignent les publications officielles datant de cette même période, le problème de la conservation des médicaments est au centre des préoccupations⁹. Parmi l'exemple le plus cité, le dispensaire de Lippe, rédigé en latin par C.F. Scherf, donne de nombreuses précisions sur le type de récipients à employer par substance, sur les couvercles et méthodes de fermeture, ainsi que sur les recommandations de conditions de conservation¹⁰. Les directives formulées par Scherf sur la protection des substances contre la lumière ont d'ailleurs été la source du développement des verres noirs en hyalite en Bohême du Sud¹¹ qui, dès le XIX^{ème} siècle, ont ensuite été supplantés par d'autres coloris, tels que le verre bleu au cobalt ou le verre jaune-brun que l'on connaît encore aujourd'hui¹².

¹ Conradi, 1973, p. 13

² Joan, 2016, p. 45

³ Les premières observations sur la dégradation du verre n'apparaissent qu'à partir du 19^{ème} siècle. Conradi, 1973, p. 142

⁴ Joan, 2016, p. 47

⁵ Wasilewski, 1991, p. 26

⁶ Anthonioz (dir.), 2017, p. 295

⁷ Conradi, 1973, p. 129

⁸ Conradi, 1973, p. 125

⁹ Conradi, 1973, p. 129

¹⁰ Conradi, 1973, p. 129-130

¹¹ Wasilewski, 1991, p. 28

¹² Wasilewski, 1991, p. 29



Fig. 1 : verre incolore, moitié 18^e s., décor peint aux émaux polychromes © M. Magliani, Musée Ariana Genève

Afin de différencier les récipients entre eux et de savoir ce qu'ils contiennent, une désignation précise de la substance contenue figure sur les flacons dès le XV^e siècle. Au départ, de simples notes sont écrites ou accrochées sur le récipient¹³. Sous l'influence des courants artistiques, l'inscription se modifie et adopte différents styles décoratifs¹⁴. Jusqu'aux XVI^e et XVII^e siècle, le récipient en verre pharmaceutique est condamné à une existence modeste et utilitaire face aux magnifiques faïences. Puis, progressivement, les pharmaciens l'intègrent dans leur officine en tant qu'élément de présentation et objet d'art¹⁵. Il n'est plus seulement une nécessité, mais appartient désormais aux objets de représentation les plus importants d'une pharmacie. La manière la plus simple pour appliquer un décor ou une inscription est la peinture dite « à froid »¹⁶. Elle peut se faire sur place, dans la pharmacie elle-même. Elle est toutefois moins résistante

que la gravure ou la peinture à l'émail, dont le procédé plus compliqué nécessite une cuisson¹⁷. La variété artistique des récipients de pharmacie est alors presque sans limites¹⁸. Le centre du décor est souvent constitué d'un médaillon sur lequel la désignation du contenu est inscrite en latin abrégé, parfois entremêlée avec des signes alchimiques¹⁹ (fig. 1). Ce n'est qu'à partir du début du classicisme, dans la deuxième moitié du XVIII^e siècle, que l'on renonce aux ornements et que l'on place clairement l'inscription au premier plan²⁰, avec un abandon progressif de la nomenclature alchimique²¹.

Au cours du temps, le verre pharmaceutique s'impose tant dans la conservation des médicaments, que dans le présentoir des apothicaires. Son histoire est étroitement liée à l'importance accordée à la santé et au rôle tenu par les pharmacies²². En raison de changements dans les structures de la médecine et de la pharmacie, le récipient décoratif en verre a aujourd'hui presque entièrement disparu des pharmacies²³.



Fig. 2 : exemple d'officine du XVIII^e siècle, Monastère Bénédictin de Schwarzach © Deutsche Apothekenmuseum Heidelberg

¹³ Conradi, 1973, p. 162

¹⁴ Conradi, 1973, p. 175

¹⁵ Conradi, 1973, p. 125; Wasilewski, 1991, p. 9

¹⁶ Technique expliquée dans la partie I, chapitre 3.2, Couche picturale, p. 17

¹⁷ Anthonioz (dir.), 2017, p. 295

¹⁸ Wasilewski, 1991, p. 9

¹⁹ Anthonioz (dir.), 2017, p. 295

²⁰ Conradi, 1973, p. 175

²¹ Wasilewski, 1991, p. 42

²² Pour plus d'informations sur ce thème voir Huwer, 2008 et Peter-Stampfli, 1993.

²³ Wasilewski, 1991, p. 29

2. Description de la collection

2.1. Objets du Musée national suisse

Le SNM conserve une collection plus ou moins homogène de 40 verres pharmaceutiques²⁴ provenant de l'ancienne pharmacie de l'hôpital de Soleure, inventoriés sous le n° LM-2831²⁵.



Fig. 3 : LM-2831.10, vue panoramique mettant en évidence les deux inscriptions

Les flacons sont de forme quadrangulaire et mesurent en moyenne²⁶ 12.5 cm x 9cm x 7cm (H ; L ; P). Ils possèdent un col large, une lèvre évasée horizontalement et sont recouverts d'un couvercle en papier scellé avec une ficelle bicolor, bleu et blanc (cf. schéma 1).

Chaque flacon présente deux inscriptions peintes, une à l'avant (face A) et une à l'arrière (face B)²⁷, qui renseignent sur l'ancien contenu du flacon, aujourd'hui manquant. Dans certains cas, celle de la face A diffère de la face B.

L'inscription du flacon LM-2831.10 (fig. 3, 5 et 6), par exemple, n'indique pas le même contenu sur sa face A (*Na[trum] Sulphur[icum]*) pour le sulfate de sodium (Na_2SO_4)²⁸) que sur sa face B (*Chalybs ex [sulfure]* [preparatus], aussi appelé *Chalybs cum Sulfure*, correspondant probablement au sulfure ferreux (FeS)²⁹).

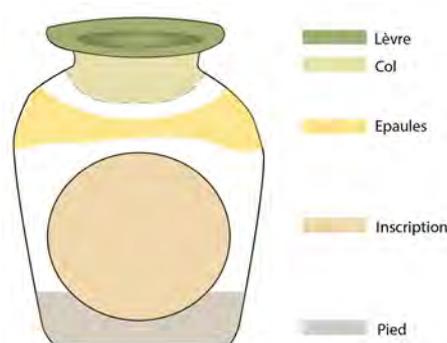


Schéma 1 : nomenclature des parties du flacon

Les inscriptions répertoriées indiquent que les objets contenaient des substances solides ou visqueuses de toutes sortes, organiques et inorganiques³⁰.

²⁴ Depuis 1967, les verres LM-2831.30, 35, 40 et 41 sont enregistrés comme manquants. Voir partie I, chapitre 4.2, Histoire et conditions de conservation de la collection.

²⁵ En raison du nombre importants d'objets, un dossier photographique de l'ensemble de la collection, face A et B, a été réalisé parallèlement à ce document et aux annexes.

²⁶ Les dimensions des verres sont irrégulières et hétérogènes. Pour la hauteur 11.3-13.7cm, largeur 8.5-9 et profondeur 6-7cm ont été relevés.

²⁷ Ici le terme « avant » et « arrière » a été employé pour faciliter la compréhension du descriptif. Ils ont été décidés arbitrairement et ne sont pas représentatif de l'orientation de l'objet. En revanche, les termes « face A » et « face B » sont gardés pour la suite de ce travail en tant que point de référence.

²⁸ Schneider, 1968, p. 157

²⁹ Huwer, 2008, p. 77; Schneider, 1968, p. 54

³⁰ Annexe 2, Constat d'état détaillé de la collection : tableau 18 et 19, p. 103-104

Sur l'ensemble des objets, trois principales typologies d'inscriptions ont été identifiées (tableau 1). Si la face A en compte deux différentes, la face B n'en possède qu'une seule.

Face A		Face B
		
<i>Fig. 4 : Lm-2831.11, détail de l'inscription face A</i>	<i>Fig. 5 : LM-2831.10, détail de l'inscription face A</i>	<i>Fig. 6 : LM-2831.10, détail de l'inscription face B. Symboles alchimiques indiqués en rouge</i>
Médaille blanc avec bordure jaune. Formulations latines noires manuscrites.	Médaille blanc avec un cartouche vert foncé-noir. Formulations latines noires manuscrites.	Médaille dans les tons brun-vert avec un cartouche jaune et or. Formulations latines et symboles alchimiques or manuscrits.

Tableau 1 : principales typologies d'inscriptions identifiées

2.2. Objets similaires au Musée historique de Soleure

Dans l'optique de trouver des objets similaires aux objets de l'étude, plusieurs musées suisses ont été contactés, tels que le musée de l'Ariana ou le musée pharmaceutique de Bâle. Grâce aux nombreux échanges entretenus avec Madame Brigitta Bernt, vice-directrice et restauratrice au Musée historique Blumenstein de Soleure, il a été découvert que cinq objets des collections de l'ancien hôpital bourgeois de Soleure sont identiques à ceux conservés par le SNM. Cette information a été grandement utile sur plusieurs points. Elle a permis par exemple de connaître l'existence d'autres objets similaires et leur état de conservation, de constater que les objets ont été vidés de leur contenu ou encore d'apprendre que les couvercles en papier sont d'origine. Si actuellement les objets de Soleure ne présentent aucun couvercle en papier, c'est que ces derniers ont été enlevés lors du déménagement des collections³¹. En revanche, le bouchon en liège est absent sur ceux de Zürich.

Fig. 7 : verres pharmaceutiques de Soleure, avec mêmes typologies des faces A et B. Les inscriptions sont lacunaires et parfois complètement manquantes © Museum Blumenstein Historisches Museum Solothurn, 2023



³¹ Selon Mme Bernt, la pharmacie a été transférée en 1930 de l'ancien hôpital à l'hôpital nouvellement construit.



3. Matériaux et technologie de fabrication

3.1. Verre

3.1.1. Nature et propriétés physico-chimiques

Les verres pharmaceutiques sont des produits spécifiques devant répondre à des exigences de qualité, comme celles d'être suffisamment résistants et étanches pour contenir des substances de toutes sortes³².

La durabilité physico-chimique du verre est en partie tributaire de sa composition³³, à savoir de la qualité de ses composants et de leur dosage³⁴. Le principal agent formateur du verre est la silice (dioxyde de silicium, SiO_2)³⁵, un élément abondant dont la source principale est le sable. Bien qu'il soit possible de produire du verre à partir de silice seule, la température nécessaire à atteindre pour la faire fondre est très élevée (env. 1710°C)³⁶. Afin d'abaisser le point de fusion, des fondants, tels que les oxydes alcalins de sodium (Na_2O) ou de potassium (K_2O), sont ajoutés³⁷. Si ces derniers permettent d'améliorer la maniabilité du verre, ils ont néanmoins le désavantage de réduire sa durabilité. Contrairement au verre d'usage commun qui compte en environ 20% de fondants dans sa composition, le verre pharmaceutique est susceptible d'en contenir moins afin d'augmenter sa résistance chimique. Pour substituer une partie des oxydes alcalins et modifier certaines propriétés du verre, d'autres éléments chimiques peuvent être ajoutés, tels que du plomb (PbO) ou du baryum (BaO)³⁸. D'une manière générale, les verres qui présentent une grande résistance chimique globale sont également très résistants d'un point de vue thermique et mécanique. En revanche, ils ne sont pas aussi faciles à fondre et à mouler, ni aussi bon marché à produire que les verres ayant une teneur en oxydes alcalins plus élevée mais d'une stabilité chimique plus faible³⁹.

³² Dimbely, 1953, p. 969

³³ Alloteau *et al.*, 2020, p. 1 [En ligne]

³⁴ Bellanger, 1988, p. 14

³⁵ Swift, 2010, p. 288

³⁶ Rasmussen, 2019, p. 126

³⁷ Davison, 2006, p. 74

³⁸ Dimbley, 1953, p. 974. L'utilisation de modificateurs de réseau tels que le baryum (BaO), le calcium (CaO), le magnésium (MgO), le plomb (PbO), l'aluminium (Al_2O_3), le zinc (ZnO) ou le titane (TiO_2) permet de former de fortes liaisons avec la silice et ainsi de favoriser davantage la durabilité chimique du verre.

³⁹ Dimbely, 1953, p. 970

3.1.2. Analyse et identification des fondants



Fig. 8 : LM-2831.20, fluorescence jaune-vert clair sous UVC



Fig. 9 : LM-2831.20, fluorescence jaune-vert prononcé sous UVA

Afin d'identifier les éléments constituant des verres de la collection, plusieurs démarches ont été réalisées. Une première observation sous UVA (365nm) et UVC (254nm) a mis en évidence une fluorescence jaune-vert plus ou moins prononcée sur l'ensemble des verres, indiquant que la composition est susceptible de contenir du potassium et probablement dénuée d'une quantité de plomb significative (fig. 8 et 9)^{40,41}.

Les analyses de spectroscopie de fluorescence à rayons X (FRX) menées ont confirmé ces observations, nous ont permis d'identifier d'autres composés et de constater que les verres analysés ont une composition plus ou moins homogène (fig. 10)⁴².

Oxyde	% Poids	Ecart type	% molaire
SiO ₂	82,487	2,557	89,405
K ₂ O	9,387	0,690	6,492
MgO	0,112	0,062	0,181
Al ₂ O ₃	0,462	0,504	0,295
P ₂ O ₅	0,330	0,110	0,151
SO ₃	0,721	0,488	0,585
CaO	1,996	0,191	2,318
TiO ₂	0,130	0,042	0,106
MnO	0,457	0,075	0,419
Fe ₂ O ₃	0,117	0,022	0,048
			100,000
	Agent formateur		90,436
	Fondant alcalin		6,492
	Stabilisant		2,605
			99,533

Fig. 10 : moyenne des résultats d'analyses FRX avec écarts type, principaux oxydes identifiés exprimés en % poids et % molaire

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons affirmer l'utilisation du potassium en tant que fondant. Par rapport au sodium, il est susceptible de favoriser davantage l'altération du verre⁴³. Le manganèse quant à lui a servi de décolorant, pour neutraliser la coloration verte provoquée par les traces d'oxyde de fer⁴⁴. Par rapport à d'autres verres de laboratoire analysés entre le XVIII^e et XXI^e siècle⁴⁵, nous constatons que les verres de la collection ont une forte teneur en silice, peu d'alcalins et de stabilisants. Toutefois, comme la FRX portable est une analyse de surface ne permettant pas d'obtenir des résultats quantitatifs exacts pour le verre très altéré, il est difficile de nous avancer avec certitude sur la stabilité de la composition⁴⁶. Lorsque le verre s'altère, sa composition est en effet susceptible de se modifier. La surface du verre, par exemple, peut avoir tendance à être plus riche en silice.

⁴⁰ Ward-Bamford *et al.*, 2019, p. 10-11

⁴¹ En fonction des longueurs d'onde et de la composition, la fluorescence caractéristique des verres contenant un pourcentage significatif de plomb est généralement bleue sous UVC et violette sous UVA, Ward-Bamford *et al.*, 2019, p. 10-11 ; Kunicki-Goldfinger et Kierzek, 2002, p. 111-113

⁴² Annexe 4, Spectroscopie de fluorescence des rayons X (FRX) portable : tableau 24 et 25, p. 110

⁴³ Davison, 2006, p. 175

⁴⁴ Davison, 2006, p. 9

⁴⁵ Peu de littérature sur la composition des verres pharmaceutique historique ont été trouvés. Dans l'article de Dimbleby, 1953, plusieurs types de verres de qualité de laboratoire et d'époques confondues sont analysés et leur composition commentée. Dans l'article de Kennedy *et al.*, 2018, l'accent est particulièrement mis sur les verres manufacturés en Ecosse au 18^e et 19^e siècle.

⁴⁶ Pour plus d'informations, veuillez contacter l'équipe de recherche du Musée national.

3.1.3. Forme et technologie de façonnage

La forme du contenant répond généralement aux tendances de l'époque, mais également aux types de substances que peuvent contenir les verres. Le modèle quadrangulaire est apprécié dès le XVII^e siècle car il permet un étiquetage et un rangement facile des récipients⁴⁷. Quant au col large, il est généralement réservé à la conservation de médicaments solides ou visqueux⁴⁸. Jusqu'au début du XX^e siècle, les verres pharmaceutiques sont tous fabriqués selon la méthode du soufflage. Une méthode relativement laborieuse qui demande une main d'œuvre qualifiée⁴⁹.



Fig. 11 : la paraison est centrée sur la canne © Atelier-Musée du Verre de Trélon

La technologie de fabrication employée pour obtenir la forme quadrangulaire est celle du soufflage moulé*⁵⁰, tandis que le col et les lèvres ont été travaillés à la pince. Le processus de base de la fabrication du verre consiste à mélanger les différents composants et de porter le tout à fusion. Le verre est l'un des rares matériaux solides et amorphes*. Cela signifie que le verre en fusion ne forme pas de structure cristalline lorsqu'il refroidit. Il est visqueux et malléable jusqu'à ce qu'il atteigne un état froid et dur⁵¹. Une fois que la masse est en fusion, le souffleur réalise

le cueillage de la paraison (fig. 12). C'est-à-dire qu'il prélève la masse avec sa canne.

A l'aide d'une rotation continue, le verrier centre la paraison sur sa canne, puis, la place dans un moule. L'absence d'une ligne de couture* sur les objets nous informe qu'il s'agirait plutôt d'un moule à un tenant*. L'objet placé, de l'air est soufflé par le biais de la canne jusqu'à obtention du volume souhaité (fig. 11). L'utilisation du moule permet d'assurer une certaine standardisation de la forme⁵². Après avoir été retiré du moule, l'objet est gardé en rotation constante pour éviter l'apparition de déformations involontaires. Un pontil* est ensuite placé sous le pied du flacon afin de pouvoir travailler sa partie supérieure. À l'aide de la pince, le col est d'abord défini, puis la lèvre est repliée sur l'extérieur et travaillée pour lui donner une forme évasée.

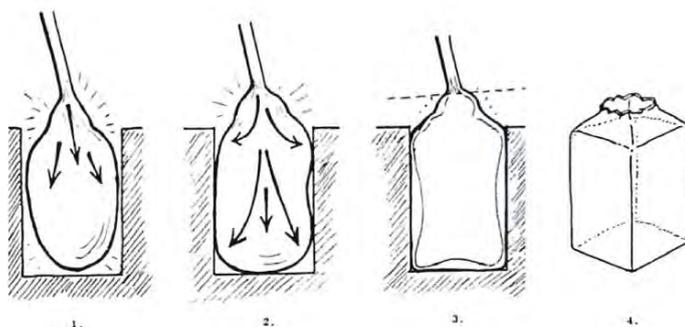


Fig. 12 : par le biais de la canne, de l'air est insufflé dans la paraison pour la façonner dans le moule © Blondel, 2000

⁴⁷ Mez, 1975, p. 34

⁴⁸ Les cols étroits sont au contraire exclusivement réservés aux médicaments liquides. Conradi, 1975, p. 149

⁴⁹ Schaut et Weeks, 2017, p. 282

⁵⁰ Rosé, 1980, p. 64

⁵¹ Hess et Husband, 1997, p. 1

⁵² Cummings, 2002, p. 80

3.2. Couche picturale

3.2.1. Technologie et mise en œuvre

Les inscriptions des verres de la collection ont été peintes « à froid ». Cette technique, apparue aux alentours de 1530 à Venise⁵³, consiste à appliquer au pinceau et sans cuisson des décors polychromes ou métalliques sur le support vitreux⁵⁴. Contrairement à la peinture à l'émail, elle présente une faible résistance à l'abrasion. Les médiums utilisés sont généralement à base d'eau, d'huile ou à la détrempe*⁵⁵. Quant à la palette de couleur, elle est relativement large et les recettes nombreuses⁵⁶. Avant l'application de la peinture, le verre nécessite d'être soigneusement nettoyé⁵⁷ pour favoriser une bonne mouillabilité⁵⁸ et une adhérence* optimale⁵⁹. L'adhésion au support est augmentée par une légère abrasion de la surface. Cette étape est parfois suivie d'une première couche d'accrochage, à base de colle, d'huile ou de gomme par exemple⁶⁰. Une fois le support préparé, et selon le type d'inscription, plusieurs couches de peintures sont appliquées.



Fig. 13 : détail des lettres noires, face A

De manière générale, le fond a d'abord été peint, puis les cartouches et enfin les lettres. Pour les lettres noires, une ligne horizontale faisant office de repère a d'abord été tracée au crayon. Comme le témoigne leur régularité, elles ont ensuite été peintes à l'aide d'un pochoir (fig. 13). Les lettres dorées, quant à elles, sont peintes à main levée. La présence d'une double inscription sur un même flacon relève d'une pratique courante, souvent adoptée lorsque l'ancienne inscription devenait illisible ou en cas de réemploi du contenant⁶¹. La collection connaît ces deux cas de figure : une substance différente est parfois indiquée entre la face A et B⁶² ; la majorité des inscriptions sur la face B sont difficilement lisibles⁶³. Une interrogation légitime émerge toutefois à propos de cette dualité d'inscriptions. Pourquoi avoir choisi de les conserver, alors qu'elles auraient pu induire en erreur le pharmacien quant au contenu des flacons ? Une explication plausible pourrait résider dans l'attention portée à leur création, mettant en valeur une esthétique particulière ou une expertise technique. Une autre hypothèse serait la volonté de préserver une trace de ce qui était autrefois contenu dans ces récipients, soulignant ainsi l'héritage et l'évolution des pratiques pharmaceutiques au fil du temps.

⁵³ Huwer, 2008, p. 162

⁵⁴ Trotignon et Benoit, 2002, p. 69

⁵⁵ Tiedtke, 2022, p. 269

⁵⁶ Trotignon et Benoit, 2002, p. 70

⁵⁷ Trotignon et Benoit, 2002, p. 71

⁵⁸ La mouillabilité est définie et expliquée en annexe 6.3, Test de mouillabilité du support et de la CP, p. 138-141

⁵⁹ Neuner, 2003, p. 74

⁶⁰ Neuner, 2003, p. 75

⁶¹ Conradi, 1973, p. 122

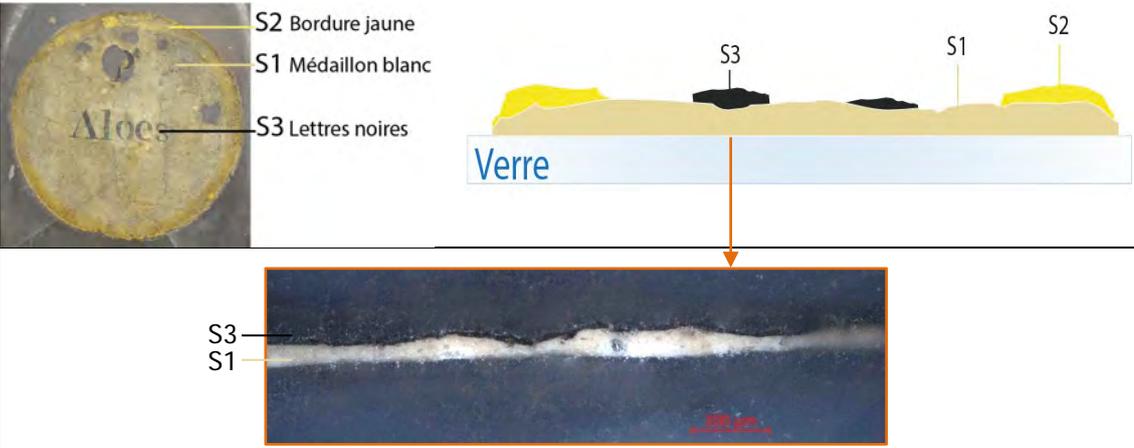
⁶² Voir partie I, chapitre 2, Description de la collection, p. 12-13

⁶³ L'ancienneté des inscriptions est discutée dans la partie I, chapitre 4.1 provenance et datation, p. 20-21

3.2.2. Analyses et stratigraphies : identification et localisation des pigments et du liant

Afin d'aider à l'identification des pigments* et du liant* employés dans la couche picturale (CP), des analyses FRX et de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) ont été réalisées sur différentes plages de couleurs des inscriptions⁶⁴. Bien que les résultats obtenus ne puissent s'appliquer qu'aux objets analysés, les analogies visuelles observées nous amènent à supposer que les inscriptions au sein d'une même typologie sont de même fabrication et susceptibles d'avoir une composition plus ou moins similaire. Partant de ce postulat, une liste hypothétique des pigments utilisés par typologie et par strates est dressée dans le tableau ci-dessous. Cette dernière s'appuie sur nos observations à l'œil nu et au microscope, ainsi que sur les coupes enrobées consultables en annexe⁶⁵.

Tableau 2 : hypothèses de mélange de pigments utilisés par strates. Les strates sont définies selon leur ordre d'application (S1, S2...)

Liant	Huile siccativante*. Son identification précise est compromise en raison de son altération. La présence de résine ou de vernis n'a pas pu être déterminée. L'oxydation des huiles étant un processus long, des siccatifs comme le blanc de plomb ($PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), souvent identifié lors de nos analyses, sont ajoutés au mélange pour en accélérer le séchage ⁶⁶ .
Face A : médaillon à bordure jaune	 <p>Fig. 14 : coupe enrobée d'une écaille, LM2831.18, face A, zone du médaillon blanc avec lettres noires</p> <p>S1 : médaillon Du plomb, du baryum et du soufre ont principalement été identifiés. Le blanc a pu être obtenu à l'aide d'un mélange de carbonate de plomb ($PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)⁶⁷ et de sulfate de baryum ($BaSO_4$). Le sulfate de baryum, aussi communément appelé de baryte, est souvent mélangé à d'autres pigments et est utilisé dès la fin du XVIII^e, début du XIX^e siècle⁶⁸.</p>

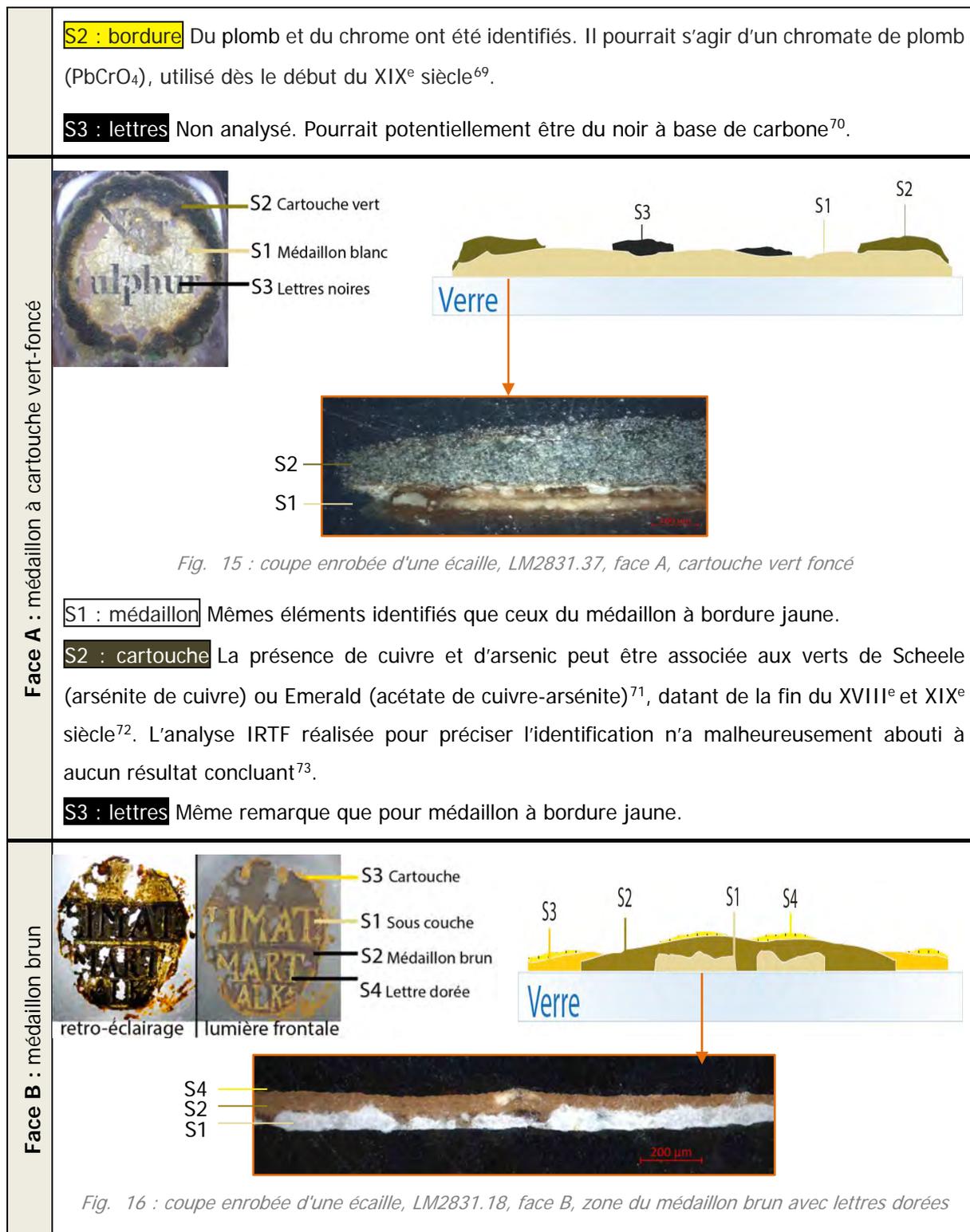
⁶⁴ Les pigments ont plus particulièrement été analysés à l'aide de la FRX (annexe 4, p. 112-116), tandis que le liant a été analysé avec la IRTF (annexe 5.2, p. 124-129)

⁶⁵ Annexe 3, Coupe enrobée de la CP, p. 106-108

⁶⁶ Trotignon et Benoit, 2002, p. 70

⁶⁷ FitzHugh (éd.), 2012, p. 67

⁶⁸ Feller (éd.), 2012, p. 47



⁶⁹ Eastaugh *et al.*, 2008, p. 105

⁷⁰ Voir Eastaugh *et al.*, 2008, p. 88-91. Trotignon et Benoit, 2002, p. 70, parle de l'utilisation de noir de charbon et de noyaux de pêche.

⁷¹ Pour plus d'informations sur ces pigments, voir Scott, 2002, p. 307 et Herm, 2020, p. 189-202

⁷² Herm, 2020, p. 189

⁷³ Annexe 5.2, Analyse du liant et des pigments de la couche picturale : fig. 87-88, p. 127

S1 : sous-couche Une couche blanche a été observée sur les coupes. Du blanc de plomb a probablement été utilisé comme sous couche pour la réalisation des lettres dorées⁷⁴.

S2 : médaillon Du fer, du plomb, du calcium et du cuivre ont été identifiés sur une inscription. L'analyse IRTF réalisée n'a pas permis d'obtenir plus de précisions quant à savoir s'il s'agit de pigment de terre⁷⁵.

S3 : cartouche Les éléments identifiés les plus significatifs sont le fer, le plomb, le soufre et le baryum. Le pigment principal est probablement à base d'oxyde de fer⁷⁶, associé aux oxydes de fer, aux ocres ou aux pigments de terre, avec un ajout de plomb et de sulfate de baryum. Des traces d'or ont été identifiées et peuvent être associées à la présence d'ornementation dorée sur le cartouche.

S4 : lettre Or.

Remarque : les médaillons bruns de 4 objets (LM-2831.19,20,31,44) présentent une fluorescence différente des autres objets. Les analyses IRTF n'ont pas détecté de liant particulier⁷⁷. En raison du faible échantillon concerné et du temps à disposition, il a été décidé de ne pas donner suite à d'autres analyses.



Fig. 17 : LM-2831.20, fluorescence violette et orange n'étant pas associé au liant



Fig. 18 : LM-2831.16, fluorescence représentative des objets au médaillon brun

4. Histoire matérielle

4.1. Provenance et datation

La date et le lieu de production des flacons de la collection ne nous sont malheureusement pas connus. Dans le cas de verres d'usage de ce type, il faut souligner que la provenance est d'ailleurs souvent

⁷⁴ Malheureusement, nous n'avons pas réussi à réaliser une analyse de la couche seule. Notre hypothèse se base donc sur la couleur et l'ensemble des éléments identifiés correspondants.

⁷⁵ Annexe 5.2, Analyse du liant et des pigments de la couche picturale : fig. 85-86, p. 125-126

⁷⁶ Eastaugh *et al.*, 2008, p. 205-206

⁷⁷ De l'huile siccatrice a été identifiée, comme pour les autres objets analysés. Annexe 5.2, Analyse du liant et des pigments de la couche picturale : fig. 89-91, p. 128 et 129

difficile à tracer, puisque de nombreuses verreries étaient susceptibles de fabriquer des produits semblables et que les articles pouvaient être transportés et vendus dans des régions éloignées⁷⁸. Néanmoins, une zone géographique peut être plus ou moins délimitée. L'utilisation du potassium en tant que fondant pour la fabrication du verre se retrouve en effet plus particulièrement en Europe centrale et septentrionale⁷⁹ et la technique de la peinture à froid prédomine entre le sud de l'Allemagne et les régions alpines⁸⁰.



Fig. 19 : pot de pharmacie peint à froid, XIX^e, n°inv. N0041 ©Musée Ariana de Genève



Fig. 20 : pot de pharmacie peint à froid avec lettres dorées, XVIII^e, n°inv. G0584 © Musée Ariana de Genève



Fig. 21 : pot de pharmacie peinture à froid avec symboles alchimiques, fin XVIII^e, pharmacie du monastère de Schongau ©Deutsche Apotheken Museum-Stiftung, Heidelberg

Quant à la période de fabrication, certains éléments technologiques et historiques permettent d'estimer une plage temporelle comprise entre le XVIII^e et le XIX^e siècle. En effet, en prenant compte les dates d'utilisation du baryum, en tant que pigment, et de l'année de construction de la pharmacie de l'ancien hôpital de Soleure (1788)⁸¹, les flacons auraient probablement été commandés au XVIII^e. La forme carrée à col large est d'ailleurs caractéristique de la deuxième moitié du XVIII^e siècle et du XIX^e siècle⁸² (fig. 19 et 20). En ce qui concerne les inscriptions, la face B est probablement plus ancienne que la A en raison de son état de conservation, la présence de lettres dorées, typiques du XVII^e et XVIII^e siècle⁸³ (fig. 20), et des signes alchimiques⁸⁴(fig. 21), dont un délaissement progressif est observé dès le XIX^e siècle. Les inscriptions de la face A ont ainsi pu être peintes quelques années plus tard, probablement au début du XIX^e siècle, car les pigments identifiés⁸⁵ sont principalement d'usage entre la fin du XVIII^e et début du XIX^e siècle.

⁷⁸ Anthonioz (dir.), 2017, p. 23

⁷⁹ Verità, 2011 [En ligne], p. 1

⁸⁰ Huwer, 2008, p.

⁸¹ Hermann *et al.*, 2021, p. 90-91, 93-94

⁸² Conradi, 1973, p. 150

⁸³ Anthonioz (dir.), 2017, p. 295

⁸⁴ Pour avoir un exemple de signe alchimique voir partie I, chapitre 2, Description de la collection, fig. 6, p. 13

⁸⁵ Pour rappel : le sulfate de baryum (BaSO_4), le chromate de plomb (PbCrO_4) et les pigments à base de cuivre et d'arsenic.

4.2. Histoire et conditions de conservation de la collection

Principales étapes constituant l'histoire de la collection	
XVIII ^e ?	Création des verres
XVIII ^e -XIX ^e siècles	Utilisation en tant que contenant pharmaceutique dans l'ancien hôpital bourgeois de Soleure.
8 avril 1897	Date d'entrée dans les collections du Landesmuseum de Zurich
1898	Exposition de 17 flacons dans l'exposition permanente (LM-2831.1 à 17)
1914	Exposition d'un nombre inconnu de flacons pour l'exposition nationale à Berne (15.05-15.10)
2005	Consolidation des inscriptions peintes de 8 flacons. (LM-2831.19 ;20 ;25 ;26 ;27 ;31 ;36 ;44)
2011	En raison du mauvais état de conservation de la collection, les 17 objets exposés sont retirés de l'exposition permanente.
	Dans le cadre d'une étude réalisée par Janet Schramm, 3 verres sont nettoyés. (LM-2831.3 ;10 ;12)
	Deux objets sont prêtés du 2.12.2011 au 27.05.2012 pour une exposition au Gewerbemuseum à Winterthur « Glasklar ? Schillernde Vielfalt eines Material ». (LM-2831.10 et 18)

Tableau 3 : principales étapes de l'histoire de la collection

Les premiers éléments connus de l'histoire de la collection remontent au XIX^e siècle, lors de la création du SNM. A l'occasion de son inauguration en 1898, le SNM de Zurich souhaite mettre en scène une pharmacie historique dans ses salles d'exposition permanentes. Pour parvenir à cet objectif, les directions sanitaires de tous les cantons sont invitées à donner ou à vendre des ustensiles de pharmacie hors d'usage, présentant un intérêt artistique et artisanal⁸⁶. Grâce à cette initiative, le musée acquiert une partie du mobilier de l'ancien monastère Bénédictins de Muri, ainsi que de nombreux récipients et ustensiles provenant de différentes époques et origines⁸⁷. La photographie ci-dessous (fig. 22, p. 23) montre des verres, des céramiques et des récipients en bois exposés sur des étagères ouvertes du mobilier. Un outillage de travail se trouve sur la table centrale, tandis que des grands récipients de stockage sont disposés sur le sol.

⁸⁶ Angst (dir.), 1898, p. 31-32

⁸⁷ Seiler, 2019, p. 105-106



Fig. 22 : photographie de la pharmacie reconstituée avec muséographie de 2011. Les verres pharmaceutiques appartenant à la collection LM-2831 sont indiqués en rouge © SNM

Parmi les nombreuses acquisitions du musée, le registre d'inventaire mentionne en 1897 un ensemble de 44 contenants en verre inventoriés sous le n° LM-2831 et provenant de l'ancien hôpital Bourgeois de Soleure⁸⁸. Les lettres échangées entre le commissaire d'hôpital Victor Walter et la direction du Landesmuseum renseignent que 40 verres et 12 pots en porcelaine sont vendus pour la somme de 100 CHF⁸⁹ et que 5 verres pharmaceutiques supplémentaires sont donnés gratuitement à l'institution en raison de leurs inscriptions défectueuses⁹⁰. Si aucune information supplémentaire n'est fournie sur leur historique ou leur utilisation, nous supposons par la présence de traces d'usage que les flacons ont été utilisés avant d'être donnés au musée. Quant à leur contenu, nous ne savons pas si les objets ont été vidés et nettoyés par l'institution donatrice ou après leur acquisition en 1897. Sur l'ensemble des flacons de la collection étudiée, un tiers des objets est exposé dans l'exposition permanente de 1898 à 2011, tandis que les autres sont conservés dans les dépôts :

Contenants exposés à Zurich

Pendant plus de 100 ans, 17 objets (LM-2831.1 à 17) ont été exposés à la poussière et à la lumière naturelle sur des étagères en bois ouvertes, dans un climat « non contrôlé »⁹¹. En 2011, à l'annonce de la rénovation des salles d'exposition prévues pour 2016, un sondage sur l'état de conservation des

⁸⁸ Registre historique des entrées du musée national

⁸⁹ A ordre comparatif, selon le site statistique historique de la Suisse HSSO, 2012 [En ligne] le prix du kilo de pain en 1897 à Zurich équivaut à 0,30 centimes CHF.

⁹⁰ Lettre de correspondance entre l'hôpital de Soleure et le musée national. Annexe 1, Documentation sur la collection et archives, p. 101-102

⁹¹ Climat intérieur, sans système de climatisation, avec de grandes variations climatiques journalière et saisonnières. Information recueillie auprès des collaborateurs du Musée National

objets de la pharmacie a été réalisé sur un échantillon représentatif de 20 objets⁹². Le but était de planifier en amont le déménagement de la pharmacie et les mesures de conservation nécessaires. À cette occasion, trois verres de la collection (LM-2831.3, 10 et 12) sont étudiés par une étudiante de l'école de conservation-restoration de Stuttgart (ABK). Son travail aboutira au nettoyage à l'eau et éthanol (1:1) des trois flacons et à des propositions d'interventions pour l'ensemble des 342 verres pharmaceutiques exposés⁹³. À la suite des constats d'état réalisés, les objets de la collection ont été jugés comme étant trop altérés pour regagner les salles d'exposition. Ils ont été retirés en 2011, avant la date du déménagement officiel, et sont depuis conservés dans les dépôts actuels du centre des collections du SNM.

Contenants conservés dans les dépôts

27 objets ont été conservés dans les anciens dépôts du SNM directement après leur acquisition. En 1967, 4 verres (LM-2831.30, 35, 40 et 41) sont annoncés comme disparus ou cassés dans le registre d'inventaire. En 2005, en vue du déménagement dans les nouveaux dépôts, 8 flacons dont la CP s'écaille (LM-2831.19, 20, 25, 26, 27, 31, 36 et 44) sont traités au laboratoire de conservation-restoration afin de bénéficier d'une consolidation d'urgence⁹⁴. Du cyclododécane* est alors appliqué sur les inscriptions peintes en solution saturée dans de la benzine (100-125°C) comme mesure de protection temporaire pour le transport. Le rapport de restauration de l'époque mentionne que cette mesure et la sublimation du cyclododécane n'ont pas été bénéfiques et ont augmenté la fragilité de la CP⁹⁵. Une consolidation a ensuite été réalisée au Paraloid™ B72⁹⁶ à 5% dans du toluène. Pour favoriser un séchage lent, un film de polyester PET type Melinex™ a été appliqué sur l'objet. Durant cette étape, une mise sous poids a été réalisée avec plusieurs sachets de sable posés sur le Melinex™ pendant une durée de 20 jours.

Actuellement, les objets sont conservés dans les nouveaux dépôts construits en 2007, dans une armoire métallique fermée avec d'autres verres de la collection pharmaceutique du musée (fig. 23, p. 25). Ils se situent au sein d'un dépôt qui répond aux exigences élevées en matière de stockage et de gestion des objets muséaux⁹⁷. L'isolation thermique est supérieure à la moyenne avec une épaisseur des murs et du toit de 30cm et l'absence d'ouverture sur l'extérieur⁹⁸. L'air frais est filtré avec un filtre F9 (classé A dans la catégorie ASHRAE)⁹⁹ et est entièrement recyclé via le système de climatisation. En hiver, les locaux sont faiblement chauffés avec une pompe à chaleur géothermique. La température et l'humidité

⁹² Rothenhäusler et Schramm, 2011, p.100

⁹³ Voir Schramm, 2011

⁹⁴ Konservierungsprotokoll n°302497, 2005

⁹⁵ Konservierungsprotokoll n°302497, 2005

⁹⁶ Résine acrylique thermoplastique, copolymère de méthacrylate d'éthyle et d'acrylate de méthyle

⁹⁷ Sammlungszentrum, 2007, p. 21

⁹⁸ Sammlungszentrum, 2007, p. 21

⁹⁹ Selon Tétrault, 2003, p. 47, le filtre F9 a une efficacité de filtration A dans la catégorie ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers). Ce niveau d'efficacité A est considéré comme supérieur, permettant un meilleur contrôle des particules fines, avec une efficacité moyenne supérieure à 95%

relative (HR) sont stables durant l'année et se situent autour des 18°-20°C degrés et 50-55% HR, avec des maximales de 43-60% HR¹⁰⁰. Depuis 2012, un filtre à charbon actif imprégné a été intégré au système de climatisation et un textile de charbon actif type Saratech™ a été placé dans l'armoire métallique afin de filtrer la présence d'éventuels polluants atmosphériques organiques volatils (COV).



Fig. 23 : armoire dans laquelle est conservée la collection. Les objets reposent sur de la mousse en polyéthylène type Ethafoam™. En noir, tissu absorbant de polluant Saratech™ à base de charbon actif

¹⁰⁰ Relevés des sondes thermo-hygrométriques pour les années 2019, 2020, 2021, 2022.

5. Valeurs culturelles associées

La collection LM-2831 est associée à plusieurs valeurs culturelles qui la représentent en tant qu'ensemble d'objets patrimoniaux. Ces valeurs sont étroitement liées au contexte culturel et peuvent évoluer au fil du temps, en fonction des phases de vie des objets. En nous inspirant de la définition proposée par B. Appelbaum¹⁰¹, trois valeurs culturelles principales sont ici considérées :

Valeurs	Arguments	Pondération
Historique	Les objets témoignent de l'importance réservée à la santé et à la conservation des médicaments durant leur période de création et d'usage. Ils sont le reflet d'une pratique d'une époque et sont liés à l'histoire de Soleure, à celle de la médecine, ainsi qu'à celle de l'évolution des contenants pharmaceutiques à travers les époques. Après l'entrée des objets dans les collections du SNM, l'importance de la valeur historique a été amplifiée par d'autres éléments. Leur contexte d'acquisition et leur longue exposition dans les salles d'expositions historiques contribuent à ce qu'ils fassent partie intégrante de l'histoire et de l'identité du musée. Leur présentation à l'Exposition nationale de Berne témoigne de l'importance accordée à la collection. Actuellement, la rareté des verres pharmaceutiques peints à froid intégralement conservés ¹⁰² ajoute d'autant plus de valeur aux quelques objets bien conservés de la collection.	Très importante
Esthétique	Le soin porté aux inscriptions suggère que cette collection était destinée à être montrée et donc probablement exposée dans la pharmacie de l'ancien hôpital. En cela, l'ornementation et l'utilisation de l'or pour la conception des inscriptions, témoignent de l'importance esthétique réservée aux objets. Durant leur période au musée, les objets ont pu continuer à être admirés pour leur esthétisme, caractéristique d'une époque et d'un savoir-faire.	Très importante
Recherche	Les verres pharmaceutiques ne sont généralement pas très bien documentés. La collection possède une valeur de recherche, puisqu'elle renseigne sur le type de médicaments d'usage à Soleure, mais également sur les techniques de façonnage et le type d'altérations rencontrés sur cette catégorie d'objets.	Importante

¹⁰¹ Appelbaum, 2007

¹⁰² Anthonioz (dir.), 2017, p. 295; Tiedtke, 2022, p. 269

Partie II : Constat d'état, diagnostic et pronostic

1. Constat d'état

Le constat d'état a été réalisé sur la base d'observations à l'œil nu et à l'aide d'un microscope numérique Dino-Lite™, à la lumière artificielle et ultra-violette (UVC et UVA) et ont parfois été complétées par des analyses IRTF. Les observations qui vont suivre ont été effectuées dans des ateliers climatisés à 21-23°C et 37-48%¹⁰³ HR après 1 semaine d'acclimatation. Les pourcentages mentionnés dans ce chapitre ont été estimés sur la base des 40 flacons existants¹⁰⁴. Un constat d'état distinct pour chaque pièce est disponible en annexe¹⁰⁵.

Dans l'ensemble, les flacons présentent un empoussièrément de surface généralisé. Cette couche de poussière est plus ou moins importante selon les objets et se concentre plus particulièrement dans la partie supérieure, proche de l'encolure. Elle est adhérente et confère localement un aspect grisâtre à la matière.

1.1. Verre

Encrassement et traces de doigts

Un encrassement généralisé légèrement noirâtre des surfaces est observable sur 5% de la collection. Des empreintes digitales, relativement visibles, ont été identifiées sur 32.5% de la collection dans les zones de préhension : côtés, faces A et B.



Fig. 24 : LM-2831.18, flèche noire : encrassement de surface d'aspect noirâtre. Flèche blanche : partie protégée par le couvercle.



Fig. 25 : LM-2831.36, exemple de traces de doigts

¹⁰³ Relevé ponctuel réalisé 3 fois par jours sur la période du 22.02 au 16.03, avec variation journalière d'humidité relative comprise entre +/- 2 et 7%.

¹⁰⁴ Puisque les flacons LM-2831.30,-35,-40,-41 sont manquants depuis 1967. Voir partie I, chapitre 4.2, histoire et conditions de conservation de la collection, p. 24

¹⁰⁵ Annexe 2, Constat d'état détaillé de la collection : tableau 18 et 19, p. 103-105.

Fissures

12.5% des verres présentent une ou plusieurs fissures. Certaines, se situent au niveau du pied et ont une taille comprise entre 1 et 7 cm, d'autres longent les faces et les côtés et mesurent entre 4 et 8 cm.



Fig. 26 : LM-2831.11, fissure de type I en vert, sous le pied



Fig. 27 : LM-2831.4, fissure de type II en vert, sur le côté et sans point d'impact.

Sels, perte de transparence et gouttelettes

Tous les flacons ont en partie perdu leur transparence en raison de la présence de sels en surface. Pour 52.5%, il est possible de voir à l'intérieur. Pour 20% d'entre eux, il devient difficile de voir à travers et pour 22.5% la surface est complètement opaque. Les efflorescences cristallines sont observées dans les zones proches de la CP, ainsi que sous celle-ci, comme le témoigne l'exemple de LM-2831.32 (fig. 30, p. 29). Grâce aux analyses IRTF réalisées sur des prélèvements sur la surface extérieure, du sulfate de potassium (K_2SO_4) a majoritairement été identifié¹⁰⁶. Parfois, ce sel était accompagné de formiate, de potassium ($CHKO_2$) probablement¹⁰⁷. Le sulfate de potassium est un sel à pH neutre en solution aqueuse¹⁰⁸. Si le point de déliquescence* du composé pur se situe à 97% d'HR (tableau 4, p. 29), la présence d'autres sels est susceptible de l'abaisser¹⁰⁹. Dans notre cas, bien que cette valeur ne nous soit pas connue, nos observations permettent d'affirmer qu'à 48% d'HR, l'état des sels présents sur la surface extérieure est solide.

¹⁰⁶ Pour plus de détails, voir annexe 5.1, Analyses des sels, p. 117-123

¹⁰⁷ Les incertitudes liées à l'identification des sels prélevés sur les objets s'expliquent par la difficulté d'interprétation des spectres d'analyses obtenus, notamment en raison de la proximité des pics observés dans les analyses IRTF. Voir annexe 5.1, Analyse des sels, p. 117-123

¹⁰⁸ Voir annexe 6.1, Mesures pH du verre, p. 132. Une mesure pH du sel en solution aqueuse à 5% dans de l'eau purifiée a été réalisée à l'aide de bandelettes pH. Puis, les mesures pH de la surface extérieure des flacons ont d'ailleurs indiqué des valeurs situées entre 6.8 et 7.4. Selon la fiche de sécurité du fabricant Roth, le sulfate de potassium est très soluble dans l'eau (174g/l). À titre de comparaison, selon la fiche de sécurité du fabricant Sigma-Aldrich, le chlorure de sodium (NaCl) est soluble à 357g/l.

¹⁰⁹ Eggert, 2022, p. 285 et 286

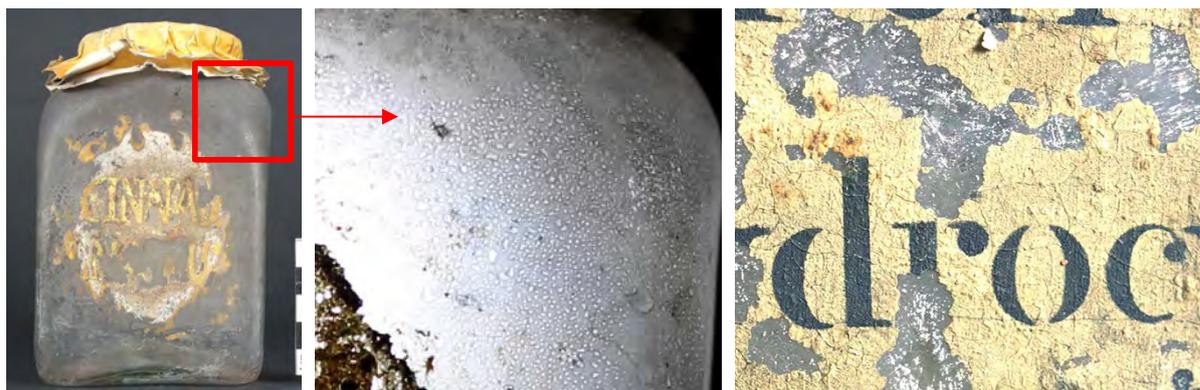


Fig. 28 : LM-2831.18, verre complètement opaque

Fig. 29 : détail de LM-2831.18 avec projection de lumière arrière permettant de voir les gouttelettes à l'intérieur du verre

Fig. 30 : LM-2831.32, efflorescences cristallines blanches entre le verre et la CP

En contraste avec la surface extérieure, 55% présentent des gouttelettes à l'intérieur du flacon. Ces gouttelettes sont particulièrement visibles vers les épaules (fig. 28 et 29). Pour cette catégorie d'objets, les analyses IRTF nous ont permis d'identifier la présence de formiate de potassium¹¹⁰, un sel déliquescent à partir de 19% d'HR¹¹¹. Les valeurs pH relevées à l'intérieur des verres hydratés sont alcalines, avec un pH situé entre 9-11.

Deliquescence relative humidity of salts at 25 °C in % rounded to full numbers				
Anion \ Cation	Sodium	Potassium	Magnesium	Calcium
Acetate	44–45 ^a	23	65 (23 °C) ^b ; 72 ^c	91 ^c
Formate	56 ^d	19 ^d	> 95 ^c	> 95 ^c
Chloride	75	84	33	29 ^e
Nitrate	74	95	53	51 ^e
Carbonate	87 ^f	43	≈100 ^g	≈100 ^g
Sulfate	84 ^h	97	90 ⁱ	≈100 ^g

Data without reference taken from Greenspan (1977). **Bold numbers** are changes to the previously published table.

^a Peng and Chan 2001
^b Wang, Zhang, and Zhao 2005
^c Guo et al. 2019
^d Calculated from vapour pressure data (Beyer and Steiger 2010). For sodium formate at 25 °C, this is the DRH of the dihydrate.
^e Wexler 2005
^f Weast 1976
^g Insoluble salts cannot lower the water vapor pressure, their DRH =100% RH. Because of its slight solubility, calcium sulfate dihydrate (gypsum) has a DRH of 99.6% at 20 °C (Zehnder 1996).
^h Tang and Munkelwitz 1994
ⁱ DRH of the heptahydrate (epsomite) (Steiger et al. 2011)

Tableau 4 : Table modifiée des points de déliquescence des sels les plus couramment identifiés sur les verres altérés © Eggert, 2022, p. 285

Microfissurations, délamination et écaillage

Malgré la difficulté d'observation engendrée par l'opacité de certains verres, des réseaux de microfissurations plus ou moins marqués ont été observés sur l'entièreté de la collection. Il a été

¹¹⁰ Voir annexe 5.1, Analyses des sels, p. 117-123

¹¹¹ Eggert, 2022, p. 285

constaté qu'un même verre peut présenter des stades différents de fissuration, souvent plus marqués autour et sous les inscriptions peintes et dans la partie supérieure, au niveau des épaules (fig. 31-33).



Fig. 31: LM-2831.28, vue par lumière transmise des microfissurations et délamination au niveau des épaules



Fig. 32 : LM-2831.28, exemple de microfissurations



Fig. 33: LM-2831.28, exemple de soulèvements et de délamination rencontrés



Fig. 34 : LM-2831.36, détail des délamination à l'emplacement du cartouche vert-foncé, désormais lacunaire

Par endroits, certaines microfissurations sont accompagnées d'écaillages de la surface du verre (fig. 34). Au total, 90% objets sont concernés par cette problématique, dont 57.5% légèrement et 32.5% plus sévèrement touchés. En raison de la perte de transparence importante de certains verres, ces quantifications peuvent comprendre une marge d'erreur.

Coloration

Certains flacons présentent une coloration rose violacé. Si 67.5% ne sont pas ou que très faiblement touchés, 32.5% le sont moyennement à fortement. Les verres concernés par cette particularité sont majoritairement ceux ayant été exposés à Zurich.



Fig. 35 : différents stades de coloration, de gauche à droite, du plus prononcé au moins prononcé.

1.2. Couche picturale

Encrassement

Excepté l'empoussièrément, les inscriptions peintes présentent des encrassements localisés de couleur brun-noir. Ces dépôts concernent majoritairement les faces A.

Modification de la couleur

Si l'empoussièrément et l'encrassement participent à la modification de la couleur des inscriptions, un blanchiment, un jaunissement et des disparités de teintes ont également été constatés. Cette altération est particulièrement visible sur les faces A comprenant des cartouches originellement vert-foncé, devenus parfois bleu-turquoise.

Rides et craquelures

Les surfaces peintes sont majoritairement ridées et peu craquelées. Les rides¹¹² (fig. 36, p. 32) sont plus visibles sur les faces A et se traduisent par des lignes arquées, légèrement sinueuses et en relief, d'une largeur de <1 mm. Elles forment des îlots de tailles variables, entre 3-7mm. Les craquelures¹¹³ (fig. 37, p. 32) forment des écailles mesurant entre 1-10mm de large avec des lignes d'ouvertures très étroites. Elles sont surtout visibles sur les faces B et leur observation est plus aisée avec une lumière transmise.

¹¹² Nicolaus, 1999, p. 158

¹¹³ Nicolaus, 1999, p. 174



Fig. 36 : LM-2831.6, exemple des rides de la CP

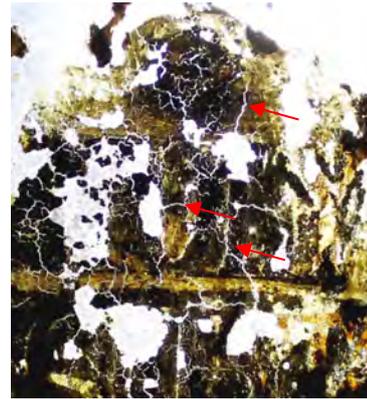


Fig. 37 : LM-2831.19, exemple de craquelures observées avec lumière transmise

Défaut de cohésion : pulvérulence et friabilité de la couche picturale (CP)*

La CP est localement pulvérulente et fortement friable. Comme le montre la photographie de détail ci-dessous (fig. 38), la pulvérulence se traduit par des détachements granulaires dans les zones proches de lacunes. La CP est, de plus, extrêmement fragile. Une pression même infime exercée sur certaines zones entraîne un détachement localisé de micros-morceaux. Ceci rend la manipulation des objets risquée.



Fig. 38 : LM-2831.28, exemple de pulvérulence localisée de la CP

Défaut de cohésion et d'adhérence : soulèvement et lacune

Les défauts de cohésion et d'adhérences conjugués, tels que les soulèvements, sont une des principales altérations observées. En lumière rasante, il a été possible d'évaluer le degré des soulèvements et d'estimer ceux pouvant être potentiellement instables (photographies disponibles dans le dossier photographique annexe). Deux types de soulèvements ont été identifiés :

Le soulèvement de la CP comprend une rupture adhésive entre deux strates : le verre et la CP. De manière générale, ce type de soulèvement se présente sous la forme de cloques de tailles variables, en cuvette et en tente¹¹⁴.

Soulèvement de la CP sur l'ensemble de la collection					
Clivage léger		Clivage moyen		Clivage important	
Une face (A ou B)	Deux faces (A et B)	Une face	Deux faces	Une face	Deux faces
-	15%	30%	30%	20%	5%



Fig. 39 : exemple de clivage sous forme de cloque sur face A

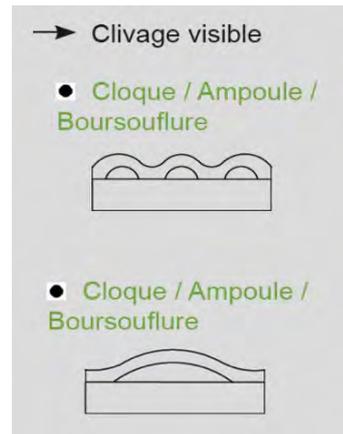


Schéma 2 : détail du schéma récapitulatif des soulèvements réalisé par Margaux Genton © HKB, M. Genton, 2014, p.55



Fig. 40 : exemple de soulèvement en cuvette et en tente sur face B

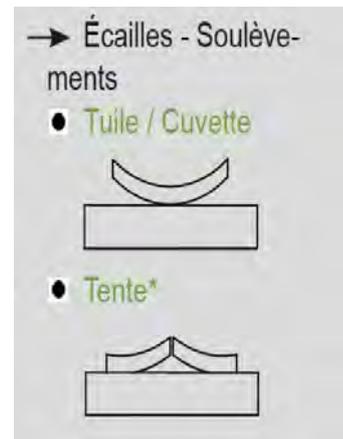


Schéma 3 : détail du schéma récapitulatif des soulèvements réalisés par Margaux Genton © HKB, M. Genton, 2014, p. 55

¹¹⁴ Genton, 2014, p. 55, 59

Le soulèvement de la couche colorée comprend une rupture cohésive entre plusieurs strates : une couche avec une autre couche de peinture. De manière générale, ce type de soulèvement se présente sous la même forme de clivage en cloque, de soulèvement convexe, en toit et en tuile. Il est beaucoup plus présent sur les faces B, constituées de plusieurs strates de peintures.

Soulèvement de la couche colorée sur les faces B, ensemble de la collection		
Clivage léger	Clivage moyen	Clivage important
67%	27%	7%

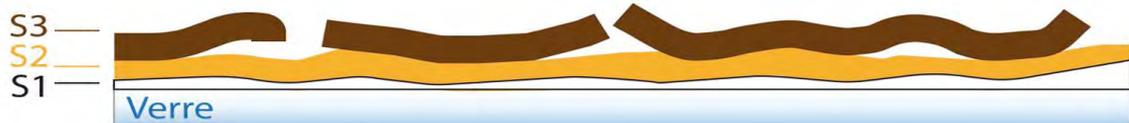


Schéma 4 : exemple illustré de soulèvements de la couche colorée entre les strates S3 et S2.

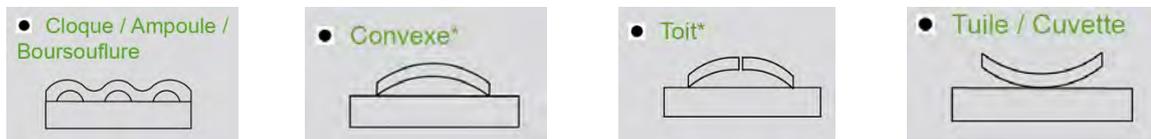


Fig. 41 : détail du schéma récapitulatif des clivages et soulèvements réalisés par Margaux Genton © HKB, M. Genton, 2014, p. 55

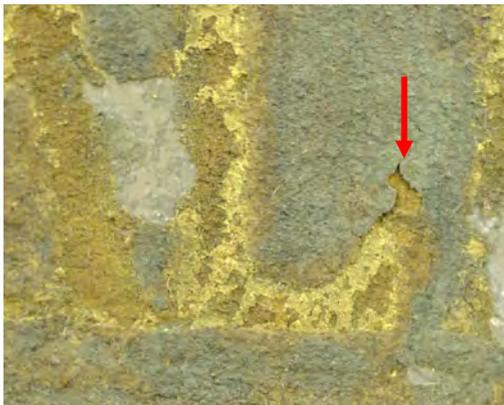


Fig. 42: exemple de rupture cohésive de la couche colorée sur face B. Une partie de la strate se soulève et dévoile la strate sous-jacente



Fig. 43: exemple en lumière rasante du soulèvement de la couche colorée

Les soulèvements jugés instables sont des écailles susceptibles de se détacher prochainement, par manque d'adhérence au substrat. Au total, la moitié des objets sont concernés par cette problématique sur au moins une des deux faces peintes, dont 11 (27.5%) présentent des soulèvements très critiques avec des écailles pouvant tomber à tout moment¹¹⁵.



Fig. 44: LM-2831.33, ex. de soulèvement instable, Fig. 45: LM-2831.33, détail face A, lumière rasante face A

Dans l'ensemble, les inscriptions peintes sont très lacunaires. Cela concerne autant les faces A que les faces B. Pour les faces A, les pertes sont plus importantes pour les cartouches vert foncé entourant le médaillon blanc. Ceux-ci ont pour la plupart totalement disparu ou ne sont visibles que de manière fragmentaire. En fonction des verres, les lacunes vont de 5 à 98%. À partir de 50% de lacunes, la lisibilité de l'étiquette est compromise.

% d'objets avec lacunes sur au moins une des deux faces	
Lacunes <50%	Lacunes >50%
40%	60%

¹¹⁵ Durant cette étude, des écailles ont continué à se désolidariser de leur support. Afin de les conserver, elles ont été récoltées dans de petites enveloppes en papier de soie.

Grâce à l'existence de photographies datant de 2005 et de 2011¹¹⁶, des pertes de l'ordre de 5 à 50% ont été observées sur les objets.

2011	2023	
 <p data-bbox="459 678 531 689">LM-2831.18</p> <p data-bbox="240 701 596 792"><i>Fig. 46 : en 2011, peu de pertes étaient observées sur la partie centrale de l'étiquette peinte</i></p>	 <p data-bbox="624 701 959 759"><i>Fig. 47 : depuis 2011, 20% de pertes sont observées</i></p>	 <p data-bbox="1050 701 1414 792"><i>Fig. 48 : en lumière rasante, de nombreux soulèvements instables sont visibles</i></p>

1.3. Anciennes interventions

Consolidation

Pour rappel, en 2005, 8 objets (20%) de la collection ont bénéficié d'une consolidation des inscriptions peintes faces A et B à l'aide d'une résine acrylique type Paraloid B72™ à 5% dans du toluène¹¹⁷. Grâce aux photographies de 2005, il a été constaté que sur les 16 faces peintes, la moitié a subi des pertes supplémentaires se situant entre 2-30%, avec une majorité de pertes estimées à 5%. Enfin, toutes les CP sont concernées par des soulèvements plus ou moins importants, dont 4 sont considérées comme instables.



Fig. 49 : photographie de 2005, après consolidation. En rouge, les lacunes mises en évidence



Fig. 50 : photographie de 2023, en rouge les lacunes mises en évidence. Une perte de 30% est notable par rapport à 2005

¹¹⁶ Les photographies de 2005 ne concernent que 8 verres. Celles de 2011 permettent d'estimer l'état de la couche picturale d'une seule étiquette (face A ou face B) et sont de moindre qualité.

¹¹⁷ Voir partie I, chapitre 4.2, Histoire et conditions de conservation de la collection, p. 23-24

Sur les inscriptions consolidées, la cohésion de la CP semble plus importante. Si aucune zone de pulvérisation n'a été constatée, la CP reste tout de même friable. De manière générale, les inscriptions consolidées et observées sous microscope numérique sont plus rigides. Des nombreux craquelés et des détachements aux endroits consolidés ont parfois été observés. Enfin, des défauts d'adhérence moyens à importants entre le support et la CP ont été constatés. Dans les zones de débordement du consolidant, la CP est plus brillante et le verre transparent.

Nettoyage

Pour rappel, en 2011, 3 verres (5%) ont bénéficié d'un nettoyage de surface à l'aide d'une solution d'eau et d'éthanol (1:1). Les observations menées avec le microscope numérique ont permis de constater un regain de sel en surface.

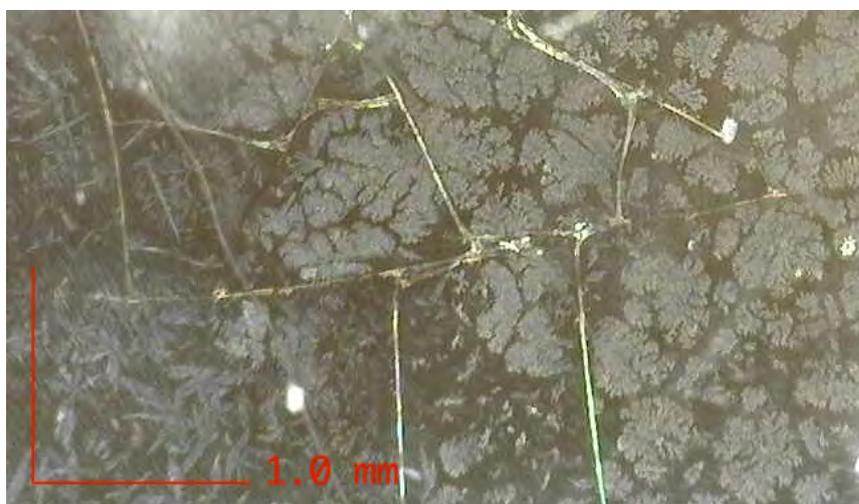


Fig. 51 : LM-2831.3, présence de sel en surface

1.4. Couvercle en papier

Les couvercles des objets exposés à Zurich présentent une certaine rigidité et un assombrissement généralisé. Pour les autres, le papier est humide et très souple. Deux couvercles d'objets non exposés présentent des efflorescences cristallines sporadiques d'aspect blanchâtres. Les analyses IRFT¹¹⁸ menées sur les efflorescences de l'un des couvercles ne nous permettent pas d'identifier leur origine.

¹¹⁸ Annexe 5.1, Analyses des sels, p. 117-123

2. Diagnostic

2.1. Verre

- Altération de surface

L'encrassement des verres résulte en grande partie des conditions de conservation antérieures, notamment de leur exposition à la poussière et autres polluants durant de nombreuses années. En outre, les traces de doigts attestent qu'ils ont été manipulés sans gants.

- Altération mécanique

Les lacunes observées concernent exclusivement des zones en saillie de fine épaisseur. Elles sont apparues à la suite d'une cassure liée à un choc. Les fragments dissociés n'ont pas été recollés sur l'objet, ni conservés. Les fissures situées sous le pied semblent être des altérations de type mécanique, probablement dues aux chocs répétés du verre contre une surface dure.

- Altération chimique

Le verre peut présenter des comportements très différents en fonction de sa composition, des conditions environnementales auxquelles il a été exposé, de son histoire¹¹⁹ et, dans le cas des verres pharmaceutiques, de la nature et de la durée de contact avec la substance contenue¹²⁰.

La présence de gouttelettes et de sels, les microfissurations, les délaminations et les fissures sur les faces et les côtés observées sur les verres de la collection sont le résultat d'une altération chimique complexe, constituée de plusieurs étapes. Il s'agit d'une chaîne de réactions cycliques qui, sur le long terme, peut mener à la destruction du verre. Afin de mieux comprendre les différentes altérations observées, cette partie a été séparée en deux étapes.

Étape 1 : phénomène de lixiviation et formation de sels en surface

À l'origine, ce processus d'altération est le plus souvent causé par l'interaction du verre avec un agent corrosif tel que les substances contenues à l'intérieur des flacons, l'HR ou la pollution atmosphérique¹²¹. Au contact de ces agents corrosifs, un phénomène de lixiviation se met en place et conduit à l'hydratation de la surface du verre, puis à la dissolution sélective des ions alcalins contenus dans la masse vitreuse sous forme d'ions. Ces derniers sont extraits en surface et réagissent avec les constituants de l'air environnant pour précipiter sous forme de sels¹²². En fonction de leur nature et de l'HR dans l'air, les sels se présentent sous la forme liquide (gouttelettes) ou solide (cristaux). Pour rappel, les analyses IRTF ont permis l'identification de deux types de sels prédominants : des sulfates

¹¹⁹ Kunicki-Goldfinger, 2008, p. 47

¹²⁰ Dimpleby, 1953, p. 976

¹²¹ Verhaar, 2018, p. 28

¹²² Biron, 2007, p. 16

de potassium et des formiates de potassium. Si le potassium provient des ions alcalins K^+ de la composition du verre, la source des cations est extérieure.

La présence de **sulfates** est causée par l'exposition des verres au dioxyde de soufre (SO_2). La première source de soufre provient des substances contenues dans certains verres, comme en témoignent les inscriptions contenant « sulfate » ou « sulfure »¹²³. La deuxième source de soufre provient de la pollution atmosphérique. En Europe, le SO_2 est un polluant particulièrement présent depuis la fin du XVIII^e siècle, début de la première phase de la révolution industrielle, jusqu'au XX^e siècle¹²⁴. Il est issu de la combustion du charbon¹²⁵.

La présence de **formiates** provient de l'exposition à des composés organiques volatils (COV)s, tels que le formaldéhyde. La source de ces polluants provient vraisemblablement des étagères en bois du mobilier d'exposition et des anciens dépôts¹²⁶. Comme le renseigne le travail de diplôme d'Andrea Schwarz mené sur les verres creux et instables du SNM, l'utilisation de bois aggloméré comme matériau de conservation dans les dépôts et les variations saisonnière d'HR (70% d'HR en été contre 30% en hiver) ont participé à la détérioration des verres¹²⁷. La prédominance de sels déliquescents observée sur les verres conservés dans les dépôts peut s'expliquer par une exposition à des COVs plus importante que celle des objets exposés à Zurich¹²⁸.

Au-delà de ces facteurs, la présence du couvercle en papier a également participé à la dégradation du verre. En tant que matériau hygroscopique, il a pu contribuer à l'apport et au maintien de l'humidité sur l'objet. Certains couvercles sont d'ailleurs humides au toucher. Par sa présence, ce dernier a de plus réduit le renouvellement de l'air à l'intérieur des flacons, favorisé un microclimat et l'emprisonnement des polluants.

L'analyse des prélèvements réalisés à l'intérieur des verres n'a pas permis d'identifier des composés relatifs à l'ancien contenu des flacons¹²⁹. Il est donc difficile de déterminer exactement le rôle qu'ont pu jouer les substances contenues dans la dégradation du verre.

¹²³ En annexe 2, p. 103-104, le constat d'état détaillé liste les substances contenues. Comme certaines inscriptions ne sont plus lisibles, nous nous sommes appuyées sur le livre d'entrée historique du musée qui répertorie les inscriptions des deux faces. Les signes alchimiques ont été interprétés pour faciliter la compréhension.

¹²⁴ Fowler *et al.*, 2020, p. 7

¹²⁵ Le Landesmuseum se situe à côté de la gare de Zurich et donc proche des émissions des locomotives à vapeur.

¹²⁶ Verhaar, 2018, p. 111

¹²⁷ Schwarz, 2000

¹²⁸ Dans les salles d'exposition, la présentation des objets est très ouverte. Ceci signifie qu'il n'y a pratiquement pas de microclimat. Les étagères en bois peintes à l'huile du mobilier d'exposition dégagent certainement moins de formiates et d'acétates que les panneaux à fibres (MDF) dans les réserves.

¹²⁹ Annexe 5.1, Analyses des sels : LM-2831.18, p. 120, LM-2831.29, p. 122

Étape 2 : microfissurations, délaminations et écaillages

A la suite des pertes cumulatives d'ions alcalins K^+ , des microfissurations apparaissent. La pénétration de l'eau dans le verre induit la migration des ions alcalins en surface et leur remplacement par des ions hydrogène beaucoup plus petits. Cet échange d'ions va fragiliser la structure et entraîner une microporosité. L'eau va pouvoir pénétrer plus profondément dans la matière, favorisant davantage la lixiviation des éléments alcalins. Exposé à une atmosphère sèche ou à une augmentation de la température¹³⁰, le verre va se déshydrater, entraînant alors une perte de volume significative et des contraintes d'extension et de compression¹³¹ menant à la fissuration¹³². Une fois formées, les fissures vont elles aussi permettre à l'eau de pénétrer et d'accélérer le processus de dégradation. Dans les conditions hautement alcalines mesurées (pH 9-11), l'altération du verre est active et le réseau silicaté dissout¹³³.

Certaines microfissurations observées sont si profondes que la surface du verre s'est délaminée et écaillée. La dégradation plus prononcée autour des inscriptions a pu être favorisée par un potentiel emprisonnement de l'humidité entre la peinture et le verre¹³⁴. D'autre part, une éventuelle réaction chimique entre le liant de la CP et le verre, tout comme la nature des pigments utilisés, a également pu contribuer à cette dégradation localisée. L'altération marquée sur les épaules des flacons a pu être causée par la forme de l'objet et par l'emprisonnement de l'humidité dans cette zone, à l'intérieur du flacon¹³⁵. Enfin, les fissures de type II ont probablement pour origine la microfissuration profonde du verre car elles n'ont pas de point d'origine et se situent sur les faces ou les bords.

- Altérations photochimiques : coloration, solarisation

Le verre transparent et incolore contenant du manganèse (MnO_2)¹³⁶ peut prendre une couleur rosée en raison de l'oxydation de cet élément. L'origine de cette oxydation peut être liée à l'exposition prolongée aux rayons UV¹³⁷ ou relative aux changements chimiques et structurels s'étant produits lors de l'altération du verre par l'HR¹³⁸. Le processus chimique d'altération du verre implique, en effet, un enrichissement en oxygène du réseau siliceux¹³⁹.

¹³⁰ Kunicki-Goldfinger, 2008, p. 51

¹³¹ Biron, 2007, p. 17

¹³² Kunicki-Goldfinger, 2008, p. 51

¹³³ Kunicki-Goldfinger, 2008, p. 50

¹³⁴ Renseignement obtenu auprès de Monika Neuer, conservatrice-restauratrice peinture sous verre.

¹³⁵ Koob, 2006, p. 122

¹³⁶ Kunicki-Goldfinger, 2008, p. 53

¹³⁷ Abd-Allah, 2009, p. 38.

¹³⁸ Kunicki-Goldfinger, 2008, p. 52-53

¹³⁹ Biron, 2007, p. 21

2.2. Couche picturale

Les connaissances actuelles en matière de conservation-restauration des peintures sur verre sont peu fournies et celles concernant la peinture sur verre très altéré le sont encore moins. Le diagnostic suivant s'appuie sur des observations visuelles, des informations provenant de la littérature de peintures sur toiles et sur bois, de quelques rares écrits relatifs à la dégradation des peintures sous verre et de précieux échanges avec Monika Neuner, conservatrice-restauratrice spécialisée en peinture sous verre et mentore de ce travail.

- Altération de surface

Les causes de l'encrassement des inscriptions peintes sont multiples. Elles peuvent avoir pour origine les manipulations des flacons avec des doigts sales, mais également les particules de poussière de l'atmosphère environnante, tout comme les substances contenues dans les flacons. Les flacons ont été utilisés, il est donc très probable que leur surface ait été encrassée par différents moyens au cours du temps.

- Altération mécanique et chimique

La plupart des altérations identifiées ci-dessous sont la résultante de défauts de mise en œuvre, tant dans la proportion de pigment-liant utilisée, le vieillissement des composants de la CP¹⁴⁰, ainsi que les conditions climatiques dans lesquelles les objets ont été conservés.

Modification de la couleur

L'aspect légèrement blanchâtre que possèdent localement certaines inscriptions peut provenir de plusieurs facteurs. Dans son travail de mémoire, Virginie Trotignon soulève des cas de désaturation de la CP lors d'une mauvaise proportion de composants pigments-liant¹⁴¹ ou d'une sensibilité anormale à l'HR¹⁴². Dans le premier cas, il s'agit d'une décoloration causée par la perte de cohésion de la CP. Dans le deuxième cas, la dégradation du liant a entraîné une sensibilité accrue de la CP à l'humidité, causant une altération de la couleur et une migration de celle-ci sous forme de sels à la surface. Au-delà des deux exemples cités, cette altération visuelle peut également résulter de l'accumulation des sels provenant de l'altération du verre, ayant migré en surface, ou d'un *chanci**. Le jaunissement, quant à lui, provient certainement du vieillissement de l'huile siccatrice¹⁴³, utilisée comme liant, dont les acides gras non saturés captent l'oxygène de l'air et acquièrent des propriétés colloïdales*, responsables de cette polymérisation rapide¹⁴⁴.

¹⁴⁰ Annexe 5.2, Analyse du liant et des pigments de la couche picturale, p. 124-129

¹⁴¹ Trotignon, 2002, p. 73-75

¹⁴² Trotignon, 2002, p. 79

¹⁴³ Annexe 5.2, Analyse du liant et des pigments de la couche picturale, p. 124-129

¹⁴⁴ Nicolaus, 1999, p. 159

Rides et craquelures

Les rides observées principalement sur les faces A sont caractéristiques des peintures à l'huile à forte teneur en huile et faible concentration pigmentaire. Elles se forment plus facilement lorsque la couche est épaisse, puisque la polymérisation de l'huile proche du support est plus lente que celle proche de la surface. Cette polymérisation différentielle entraîne la rétractation, puis le plissement du film huileux¹⁴⁵. Dans le cas présent, ce phénomène est probablement accentué par le fait que le support soit non poreux et lisse, ralentissant donc le processus de polymérisation et offrant peu d'accroche. Ce second facteur peut avoir mené à un « glissement » localisé de la CP et fait apparaître des ridules.

Si les rides sont relatives à la technologie de fabrication, les craquelures identifiées sont des craquelures d'âge. Elles sont provoquées par le vieillissement de la couche de peinture, devenant plus dure et cassante avec le temps. Les conséquences de cette réticulation sont la fragilisation de la CP, puis la formation de craquelures¹⁴⁶ sous l'effet de forces physiques telles que la manipulation, les variations thermo-hygrométriques ou encore la migration des sels entre le support et la CP¹⁴⁷.

Défaut de cohésion : pulvérulence et friabilité

Les défauts de cohésion liés à la pulvérulence et la friabilité de la CP peuvent être causés par plusieurs facteurs. D'une part, ce type d'altération peut être étroitement lié à une concentration pigmentaire inadaptée, avec par exemple une proportion de pigments plus grande que de liant¹⁴⁸. La Couche Volumique Pigmentaire (CPV) « détermine la quantité de liant nécessaire à un pigment pour obtenir une bonne cohésion liant-pigment et un film de peinture équilibré et homogène »¹⁴⁹. Le film de peinture des inscriptions peintes est mat et pulvérulent car il n'y a probablement pas assez de liant pour enrober suffisamment la masse des pigments¹⁵⁰. D'autre part, les défauts de cohésion de la CP et sa friabilité peuvent également avoir été complétés par la diminution des liaisons entre la charge et le liant¹⁵¹, survenue lors de l'oxydation du liant¹⁵².

Défaut d'adhérence et de cohésion : soulèvement et lacune

Les défauts d'adhérence peuvent s'expliquer par le fait que la capacité d'accrochage mécanique de la peinture sur le verre est réduite par une absence de porosité et de rugosité du support¹⁵³. De plus,

¹⁴⁵ Nicolaus, 1999, p. 159

¹⁴⁶ Nicolaus, 1999, p. 177

¹⁴⁷ Dans le cas des peintures sur toiles, les mouvements du support peuvent provoquer la formation de craquelures. Dans le cas des peintures sur verre, le support n'est pas sujet à des variations dimensionnelles. Il est probable que les causes soient donc relatives à des mouvements de la couche picturale, notamment des échanges entre le support et cette dernière. Voir Knut, 1999, p. 177.

¹⁴⁸ Trotignon, 2002, p. 73

¹⁴⁹ Trotignon, 2002, p. 69

¹⁵⁰ Trotignon, 2002, p. 69

¹⁵¹ Bournet-Becdelièvre, 1983, p. 153-154

¹⁵² Bournet-Becdelièvre, 1983, p. 153

¹⁵³ Trotignon, 2002, p. 70

contrairement aux peintures sur toiles ou sur bois, le verre ne permet pas la pénétration du liant dans le support¹⁵⁴. L'adhérence de la CP va donc dépendre d'autres facteurs tels que la mouillabilité du support, la composition du liant et les réactions intermoléculaires*¹⁵⁵. Dans le cas de la peinture à l'huile, utilisée pour la réalisation des inscriptions peintes, ce sont les forces de liaison faibles « Van der Waals » qui favorisent l'adhésion entre les parties polaires des triglycérides* et la surface du verre¹⁵⁶. La faible proportion de liant observée sur la CP des inscriptions peintes et sa dégradation sont par conséquent la cause des pertes par un manque d'adhérence¹⁵⁷ et de cohésion.

Les soulèvements peuvent être provoqués à la suite des phénomènes de dilatations et de rétraction de la peinture exposée à des variations thermo-hygrométriques¹⁵⁸ et à la poussée des sels. Un exemple de soulèvement engendré par une perte d'adhésion est le phénomène des cloques, dits aussi **soulèvement fermé**. Un exemple de soulèvement engendré par une perte de cohésion puis d'adhérence est le phénomène des soulèvements suivants des lignes de fissure, groupés sous le terme de **soulèvement ouvert**¹⁵⁹. Étant le résultat d'une diminution de l'élasticité du film de peinture, le soulèvement ouvert débute par un réseau de craquelures et va jusqu'à former des écailles incurvées.

Comme relevé sur les cartouches des faces A, les pertes d'adhérence et les lacunes peuvent affecter une plage de couleur en particulier. Il n'existe en effet pas d'uniformité de film ; chaque pigment possède des propriétés particulières, telles que la siccativité et la prise d'huile, et peut se comporter différemment par rapport à d'autres pigments¹⁶⁰. Ainsi, selon sa taille et son affinité avec le liant, il est susceptible d'affecter la cohésion du film de peinture, ainsi que les paramètres d'adhésion au support¹⁶¹.

2.3. Anciennes interventions

Consolidation de la CP

L'intervention de 2005 avait pour objectif de favoriser l'adhésion de la couche picturale sur son support. Selon nos observations, les causes des défauts d'adhésion actuels peuvent être multifactorielles : la quantité et la viscosité de l'adhésif, le solvant et la méthode d'application.

Absorption de l'adhésif dans le substrat et dans la CP :

Du fait de l'utilisation d'un adhésif (Paraloid™ B72) à faible viscosité (concentration de 5%) et d'un solvant à faible volatilité* (le toluène), l'adhésif a sans doute pénétré dans les microfissures du verre

¹⁵⁴ Neuner, 2003, p. 83

¹⁵⁵ Neuner, 2003, p. 83

¹⁵⁶ Neuner, 2003, p. 83

¹⁵⁷ Bigler, 2011, p. 73

¹⁵⁸ Trotignon, 2002, p. 80

¹⁵⁹ Trotignon, 2002, p. 80

¹⁶⁰ Trotignon, 2002, p. 75

¹⁶¹ Bayle *et al.*, 2015, p. 11

par capillarité¹⁶². D'autre part, en raison de la forte porosité de la CP, une partie de l'adhésif a pu servir à sa consolidation. La rigidité et la cohésion plus importante de la CP observées sur les inscriptions consolidées témoignent de ce phénomène. Ainsi, avec le déplacement de l'adhésif dans le substrat et dans la CP, la quantité d'adhésif disponible pour former des ponts entre la CP et le verre était par conséquent sans doute négligeable (schéma 5 et 6).

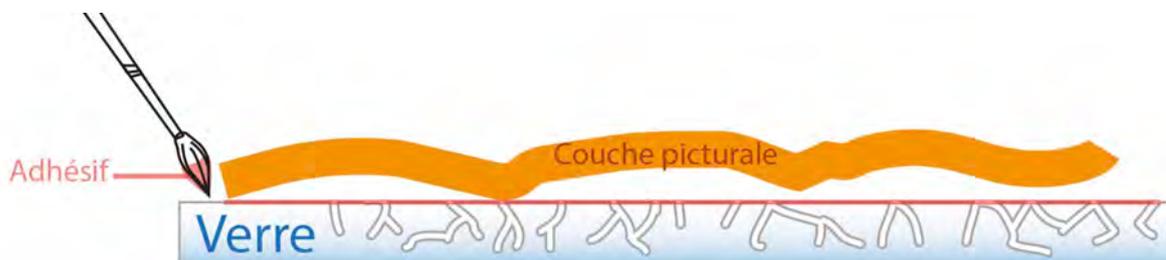


Schéma 5 : application de l'adhésif par le pinceau et recouvrement de la surface du substrat

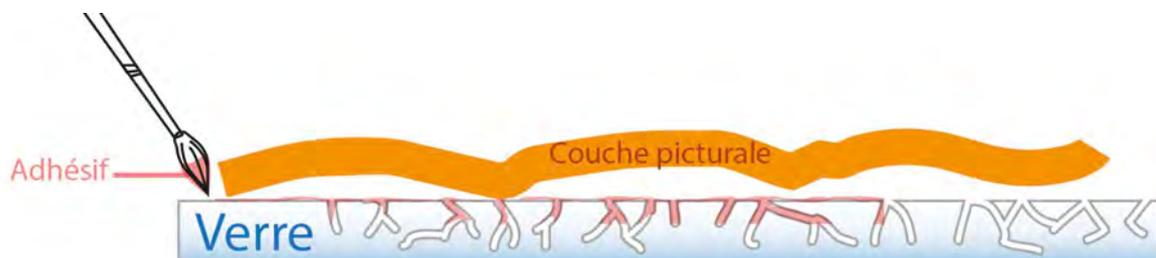


Schéma 6 : pénétration de l'adhésif dans les capillaires du substrat, réduisant la quantité d'adhésif disponible pour former des ponts d'adhérence

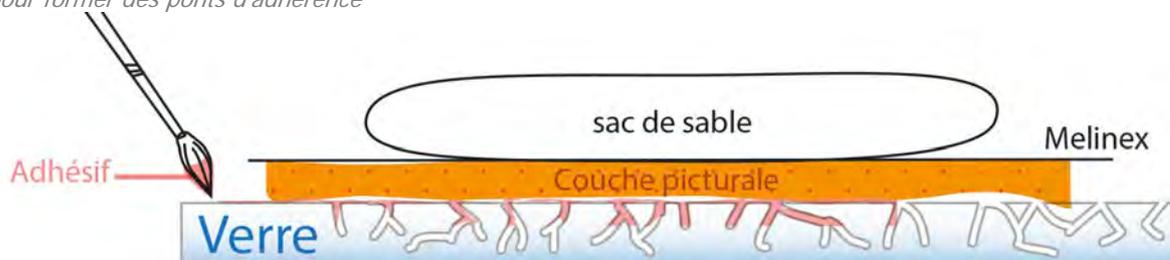


Schéma 7 : migration d'une partie de l'adhésif dans la CP poreuse après la mise sous poids

Fragmentation de la CP lors de la mise sous poids :

La mise sous poids (schéma 7) réalisée après l'infiltration de l'adhésif a probablement causé la fragmentation multiple de la CP. Celle-ci étant très friable, la moindre pression engendre des fragments supplémentaires. Cette perte de cohésion est dangereuse car, comme le souligne Neuner dans son travail de diplôme, « souvent, c'est exclusivement la cohésion de la peinture qui assure la conservation d'une matière picturale partiellement décollée »¹⁶³.

¹⁶² Vinçotte *et al.*, 2019, p. 2

¹⁶³ Neuner, 2003, p. 85

Création d'un film adhésif et imperméabilité aux sels :

La faible viscosité et l'apport d'une quantité non contrôlée d'adhésif a donné lieu à des débordements ponctuels et à l'étalement de l'adhésif dans le substrat et dans la CP. Cet étalement a pu favoriser la création d'un film peu perméable aux sels et engendré des décollements d'écaillés de la CP. Ainsi, le faible lien établi par l'adhésif entre le substrat et la CP a pu être brisé lors de la poussée des sels, n'ayant pas de place pour migrer à travers la CP. Bien que le Paraloid™ B72 soit un adhésif utilisé dans la consolidation de matière inorganique contaminée par les sels¹⁶⁴, l'étude menée par Juliette Robin Dupire sur la restauration d'un plâtre d'Auguste Rodin met en évidence une perméabilité moindre de cet adhésif par rapport à d'autres¹⁶⁵.

Comme démontré ci-dessus, la fragilisation de la CP ainsi que la perte d'écaillés et d'adhérence observées sont probablement le résultat de la synergie de ces différents facteurs. Par conséquent, les stratégies utilisées pour la conservation des inscriptions peintes en 2005 se sont montrées inadaptées.

2.4. Couvercle en papier

La plupart des altérations des couvercles sont relatives aux conditions de conservation. L'impact des altérations des couvercles en papier sur l'objet et sur la CP étant négligeable, ce sous-chapitre ne sera pas développé davantage.

3. Pronostic et impact sur les valeurs culturelles

La collection est en très mauvais état de conservation. Les précédents chapitres ont mis en évidence l'aspect évolutif des altérations et l'importance de la documentation de l'état des objets. Dans ces conditions, cette mesure est primordiale puisqu'elle garantit un point de repère temporel, nécessaire au suivi des biens ces prochaines années.

En ce qui concerne le verre, les altérations observées sont irréversibles et ne peuvent être stoppées. Néanmoins, la séparation des couvercles en papier des objets, le nettoyage du verre et sa conservation dans un environnement climatique stable et adapté¹⁶⁶ ralentiraient le processus.

Ce ralentissement est important non seulement pour le verre, mais également pour la CP dont la bonne conservation est en partie tributaire de l'état de son support. Par ailleurs, quelle qu'en soit la cause, les soulèvements observés sur la CP doivent être considérés au plus vite puisque, à terme, ils peuvent

¹⁶⁴ Dupire, 2017 [En ligne]

¹⁶⁵ Dupire, 2017 [En ligne]

¹⁶⁶ Verhaar, 2018, p. 47-48. Des mesures de conservation préventives seront proposées dans la partie III, chapitre 6, conservation préventive, p. 72-74

aboutir à la chute d'écaillés. Le schéma ci-dessous permet de mieux comprendre l'évolution des soulèvements fermés. Celle des soulèvements ouverts s'apparente aux étapes 4 à 6.

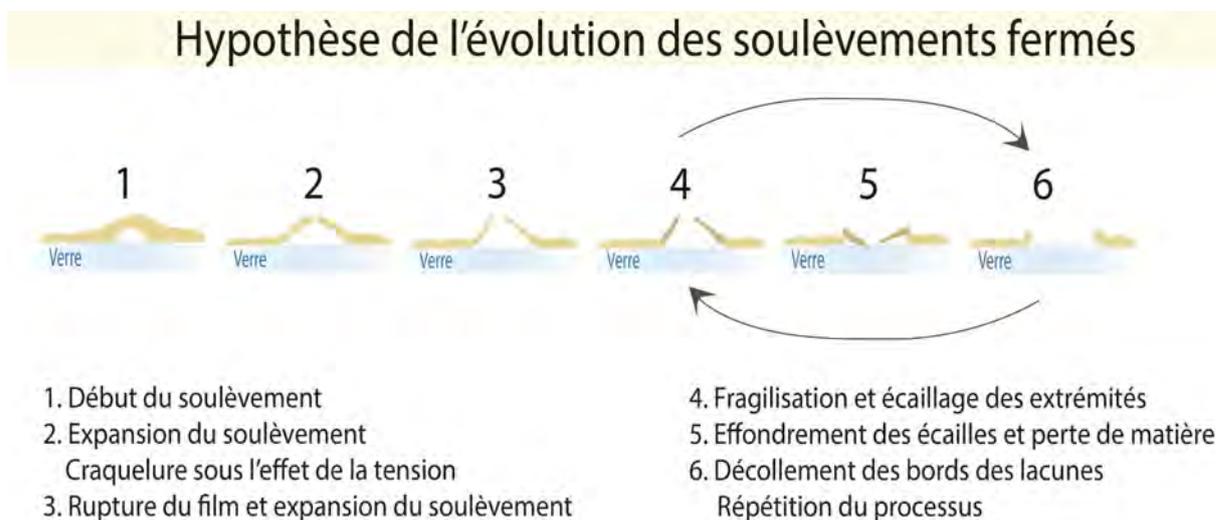


Schéma 8 : hypothèse de l'évolution des soulèvements fermés. Schéma réalisé et modifié à partir de celui de ©Goormaghtigh, 2011, p. 111

Actuellement, la situation est grave puisque des pertes continues ont été observées sur la CP depuis le début de cette étude. L'intégrité matérielle et immatérielle des objets étant menacée, la stabilisation de la couche picturale est indispensable pour assurer la conservation des objets et des valeurs culturelles qui leur sont associées. A l'avenir, la célérité et la gravité de ces évolutions vont étroitement dépendre des conditions thermo-hygrométriques, de la stabilité de la CP, ainsi que du développement des sels sur le verre. Si rien n'est fait, des pertes de CP touchant au moins un tiers¹⁶⁷ de la collection pourront survenir durant ces prochaines années.

Au-delà des points déjà relevés, les altérations impactent majoritairement les valeurs esthétiques et historiques. Les objets présentent un aspect négligé, notamment avec un encrassement général de la surface qui rend leur appréciation difficile. L'état de conservation est tel que la collection ne peut plus être exposée. Elle n'assure désormais plus sa fonction d'objet décoratif et didactique.

¹⁶⁷ Cette estimation se réfère aux objets concernés par des soulèvements instables et/ou moyen à importants, mentionnés dans le constat d'état.

Partie III : Développement d'une méthodologie de restauration pour la CP

1. Mandat

La collection LM-2831 est très altérée et nécessite une intervention d'urgence. La consolidation de la couche picturale en 2005 a mis en évidence la complexité du traitement de conservation-restauration nécessaire et le besoin d'une étude ciblée. Faute de temps et de moyens, aucune étude n'a pu être entreprise jusqu'à aujourd'hui, et ce malgré la nécessité croissante et la volonté de l'institution. Par crainte d'intervenir sur l'objet de manière inadaptée, les objets de la collection n'ont donc pas été restaurés et continuent de s'altérer.

Dans le cadre de ce travail et du temps imparti, la pluralité et la complexité des problématiques soulevées dans l'examen diagnostique ne permettent pas de proposer un traitement de conservation-restauration exhaustif. Certaines problématiques pourraient d'ailleurs aboutir à un travail individuel supplémentaire. La question du nettoyage des verres historiques altérés fait par exemple l'objet d'une étude de trois ans, actuellement menée par le SNM dans le cadre du projet de recherche international ITN CHANGE ¹⁶⁸. En accord avec l'institution, il a été convenu d'axer cette recherche sur la conservation-restauration de la couche picturale (CP), car sa stabilité sur le long terme a été évaluée comme prioritaire, ainsi que primordiale pour garantir la manipulation et d'autres interventions ultérieures sur les objets.

Le présent travail offre la possibilité d'approfondir une problématique de restauration axée sur la CP, de développer un concept réalisable pour les objets qui, dans le meilleur des cas, les conservera pour les prochaines générations.

2. Étude préalable sur la consolidation et le refixage de la CP

2.1. Objectifs et contraintes de traitement

Notre intervention de conservation-restauration a pour principal objectif de garantir la conservation des inscriptions peintes, en diminuant leur fragilité et en ralentissant leur perte. L'enjeu est de pouvoir offrir une méthodologie, alternative à celle de 2005, qui :

- Augmente la cohésion de la CP
- Garantisse l'adhésion entre le substrat et la CP
- Ne consolide pas le verre
- Maintienne une perméabilité pour les sels

¹⁶⁸ Pour plus d'informations voire le site internet dédié au projet : <https://change-itn.eu>

La proposition d'intervention doit tenir compte de nombreuses contraintes :

Contraintes
<p><u>Sels</u></p> <p>Les sels sont présents sur le verre, entre la CP et le verre et sur la CP. Ils sont solubles à l'eau, contribuent aux défauts d'adhérence de la CP et leur développement peut engendrer davantage de soulèvements à l'avenir. La méthodologie sélectionnée doit considérer que leur présence réduit l'adhésion entre le support et la CP, notamment car leur élimination n'est possible que dans des zones d'accès très limitées.</p>
<p><u>Fragilité et particularité de la surface du verre</u></p> <p>Le verre est altéré et fragile. Il présente des microfissures et des délaminations. La méthodologie et les produits utilisés ne devront pas entraîner de tensions structurelles, altérer davantage le verre ou le consolider.</p>
<p><u>Fragilité et particularité de la CP</u></p> <p>En raison de sa concentration pigmentaire volumique élevée, la CP a peu de cohésion, est poreuse et friable, présente un aspect mat et des défauts d'adhérence sur le support. Lors de sa consolidation, un soin particulier devra être apporté pour ne pas la fragiliser ou entraîner davantage de pertes. D'après les tests de solubilités réalisés, la CP est très sensible à l'eau¹⁶⁹, ce qui limite l'utilisation de certains adhésifs et solvants.</p>
<p><u>Absence de littérature</u></p> <p>L'absence de littérature sur la problématique de peinture sur/sous verre très altéré et contaminé par des sels ne permet pas d'obtenir des références ou des modèles sur lesquels s'appuyer. De plus, les conservatrices-restauratrices contactées¹⁷⁰ et spécialisées dans le domaine n'ont jamais travaillé sur des cas similaires.</p>

Faute de sources de comparaison, notre méthodologie s'inspire des traitements couramment utilisés pour les défauts d'adhérence en peinture sous verre¹⁷¹, ainsi que de ceux utilisés pour la consolidation de peintures friables et/ou mates¹⁷².

¹⁶⁹ Annexe 6.2, Solubilité de la CP, p. 133-137

¹⁷⁰ Hans-Jürg Ranz, conservateur-restaurateur au Musée National de Bayern, Simone Bretz, conservatrice-restauratrice indépendante à Munich et Monika Neuner, conservatrice-restauratrice indépendante à Paris.

¹⁷¹ Blewett, 2005, p. 5-11; Neuner, 2003, p. 89-96; Davison, 2006, p. 341-343

¹⁷² Pataki, 2016, p. 5-36 ; Sindaco et Mady, 2017 [En ligne] ; Hansen et Lowinger, 1990, p. 13-16

Quatre procédés sont généralement préconisés¹⁷³ :

1	Utilisation de la chaleur et de la pression
2	Dépose de la CP sur un nouveau support
3	Réactivation du liant de la CP par vapeur de solvants
4	Refixage par application de solution ou de dispersion

En raison de la fragilité du verre et pour ne pas aggraver le réseau de fissures¹⁷⁴, nous avons écarté l'option n°1. Comme le support est en mauvais état et qu'il contribue à la dégradation de la peinture, la question de la dépose (2) pourrait se poser. Cette technique qui consiste à transférer la CP sur une surface saine est cependant très invasive et risquée. Elle nécessiterait de nombreuses étapes qui pourraient endommager l'objet, telles que des consolidations et des manipulations répétées, un apport de solvant plus ou moins important et un retrait mécanique de la CP encore adhérente au support¹⁷⁵. Quant à l'impact sur les valeurs culturelles, la dépose pourrait engendrer une dissociation entre la CP et son support, entraînant une perte de valeur conséquente pour le flacon qui serait alors destitué d'une partie de sa fonction et de ce qui le caractérisait. Compte tenu de ces raisons et de la prise de risque par rapport à un résultat non garanti, cette option est écartée. Concernant la réactivation du liant par des vapeurs de solvants (3), elle n'est pas vraiment applicable, puisque le vieillissement du liant a contribué à une perte non négligeable des propriétés adhésives de ce dernier. De plus, elle ne permet généralement pas d'apporter une adhésion sur le long terme¹⁷⁶. De toutes les techniques listées, celle du refixage de la CP par infiltration d'un consolidant (4) dans les soulèvements est la plus appropriée à notre problématique.

Néanmoins, nous pensons que pour assurer la stabilité de la CP, il est nécessaire de compléter le refixage avec une technique alternative. En effet, si ce dernier favorise ponctuellement l'adhérence de la CP au support, il ne permet pas de garantir une cohésion homogène sur l'ensemble de la surface, ni l'apport d'adhésif dans les zones où l'interstice entre le verre et la CP est difficile d'accès. Cette réflexion nous amène donc à la consolidation des peintures friables et mates. La consolidation consiste à introduire un produit, un adhésif par exemple, dans la CP pour compenser les pertes de cohésion ou d'agents agglutinants¹⁷⁷. Cette étape semble indispensable à la conservation des peintures friables. La mise en place d'un pré-consolidation avant le refixage permettrait de promouvoir une meilleure cohésion, une bonne tenue de la CP¹⁷⁸ et de faciliter une intervention ultérieure de refixage et de nettoyage.

¹⁷³ Neuner, 2003, p. 89-93; Blewett, 2005, p. 6-7; Davison, 2006, p. 343; Jablonski, 2000, p. 6-8

¹⁷⁴ Koob, 2006, p. 127 ; Newton et Logan, 2007 [En ligne]

¹⁷⁵ En référence à la méthodologie expliquée par : Thornton, 1980 ; Mottais, 2010 ; Wyld et Dunkerton, 1985, p. 38-59 ; Bühler, 2009 ; Nicolaus, 1999, p. 65-67 ; Davison, 2006, p. 371

¹⁷⁶ Neuner, 2003, p. 93

¹⁷⁷ Down, 2015, p. 1

¹⁷⁸ Pour plus de détails, voir la partie III, chapitre 2.2.1, Consolidation, p. 55

Une remarque sur la réversibilité de l'intervention est de fait indispensable. **Les inscriptions peintes ne pouvant pas être conservées sans l'introduction d'une substance consolidante, la réversibilité du traitement n'est par conséquent pas assurée.**

Sur la base de ces informations et de l'examen diagnostic, nous pouvons désormais déterminer par le biais de schémas simplifiés et récapitulatifs nos objectifs de traitement (tableau 6) :

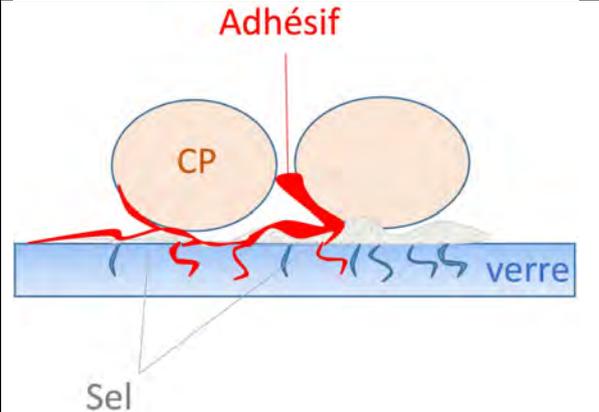
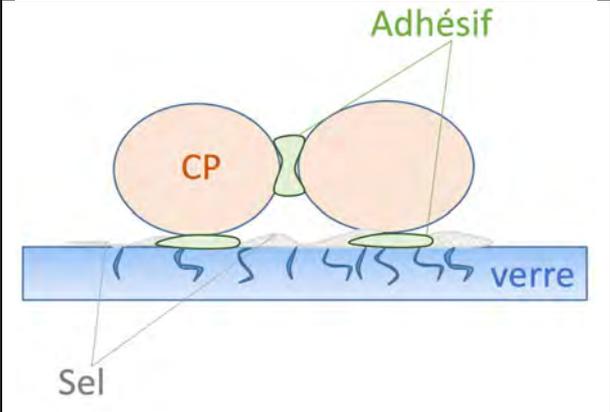
Ce que nous ne voulons pas	Ce que nous voulons
 <ul style="list-style-type: none"> - Créer un film imperméable aux sels - Casser la cohésion de la CP avec une mise sous poids - Consolider le verre avec l'utilisation d'un adhésif trop fluide ou d'un solvant à fort degré de pénétration. - Utiliser des solvants toxiques pour l'humain 	 <ul style="list-style-type: none"> - Consolider la CP pour augmenter la cohésion, garantir une bonne tenue de l'ensemble et réduire la migration de l'adhésif dans la CP. - Refixer la CP sur son support en créant des points d'ancrage. - Favoriser la retraitabilité de la procédure en utilisant une mise en œuvre et un adhésif approprié.

Tableau 6 : récapitulatif des principaux objectifs de la proposition d'intervention

Chaque paramètre de l'intervention est important et peut grandement influencer les résultats obtenus¹⁷⁹. Ainsi, le choix du solvant, de l'adhésif, de sa concentration et de la mise en œuvre seront détaillés dans les prochains chapitres et sous-chapitres.

2.2. Sélection de l'adhésif et des méthodes d'applications

2.2.1. Cahier des charges et choix de l'adhésif

Afin de sélectionner un adhésif répondant à nos objectifs, les critères à considérer sont définis dans le cahier des charges (tableau 7, p. 52).

¹⁷⁹ Sindaco et Elias, 2017 [En ligne], p. 1

Cahier des charges de l'adhésif idéal		Priorité
Propriété optique		
	L'adhésif sélectionné doit garantir la conservation des propriétés optiques de la couche picturale. Dans ce sens, il doit modifier le moins possible la perception de la couche picturale au niveau de la brillance, de la teinte ou de la saturation.	1
Propriété physico-chimiques		
Flexibilité	L'adhésif doit être suffisamment flexible pour supporter les mouvements de la CP sans pour autant compromettre les joints d'adhésion.	1
Pouvoir collant	L'adhésif doit avoir une force de collage suffisamment élevée pour permettre le collage de la couche picturale sur le verre, tout en étant assez faible pour ne pas entraîner des contraintes structurelles dans le verre fragile et les microfissures.	1
Solubilité	L'adhésif choisi doit posséder des paramètres de solubilité compatibles avec les matériaux constitutifs et les sels présents en surface.	1
Stabilité et compatibilité	Compte tenu du caractère irréversible de l'intervention, l'adhésif doit être chimiquement stable, de sorte que ses propriétés mécaniques, optiques et chimiques (son pouvoir adhérent, sa souplesse, son retrait, son pH, sa solubilité, sa couleur, etc.) ne se modifient peu ou pas au fil du temps. Il ne doit pas engendrer d'émanation de COV, ni posséder un pH trop acide ou basique qui pourrait aggraver l'état de conservation des matériaux constitutifs.	1
Séchage	Afin de diminuer les risques de tensions au sein de la couche picturale et engendrer des soulèvements supplémentaires, l'adhésif ne doit pas se rétracter de manière trop importante lors du séchage.	1
Propriété de mise en œuvre		
Viscosité	Pour le refixage, l'adhésif ne doit pas avoir une viscosité trop faible, tout comme il doit être compatible avec des solvants à évaporation rapide à moyenne, afin d'éviter la pénétration dans le substrat. Pour la consolidation, comme la CP est peu cohésive et qu'il n'est pas toujours possible d'accéder à son revers, une viscosité pas trop élevée est requise.	1
Toxicité	Pour protéger la santé des collaboratrices/collaborateurs et des intervenantes/intervenants, les adhésifs et solvants peu toxiques sont préférés.	1

Tableau 7 : principaux critères retenus pour le cahier des charges de l'adhésif sélectionné

Priorité 1 : indispensable ; Priorité 2 : à fortement considérer

Les adhésifs généralement utilisés en peinture sous verre sont variés ; ils peuvent être d'origine animale, végétale ou synthétique¹⁸⁰. Puisque les tests de solubilité ont montré que l'eau est le seul solvant qui endommage partiellement la CP¹⁸¹, nous avons décidé d'écartier tous les adhésifs essentiellement aqueux¹⁸² dès le départ.

¹⁸⁰ Neuner, 2003, p. 91

¹⁸¹ Annexe 6.2, Solubilité de la CP, p. 133-137

¹⁸² C'est-à-dire, les adhésifs qui ne sont solubles que dans l'eau. De plus, au-delà de leur incompatibilité, selon Coppieters-Mohl, 1999, p. 284, les fixatifs à base de collagènes naturels, les amidons et les dérivés celluloses craquellent, ont un retrait considérable et n'offrent pas suffisamment d'adhésion au verre.

Parmi les autres adhésifs rencontrés dans la littérature, les éthers de celluloses, tels que l'hydroxyéthylcellulose (Klucel G™), n'ont pas été retenus car catégorisés comme moyennement stables¹⁸³ et n'offrant pas de forces d'adhésion suffisantes¹⁸⁴ pour un refixage¹⁸⁵. Les poly (acétates de vinyle), tels que la Beva™, n'ont pas été sélectionnés pour leur comportement au vieillissement jugé comme « passable à particulièrement médiocre »¹⁸⁶. Quant à la résine hydrocarbonée type Regalrez™1094, si son utilisation est très fréquente en peinture sous verre¹⁸⁷, sa brillance importante, sa surface collante après séchage¹⁸⁸ et sa solubilité, restreinte aux solvants toxiques ou très pénétrants (aromatiques et aliphatiques) font qu'elle ne répond pas à nos exigences. Enfin, le Plexigum™ G611, un polymère à base de méthacrylate d'isobuthyle utilisé pour la consolidation de peinture sur support métallique¹⁸⁹, n'est pas retenu pour les mêmes raisons de solubilité que le Regalrez™¹⁹⁰.

Nos critères de sélection et la solubilité des matériaux constitutifs limitent par conséquent notre choix à deux adhésifs :

	Tg [°C]	Masse moléculaire	Indice de réfraction	pH	Solubilité
Paraloid™ B72	40	105 000	1,487	-	Principalement : toluène et acétone. Diluable avec le xylène, le Shellsol A, l'isopropanol, l'alcool, le butylglycol, l'acétate d'éthyle, le méthoxypropanol (PM)
Aquazol™	69-71	50 : 50 000 200 : 200 000 500 : 500 000	1,520	Neutre	Eau, méthanol, éthanol, isopropanol, polypropylène glycol, acétone, méthylène chloride, méthyl éthyle cétone, partiellement soluble dans le toluène et le n-pentane

Tableau 8 : propriétés des adhésifs. Tg : température de transition vitreuse © Down et al., 2006 ; fiche technique Lascaux et Kremers

Le Paraloid™ B72 est une résine copolymère de méthacrylate d'éthyle et d'acrylate de méthyle qui est autant utilisée en peinture sous verre¹⁹¹ qu'en peinture sur cuivre¹⁹². Elle a fait l'objet de nombreuses études et est reconnue pour sa stabilité dans le temps¹⁹³.

L'Aquazol™ ou poly (2-éthyl-2-oxyazoline) (PEOX) est un polyamide tertiaire non ionique et amorphe. Il est utilisé dans de nombreuses applications en conservation de CP, telles que le refixage et la

¹⁸³ Down, 2015, p. 62

¹⁸⁴ Poulis *et al.*, 2022, p. 6

¹⁸⁵ Information recueillie auprès de Monika Neuner. Cette gamme d'adhésifs est plutôt utilisée en pré-traitement, mais pas en tant qu'adhésif pour le refixage.

¹⁸⁶ Down, 2015, p. 78

¹⁸⁷ Davison, 2006, p. 342; Coppieters-Mols, 1999, p. 284

¹⁸⁸ Piena, 2001, p. 59

¹⁸⁹ Assel, 2015, p. 83

¹⁹⁰ L'utilisation de solvants comme les hydrocarbures augmente le degré de pénétration de l'adhésif dans le substrat. Vinçotte *et al.*, 2019, p. 2

¹⁹¹ Davison, 2006, p. 342 ; David, 2009, p. 225 ; Coppieters-Mols, 1999, p. 284 ; Guidera et al., 2022, p. 123

¹⁹² Informations obtenues auprès de Franziska Snapp, conservatrice-restauratrice en peinture

¹⁹³ Down, 2015, p. 98

consolidation de peinture sur support poreux et non poreux ou comme liant pour les retouches¹⁹⁴. C'est un adhésif transparent, à pH neutre, approprié à notre problématique pour plusieurs raisons.

Premièrement, il présente généralement une bonne stabilité, avec des caractéristiques adaptées à la consolidation des peintures¹⁹⁵. Les études de vieillissement menées sur ce polymère ont mis en évidence une résistance aux microorganismes et une stabilité de sa couleur et de son pH. S'il réagit à une HR élevée (HR>75%)¹⁹⁶, deux arguments permettent d'écarter ce problème pour notre étude. D'une part, les flacons seront conservés dans des conditions stables, avec une hygrométrie maximale de 60%. D'autre part, les tests menés en enceinte climatique ont permis d'observer un très bon comportement dans la plage climatique définie de 35 à 65%¹⁹⁷.

Deuxièmement, sa solubilité dans une vaste gamme de solvants et sa disponibilité dans différents poids moléculaires sont très intéressantes car elles offrent plus de flexibilité dans les paramètres de traitement envisagés. Troisièmement, les forces d'adhésion de l'Aquazol™ évaluées comme moyennes sont adaptées à la surface des objets étudiés car elles garantissent le maintien de la CP sur le support sans endommager le substrat.

Par rapport au Paraloid™ B72, l'Aquazol™ a l'avantage de posséder une meilleure perméabilité à la vapeur d'eau¹⁹⁸, de garder une meilleure solubilité dans le temps¹⁹⁹, d'obtenir un rendu de surface moins brillant. Enfin, malgré sa Tg* élevée (tableau 8, p. 53), nos tests ont montré qu'il présente des propriétés plastiques supérieures après séchage et même à faible HR²⁰⁰, garantissant une meilleure adhésion lors d'éventuels mouvements de la CP causés par les variations climatiques ou la poussée de sels²⁰¹. Ces différentes raisons et les bons résultats des tests obtenus avec l'Aquazol™ ont affirmés notre volonté d'utiliser cet adhésif pour l'ensemble des objets de la collection. Si la question de la compatibilité entre les deux adhésifs pourrait se poser, des études ont montrées que l'Aquazol™ ouvre la possibilité des traitements avec d'autres adhésifs²⁰² et qu'il est même miscible avec le Paraloid™ B72²⁰³.

¹⁹⁴ Arslanoglu et Tallent, 2003, p. 12 ; Ebert *et al.*, 2012, p. 67 ; La Nasa *et al.* 2017 ; Wolbers *et al.*, 1994, p. 514-517

¹⁹⁵ Wolbers *et al.*, 1994, p. 525

¹⁹⁶ Arslanoglu et Tallent, 2003, p. 12-13 ; Muros, 2012, p. 10

¹⁹⁷ Annexe 7.2, Test de l'adhésif et des méthodes d'application sélectionnées, p. 152-153

¹⁹⁸ Les études menées par Zhang *et al.*, 2018, attestent de la très bonne perméabilité de l'aquazol à la vapeur d'eau. En tant que résine hydrophile, elle permet à la vapeur d'eau de se diffuser et de traverser le film adhésif. Le Paraloid B72 est une résine hydrophobe, dont le film est susceptible de bloquer les pores et de réduire la transmission de la vapeur d'eau.

¹⁹⁹ Wolbers *et al.*, 1994, p. 525

²⁰⁰ Wolbers *et al.*, 1994, p. 524

²⁰¹ Annexe 7.2, Test de l'adhésif et des méthodes d'application sélectionnées, p. 152-153

²⁰² Down, 2015, p. 112

²⁰³ Wolbers, 2008, p. 115

2.2.1. Consolidation

La consolidation d'une CP est généralement effectuée par imprégnation, par infiltration ou par pulvérisation. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'utiliser la méthode de pulvérisation à l'aide d'un nébuliseur à ultrason²⁰⁴ car elle est la plus adaptée à la consolidation de films de peinture fragile, pulvérulente et matte²⁰⁵. Le nébuliseur permet de consolider la CP uniformément et sans contact direct, contrairement aux deux autres méthodes. Ceci est rendu possible grâce à l'apport de microgouttelettes d'adhésifs²⁰⁶ sous forme de brume. Les concentrations nébulisées étant très faibles, plusieurs passages sont parfois nécessaires pour obtenir des résultats satisfaisants²⁰⁷. Cette technique offre l'avantage d'obtenir un film d'adhésif discontinu et donc perméable : en étant pulvérisées, les particules d'adhésif se superposent aléatoirement et forment des ponts adhésifs à la surface de la CP et entre les grains de pigments.



Fig. 53 : exemple de brume obtenue

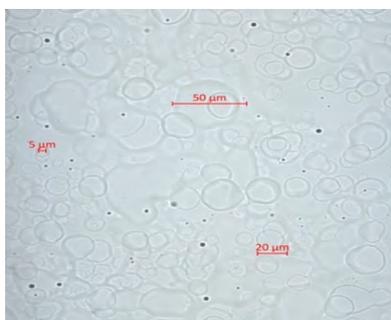


Fig. 54 : vue sous microscope 50x, lumière transmise, surface d'une lame en verre après nébulisation. Aquazol™ 200 à 1.5% dans de l'isopropanol.

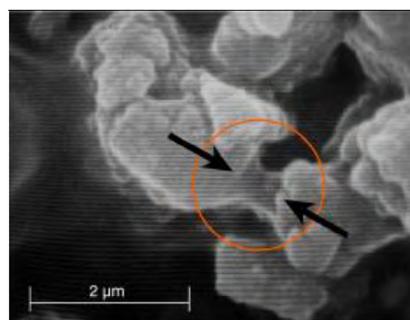


Fig. 55 : Image MEB d'un pont formé par le Funori à 0,25% entre deux grains de pigment ultramarine © Pataki, 2006

Outre cette caractéristique et sa capacité à renforcer la cohésion de la CP, cette technique est particulièrement intéressante pour notre problématique. Elle offre un moyen efficace de « sécuriser » le film peint en assurant le maintien de l'ensemble dans les zones de soulèvements fermés, là où l'insertion d'adhésif par une ouverture n'est pas possible.

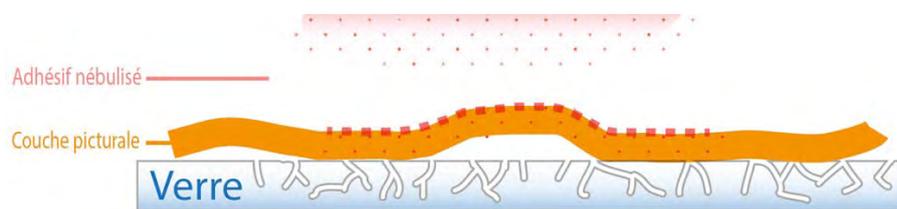


Schéma 9 : consolidation de la surface et dans la matière

²⁰⁴ En l'occurrence, le Mini-Vernebler WAV produit par la société Günter-Engelbrecht GmbH, localisée à Thanning en Allemagne. Ce dernier permet la nébulisation d'adhésifs solutés dans des solvants non aqueux.

²⁰⁵ Pour plus d'informations sur la nébulisation sur des surfaces pulvérulentes, poreuses et mates voir Küpfer, 2001 et Pataki, 2006.

²⁰⁶ Pataki, 2006, p. 18 ; Michalski et Dignard, 1997, p. 111

²⁰⁷ Pataki, 2006, p. 19

2.2.2. Refixage

Le refixage d'une CP est généralement effectué à l'aide d'un pinceau, d'une aiguille de couture ou d'une seringue, simple ou à pression microdosée²⁰⁸. Par rapport aux autres outils, la seringue couplée à un microdoseur à pression d'air a l'avantage d'automatiser, de réguler et de contrôler l'apport d'adhésif, tout en offrant un confort de travail non négligeable. Cet appareil est particulièrement adapté à notre problématique, puisqu'il répond à la nécessité de réaliser des gouttes ponctuelles d'adhésif et ainsi d'éviter la diffusion de l'adhésif dans le substrat, la surcharge de l'adhésif dans le substrat et la CP, tout comme la formation d'un film continu de grande taille. Le but est en effet de morceler le film d'adhésif obtenu pour éviter que ce dernier impose ses contraintes et nuise à la perméabilité de la CP face aux sels. Si son prix est relativement élevé²⁰⁹, la mise à disposition de cet appareil au sein de l'institution mandataire nous a permis de le choisir en regard des autres outils d'application.



Fig. 56 : microdoseur à pression d'air utilisé © H. Sigrist&Partner AG



Fig. 57 : seringue avec embout de 20mm de diamètre



Fig. 58 : taille des gouttes d'adhésif, Aquazol™500 à 15% dans éthanol, surface peinte à la gouache

Au-delà de l'outillage, plusieurs autres paramètres doivent être pris en considération, tels que la viscosité de l'adhésif, le choix du solvant, la mouillabilité de la surface avec la solution sélectionnée. Les prérequis suivants sont parfois contradictoires et nécessitent un compromis :

- La solution d'adhésif doit être suffisamment visqueuse pour réduire son absorption dans les capillaires du substrat²¹⁰.
- La solution doit être suffisamment fluide pour qu'elle puisse, d'une part, être utilisée avec la seringue et d'autre part, s'étaler sous l'écaille de peinture et compléter l'adhésion obtenue avec la consolidation.
- Le solvant utilisé doit être compatible avec l'Aquazol™ et garantir une bonne mouillabilité permettant d'améliorer l'adhésion entre le support et la CP. Il peut être hautement à moyennement volatil pour réduire le temps de formation d'un film²¹¹, ne pas favoriser la pénétration de l'adhésif dans les capillaires, ne pas entraîner de retrait important, ni de tensions au sein de la CP.

²⁰⁸ Genton, 2014, p. 68; Joulin, 2020, p. 158-160

²⁰⁹ L'offre de prix délivrée par H. Sigrist&Partner AG s'élève environ à 2000 CHF.

²¹⁰ Down, 2015, p. 12

²¹¹ Horie, 2010, p. 76

Si l'utilisation d'un solvant barrière pour saturer le verre et empêcher la pénétration de l'adhésif dans celui-ci aurait été intéressante, les études actuelles se portent uniquement sur les supports organiques poreux et ne permettent pas de savoir si cette technique est adaptée aux supports inorganiques avec une CP très fragile²¹². De ce fait, nous avons décidé de ne pas l'employer.

3. Propositions d'intervention

En raison de la fragilité de la CP et de sa faible adhérence au support, les propositions d'interventions n'ont pas pu toutes s'appuyer sur des essais réalisés directement sur l'objet. Néanmoins, grâce à la littérature consultée et aux différents tests²¹³ effectués sur des échantillons préparés, des paramètres de traitements ont été définis :

Consolidation :

- Nébulisation à ultrason avec l'appareil Mini-Vernebler WAV
- L'isopropanol est sélectionné car il confère un très bon mouillage de la surface et une pénétration optimale²¹⁴.
- Un prémouillage à l'isopropanol (objets non consolidés) et isopropanol-acétone (1 :1) (objet consolidé en 2005) avec un pinceau à poils souples est préconisé pour les faces B, plus épaisses, afin de favoriser la pénétration de l'adhésif à travers les différentes strates de peintures²¹⁵.
- Pour les inscriptions non consolidées : l'utilisation d'Aquazol 200 à 1.5% (w/w) ²¹⁶ est préconisée pour les premiers passages car son poids moléculaire garantit une meilleure pénétration que l'Aquazol 500. Puis, afin de garantir des forces d'adhésion plus fortes en surface, l'utilisation de l'Aquazol 500 à 1.5% (w/w) est proposée en dernier passage²¹⁷.

Pour les inscriptions consolidées : bien que la CP ait déjà bénéficié d'une consolidation, sa fragilité et friabilité restent importantes. Pour cette raison, nous appliquerons les mêmes paramètres que les inscriptions non consolidées.

Refixage :

- Application avec la seringue microdoseur à pression d'air de la société Sigrist&Parner AG, paramètre de vitesse 3 avec aiguille n°BG3001038 de 0,20mm de diamètre.
- L'éthanol est sélectionné car il garantit un bon mouillage de la surface, une pénétration négligeable de l'adhésif dans les capillarités du verre, un temps d'évaporation adéquat et de bons résultats d'adhésion avec l'AquazolTM²¹⁸.

²¹² Voir Soppa, 2018, p. 167-181

²¹³ Voir les différents tests suivants, consultables en annexe. Annexe 6.2, Solubilité de la CP, p. 133-137. Annexe 6.3, test de mouillabilité du support et de la CP, p. 138-141. Annexe 7, Test et résultats, p. 142-156

²¹⁴ Annexe 6.3, test de mouillabilité du support et de la CP, p. 138-141

²¹⁵ Arslanoglu, 2003, p. 10

²¹⁶ Le nombre de passages a été déterminé lors de la mise en œuvre sur l'objet. Chapitre 4.2, p. 61-65

²¹⁷ Arslanoglu, 2003, p. 10 ; les tests réalisés sont très satisfaisants visuellement et du point de vue de la cohésion, voir annexe 7.1, Test de viscosité et de brillance, p. 142-144 et annexe 7.2, Test de l'adhésif et des méthodes d'application sélectionnées, p. 144-153

²¹⁸ Annexe 6.3, p. 138-141. Annexe 7.2, p. 7.2, p. 144-153- Annexe 7.3, p. 153-156

- L'utilisation de l'Aquazol 500 est proposé, car il offre une bonne force d'adhésion²¹⁹.
- L'utilisation d'une concentration d'adhésif à 10% est préconisée pour les soulèvements faibles à moyens. Une concentration à 15% est préférée pour les soulèvements plus importants, nécessitant plus de force d'adhésion.
- Si l'accessibilité le permet, un nettoyage ponctuel de la surface est recommandé pour réduire la quantité de sels et favoriser l'adhésion des écailles sur le verre avec un pinceau souple et légèrement humidifié d'une solution eau déminéralisée-éthanol (1 :1).

Nettoyage :

En complément des interventions de consolidation et de refixage, nous proposons d'effectuer un léger nettoyage de la CP, afin de permettre une meilleure lecture des inscriptions peintes, de se rapprocher de leur couleur d'origine et d'éviter la consolidation d'une quantité trop importante de dépôts et de sels. De plus, il est opportun de profiter des interventions de consolidation et de refixage pour effectuer un nettoyage et ainsi réduire les manipulations supplémentaires potentielles. Nous préconisons l'emploi d'un pinceau souple et d'un bâtonnet ouaté légèrement humidifié avec une solution d'eau déminéralisée-éthanol (1 :2). Ce mélange a été choisi à la suite des tests de solubilité effectués sur des parties représentatives de la CP. Parmi les solvants de différentes polarités testés, seule l'eau a été capable de solubiliser l'encrassement. Par ailleurs, c'est aussi l'unique solvant qui solubilise les cartouches vert-foncé et la CP des faces B des objets non consolidés. Toutefois, l'ajout d'éthanol à la solution permet de réduire l'apport d'eau et d'en accélérer l'évaporation. En outre, aucun effet néfaste été observé sur les médaillons blancs de la face A et sur les objets consolidés. Partant de ce postulat, la consolidation diminuerait le risque de solubilisation de la CP. Un risque qui, de plus, a été jugé comme acceptable par rapport au gain pouvant être apporté par le nettoyage.



Fig. 59 : test de nettoyage réalisé à la suite de la consolidation et du refixage. Zone nettoyée indiquée par la flèche blanche. Zone non nettoyée indiquée par la flèche bleue.

Le nettoyage peut être réalisé après deux passages de consolidation, un temps de séchage d'au moins un jour et uniquement si la surface est jugée comme suffisamment stable. Ici, le nettoyage d'une surface consolidée est par conséquent uniquement possible que grâce à l'utilisation de l'Aquazol™ en tant que consolidant. Étant soluble dans le mélange choisi, la faible solubilisation de l'adhésif apportée par l'humidité du pinceau ou du coton permettra de nettoyer l'encrassement préalablement consolidé en surface. Comme cette étape est susceptible de solubiliser partiellement la quantité d'adhésif à

la surface de la CP, cette intervention requiert par conséquent des étapes de consolidation ultérieures supplémentaires.

²¹⁹ Annexe 7.2, Test de l'adhésif et des méthodes d'application sélectionnées, p. 144-153

4. Mise en œuvre du traitement sur deux objets représentatifs

4.1. Création d'un support de travail et outillage utilisé

La présence d'inscriptions à l'avant et à l'arrière des flacons empêche leur positionnement à plat, jugé comme trop dommageable pour la CP. Pour ne pas intervenir sur l'objet à la verticale et assurer des conditions de travail plus confortables et sécurisées, un support de travail a été réalisé à l'aide d'une mousse en polyéthylène (PE) et d'un intissé en polyéthylène Tyvek™. Ce support est adapté aux dimensions variables des objets et peut-être ajusté au cas par cas, grâce à la mousse amovible.

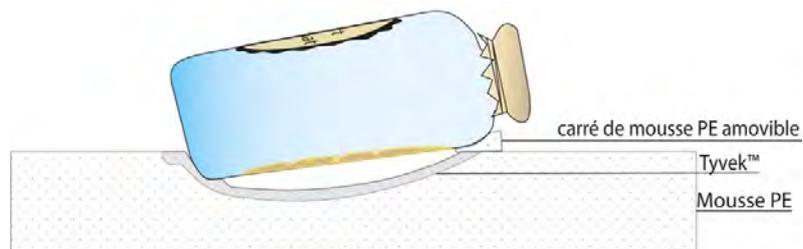


Schéma 10 : support de travail, vue latérale avec légende



Fig. 60 : support de travail, vue frontale



Fig. 61 : support de travail, vue frontale avec objet

Table de travail et outillages



- | | |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Embout du nébuliseur avec deux modèles de buse | 6. Brucelles et pinceaux synthétiques |
| 2. Seringue micro-dosée | 7. Pinceaux en silicone |
| 3. Support avec objet LM-2831.33 | 8. cahier et stylo |
| 4. N° d'inventaire + enveloppe avec écailles récupérées | 9. Lunettes loupe et lampe frontale |
| 5. Petits contenants avec solvants | |

Fig. 62 : table de travail et outillage utilisés pour la restauration

4.2. Restauration des objets LM-2831.33 et LM-2831.19

Pour évaluer l'efficacité et la faisabilité de la méthodologie développée, deux objets représentatifs ont été sélectionnés pour être restaurés. Afin d'alléger la mise en page et faciliter la lecture, des couleurs de références leur ont été attribuées et seront reprises pour la suite de ce chapitre, qu'il s'agisse de commentaires ou d'indications photographiques.

LM-2831.33 – Avant traitement			
			
<p><u>Informations relative à l'objet</u></p> <p>Inscription face A : « P. Herb. Belladone », plante herbacée belladone</p> <p>Inscription face B : « Pulvis Absorbens », poudre anti-hémétique de magnésie²²⁰</p> <p><u>Etat de conservation</u> : mauvais, soulèvements instables importants sur faces A et B</p> <p><u>Pertes observées depuis 2011</u> : 50% env. sur face A</p>			 <p style="text-align: right; font-size: small;">LM-2831.33</p> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">2011</p>

Tableau 9 : LM-2831.33, informations et objet avant traitement

LM-2831.19 – verre consolidé en 2005 – Avant traitement			
			
<p><u>Information relative à l'objet</u></p> <p>Inscription face A : « Tart. Natronat », tartrate de sodium</p> <p>Inscription face B : « e. Poly Crest », ?</p> <p><u>Etat de conservation</u> : Mauvais. Consolidé en 2005. Friabilité de surface, soulèvements très importants sur face B.</p> <p><u>Perte observées depuis 2011</u> : 2% sur face A</p>			 <p style="text-align: right; font-size: small;">LM-2831.19</p> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">2011</p>

Tableau 10 : LM-2831.19, informations et objet avant traitement

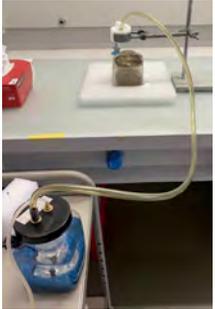
²²⁰ Jourdan, 1828, p. 2



Les différentes étapes de l'intervention sont détaillées aux pages 62 à 65. Elles ont été réalisées sous chapelle en raison des vapeurs de solvants utilisés pour la consolidation. Le port de gants propres est indispensable.

Récapitulatif : informations sur les interventions réalisées et paramètres appliqués	
Consolidation-refixage 1	<p>Cette étape consiste à réaliser les premières consolidations afin d'apporter un peu de cohésion à l'ensemble et de refixer uniquement les écailles instables, susceptibles de se détacher à tout moment.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pré-mouillage : application au pinceau de l'isopropanol à la surface 2. Nébulisation : Aquazol™200 à 1.5% (w/w) isopropanol, buse à embout large. Plusieurs passages. 3. Nébulisation + refixage en alternance : <ul style="list-style-type: none"> Phase 1. Nébulisation : Aquazol™200 à 1.5% (w/w) isopropanol, buse à embout large. Refixage : Aquazol™500, 10-15% (w/w) éthanol. ➔ 1 heure de séchage Phase 2. Nébulisation : Aquazol™200 à 1.5% (w/w) isopropanol, buse à embout conique. Refixage : Aquazol™500, 10-15% (w/w) éthanol. ➔ 1 jours de séchage
Nettoyage-refixage	<p>Le nettoyage est effectué sur les médaillons blancs des faces A car les face B sont beaucoup trop fragiles. Il est parfois complété d'un refixage, lorsque des écailles se détachent.</p> <ol style="list-style-type: none"> 4. Nettoyage : eau déminéralisée – éthanol (1 :2) <p>➔ 12 heures de séchage</p>
Consolidation-refixage 2	<p>Renforcer la cohésion après le nettoyage. Nébulisation + refixage en alternance :</p> <p>Nébulisation : Aquazol™200 à 1.5% (w/w) isopropanol, buse à embout conique. Refixage : Aquazol™500, 10-15% (w/w) éthanol.</p>
Nettoyage final	<p>Nettoyage ponctuel de l'excédent d'adhésif sur le verre et la CP : bâtonnet ouaté imbibé d'isopropanol, éventuellement d'eau déminéralisée-éthanol en cas de brillance accrue.</p>
Consolidation finale	<p>Garantir une bonne cohésion de l'ensemble, avec une force d'adhésion augmentée : Aquazol™500 à 1% (w/w) dans isopropanol.</p> <p>Un seul passage.</p>

Tableau 11 : information sur les interventions réalisées et paramètres appliqués

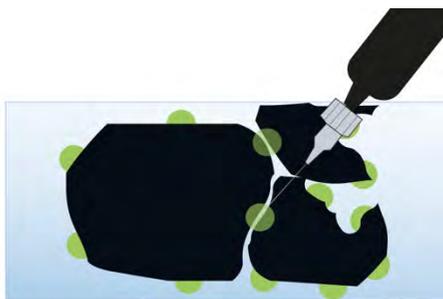
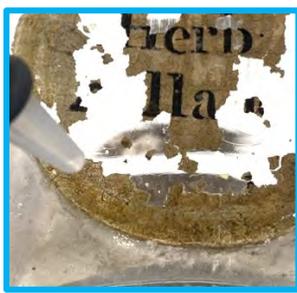
Explicatifs des interventions : remarques générales		LM-2831.33 Commentaire	LM-2831.19 Commentaire
Consolidation-refixage 1	<p><u>1. Pré-mouillage</u></p> <p>Cette mesure sert à augmenter la pénétration de l'adhésif dans la CP.</p> <p>Par la même occasion, elle permet de détendre légèrement la CP et d'aplanir certains soulèvements. L'aplanissement se fait au pinceau. La pression appliquée doit être très légère. En cas de résistance, il est recommandé de ne pas insister afin d'éviter les ruptures de cohésion.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <p><u>2. Nébulisation</u></p> <p>L'utilisation d'une buse à embout large garantit une diffusion optimale de l'adhésif, sans engendrer de flux d'air capable d'entraîner le déplacement d'écailles peu adhérentes. Il est nécessaire de commencer par les zones les plus fragiles, afin de fixer au plus vite ce qui est susceptible de se détacher. Comme cette étape est chronophage, il est conseillé de maintenir la buse à l'aide d'un statif.</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  →  →  </div>	<p>1. <u>Application d'isopropanol</u></p> <p>Mise en œuvre et aplanissement réussis, notamment pour la face B. La CP étant plus rigide sur la face A, plusieurs applications ont été nécessaires.</p> <p>2. <u>Nébulisation</u></p> <p>La nébulisation a débuté par les bordures particulièrement fragiles. Deux passages ont été nécessaires.</p>	<p>1. <u>Application mélange d'isopropanol et d'acétone (1 :1)</u></p> <p>Il n'a pas été possible d'aplanir la face B correctement, la CP reprenant sa forme après l'évaporation des solvants.</p> <p>2. <u>Nébulisation</u></p> <p>La nébulisation a débuté par le cartouche, car celui-ci était très pulvérulent et perdait continuellement des micro-écailles à chaque manipulation. Deux passages ont été nécessaires.</p>

3. Nébulisation + refixage *en alternance*

Phase 1 : en complément à la nébulisation, certaines écailles très mobiles nécessitent un apport plus important d'adhésif afin d'être fixées au plus vite. (a) Lorsque l'accessibilité le permet, la surface est localement nettoyée à l'aide d'un pinceau plat, afin de débarrasser le support de tout dépôt susceptible de réduire l'adhésion. (b) Puis, deux ou trois points de colle sont appliqués en bordure d'écaille à l'aide de la seringue microdosée. (c) Pour favoriser un bon contact avec la surface, une légère pression sur l'écaille peut être exercée à l'aide d'un pinceau en silicone. Le geste doit être très délicat afin de ne pas briser l'écaille et le travail doit être réalisé avec des lunettes loupes.



Phase 2 : la consolidation est poursuivie avec un autre *embout de forme conique*, une heure après que les zones les plus critiques ont été stabilisées. Le diamètre de la buse étant plus petit, l'apport d'adhésif est plus concentré et le flux d'air plus grand également. L'utilisation de cette buse permet d'augmenter l'efficacité et de réduire le temps de traitement. Quelques minutes après la consolidation d'une zone, un refixage plus conséquent de la CP peut également être effectué. Cette fois-ci, les points de colle sont multipliés et appliqués autour des écailles solitaires, des bordures, ainsi que dans les fissures. (c) Si nécessaire, une très légère pression peut être appliquée pour favoriser l'adhésion.



3. C+R

Les écailles étaient bombées, peu adhérentes et particulièrement fragiles. Lors de leur repositionnement avec le pinceau, certaines d'entre elles se sont brisées. Nous avons commencé par les zones les plus fragiles, les bordures, pour ensuite continuer vers le centre. Le repositionnement et le remplacement des écailles ont été particulièrement laborieux. Nous nous sommes aidées de la photo de 2011 pour trouver d'éventuelles correspondances. Nous avons d'abord appliqué l'écaille, l'avons fixée avec deux points de colle, consolidée, refixée, puis reconsolidée.

3. C+R

Bien que l'objet ait déjà bénéficié d'une consolidation en 2005, il a été nécessaire d'effectuer de nombreux passages de consolidation et de refixage sur la face A et B. La face B était particulièrement fragile en raison de la multitude de petits fragments de CP. A certains endroits, les écailles étaient amoncelées. Les différentes zones ont été réorganisées, les écailles replacées, afin de redonner une unité, garantir un contact avec le support et favoriser une meilleure adhésion. Les fragments étant rigides, peu adhérents, petits et très fragiles à la fois, cette étape a été

	<p>La nébulisation et le refixage se font ainsi en parallèle. Lors de cette étape, les écailles s'étant auparavant détachées, puis récoltées dans des petites enveloppes, peuvent être réintroduites sur le support si des correspondances sont trouvées. Attention, certaines enveloppes contiennent des écailles de plusieurs objets. Il est primordial de ne coller que celles qui correspondent. Enfin, après chaque refixage, un nettoyage ponctuel de l'excédent d'adhésif doit être réalisé avec un bâtonnet ouaté imbibé d'isopropanol.</p> <div data-bbox="338 456 792 802"> </div> <div data-bbox="808 456 1299 802"> </div>		<p>particulièrement difficile à mettre en œuvre.</p> <div data-bbox="1711 277 2002 512"> </div>
<p>Nettoyage-refixage</p>	<p>4. <u>Nettoyage</u></p> <p>Un temps de séchage d'un jour est nécessaire avant de procéder au nettoyage. Les zones les plus fragiles sont nettoyées au pinceau. Pour le reste des surfaces, le bâtonnet ouaté est privilégié car il ôte plus d'encrassement. Pour ne pas accumuler la saleté et la répandre sur la surface, le pinceau doit être souvent nettoyé et le coton changé. Pour réduire l'apport d'eau, le pinceau ou le coton doivent être épongés avant d'être appliqués sur la surface. Le nettoyage est une étape particulièrement laborieuse. Parfois, certaines écailles peuvent se décoller, il est alors nécessaire de les refixer. Après plusieurs tests, nous avons finalement réduit le nettoyage à la surface A, moins fragile, moins soluble et montrant le plus de résultats satisfaisants.</p>	<p>4. <u>Nettoyage</u></p> <p>L'encrassement étant relativement bien ancré à la surface, il a fallu procéder à plusieurs reprises, avec des mouvements circulaires, au nettoyage avec un bâtonnet ouaté.</p>	<p>4. <u>Nettoyage</u></p> <p>La surface étant particulièrement fragile et fine, le niveau de nettoyage a été adapté. Il a presque essentiellement été réalisé au pinceau.</p>

		<p>Finalement, seule la face A a été nettoyée. Comme le montre la photo ci-contre, certaines écailles ayant été trouvées en cours de nettoyage (lettre e, d et début du B), nous les avons fixées, consolidées, puis nettoyées.</p>	<p>Finalement, seule la face A a été nettoyée. Nous nous sommes concentrées sur le médaillon blanc, car le cartouche était particulièrement fragile. La CP étant très fine, le nettoyage s'est relevée être particulièrement délicat.</p>
C+R 2	<p>5. <u>Nébulisation et refixage</u> Après le nettoyage, la nébulisation de l'ensemble et le refixage sont réitérés afin de garantir une bonne accroche générale des écailles.</p>	-	-
Nettoyage final	<p>6. <u>Nettoyage final</u> Le nettoyage des débordements d'adhésif peut débuter en même temps que l'étape de la nébulisation et de refixage. Nous recommandons l'utilisation d'un bâtonnet ouaté, légèrement humidifié d'isopropanol. Pour enlever certaines brillances persistantes, l'utilisation d'eau déminéralisée-éthanol (1 :2) est préconisée.</p>	<p>Les brillances laissées par les points d'adhésif étaient plus visibles sur la face B. L'utilisation du bâtonnet ouaté a permis de solutionner ce problème.</p>	<p>Même commentaire que pour LM2831.33.</p>
Consolidation	<p>7. <u>Consolidation</u> Pour terminer la restauration, une dernière consolidation à l'aide de la nébulisation doit être effectuée. L'utilisation d'un adhésif au poids moléculaire plus élevé augmente la force de cohésion de l'ensemble.</p>	-	-

Tableau 12 : explicatifs des interventions de restauration

4.3. Bilan de l'intervention

Dans l'ensemble, les interventions de conservation-restauration réalisées sur les deux objets représentatifs de la collection sont satisfaisantes. La CP a gagné en cohésion, en stabilité et en adhérence sur le support. Les objets sont désormais manipulables et les risques relatifs aux pertes de matière ont été réduits de manière significative, dans l'immédiat et à l'avenir. Grâce au nettoyage et au remplacement de certaines écailles correspondantes, l'impact visuel des altérations a pu être diminué et la compréhension des inscriptions améliorée.

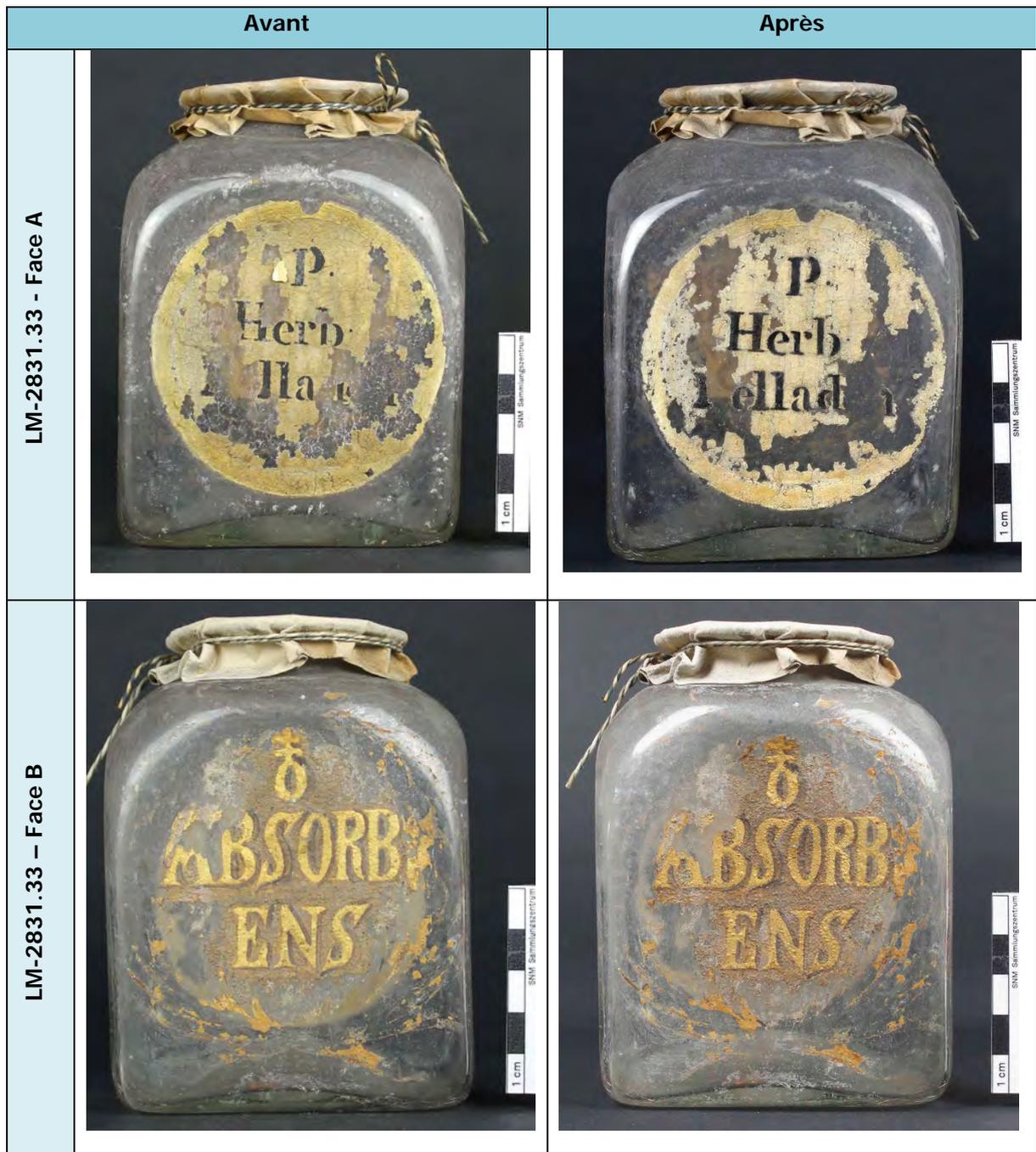


Fig. 63 : photographie avant-après restauration de LM-2831.33



Fig. 64 : photographie avant-après restauration LM-2831.33, en lumière rasante



Fig. 65 : photographie avant-après restauration LM-2831.19

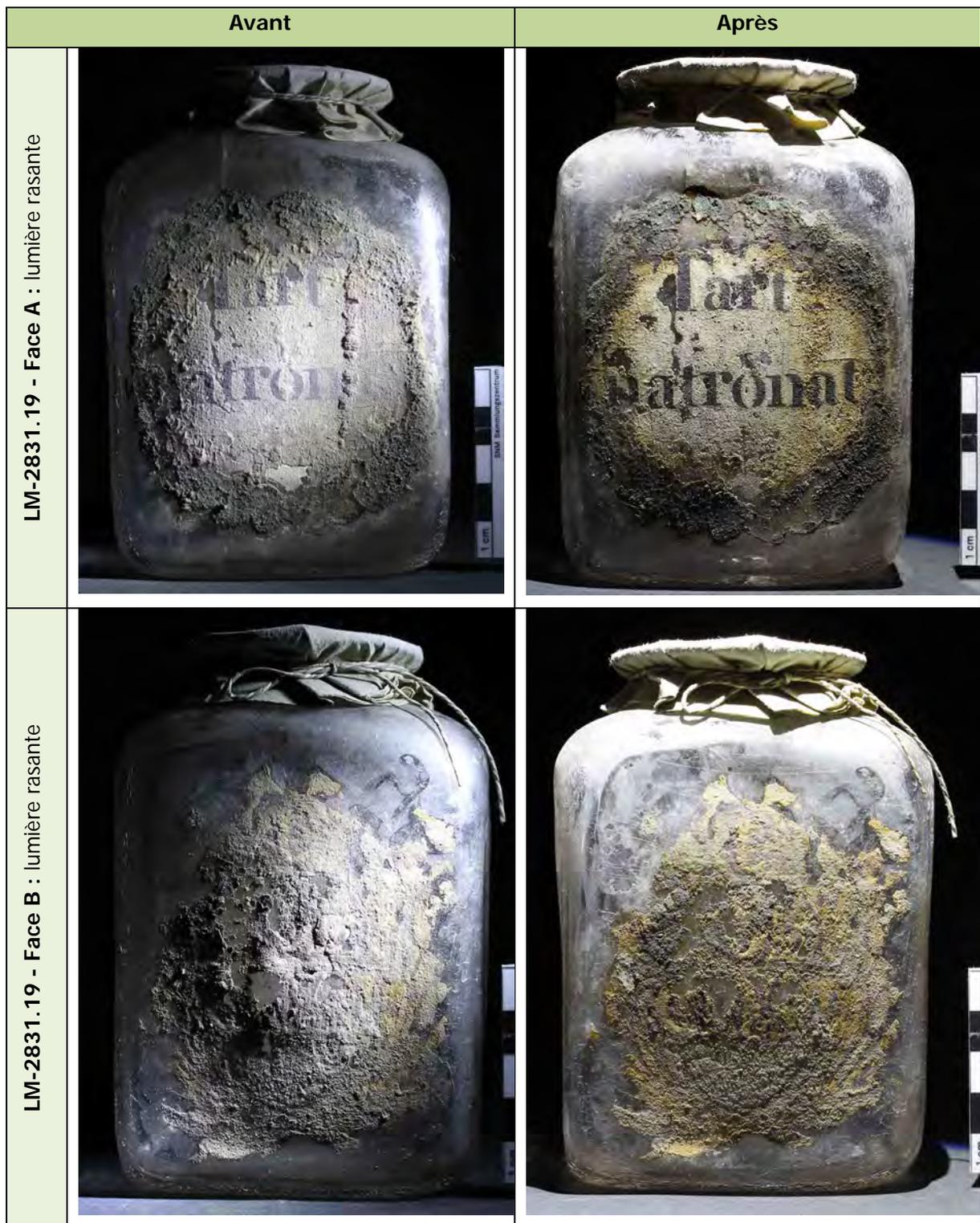


Fig. 66 : photographie avant-après restauration LM-2831.19, lumière rasante



Fig. 67 : objet en cours d'intervention de refixage

L'intervention s'est révélée très exigeante et technique. Le niveau de concentration requis a nécessité des temps de pause. Les défauts d'adhérence et la fragilité de la CP étaient tels que la moindre manipulation ou pression était susceptible de la briser et de la décoller de son support. Un contrôle des gestes a de fait été indispensable, bien que parfois insuffisant. Inévitablement, certaines écailles se sont endommagées. Puis, lors du nettoyage, de petits décollements de CP dans les zones très fines ont été observés. Dans ces zones, un temps de consolidation et de séchage plus

long aurait probablement pu être salutaire. Toutefois, compte tenu des bénéfices obtenus, la prise de risque a été jugée acceptable pour l'ensemble des interventions réalisées. La conservation-restauration de ces deux objets est une première étape dans la sauvegarde de la collection. Sur la base de la méthodologie développée, un projet de restauration pour les 38 objets restant pourrait voir le jour.

5. Futur traitement de la collection

5.1. Ordre de priorité de traitement

Les flacons n'étant pas tous dans le même état de conservation, trois catégories ont été définies pour prioriser l'ordre des traitements de la CP²²¹.

	Objets concernés
Catégorie 1 : Très urgent, à traiter au plus vite	17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 29, 37, 38, 39, 42, 43
Catégorie 2 : Moyennement urgent, à traiter dans les 2 ans	15, 28, 31, 32, 34, 36, 44
Catégorie 3 : À traiter dans les 2 à 5 ans.	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 27

Tableau 13 : ordre de priorité de traitement par catégorie et niveau d'urgence

²²¹ Les objets de la catégorie 1 sont essentiellement des objets ayant perdus des écailles depuis le début de l'étude, ainsi que ceux qui présentent des soulèvements moyens à importants de la CP sur au moins une des deux faces.

5.2. Temps de travail estimé pour la restauration de la CP

Grâce à la restauration des deux objets représentatifs, un temps de travail pour le reste de la collection est estimé. Ces deux premiers tableaux donnent une idée du temps que peut représenter le traitement de la couche picturale (CP) d'un seul objet.

Type I : LM-2831.19 <i>Objet représentatif de :</i>		Temps de traitement	Temps de séchage	Temps total
<ul style="list-style-type: none"> - Objets consolidés - Peu d'écailles à replacer - CP fine et moyennement instable 				
Consolidation + refixage	1.1 Pré-mouillage	0h	0h	0h
	1.2 Nébulisation 2x	3h	0h	3h
	1.3 Consolidation et refixage 1	0h30	1	1h30
	1.4 Consolidation et refixage 2	3h30	~ 24h	27h30
2. Nettoyage + refixage		2h30	~ 12h	14h30
3. Consolidation + refixage		1h30	1h	2h30
4. Nettoyage final		0h30	0h	0h30
5. Consolidation finale		2	0h	2h
Total		13h30	38h	51h30

Tableau 14 : Temps estimé pour le traitement d'un seul objet type I

Type II : LM-2831.33 <i>Objet représentatif de :</i>		Temps de traitement	Temps de séchage	Temps total
<ul style="list-style-type: none"> - Objets non consolidés - Beaucoup d'écailles à replacer - CP très instable 				
Consolidation + refixage	1.1 Pré-mouillage	0h	0h	0h
	1.2 Nébulisation 2x	3h	0h	3h
	1.3 Consolidation et refixage 1	0h30	1	1h30
	1.4 Consolidation et refixage 2	6h	~ 24h	30h30
2. Nettoyage + refixage		4h	~ 12h	16h
3. Consolidation + refixage		1h30	1h	2h30
4. Nettoyage final		0h30	0h	0h30
5. Consolidation finale		2	0h	2h
Total		17h30	38h	55h30

Tableau 15 : temps estimé pour le traitement d'un seul objet pour type II

Les objets appartenant à la catégorie 1 sont associés au traitement de type II car ils ont la caractéristique d'avoir beaucoup d'écailles désolidarisées. Les objets appartenant à la catégorie 2 et 3 sont plutôt associés au traitement de type I car ils n'ont pas ou peu d'écailles s'étant désolidarisées.

Lors de notre intervention, nous avons vu que ce critère était le plus déterminant dans les heures de travail réalisées.

Pour optimiser le temps, les interventions peuvent être réalisées sur trois objets en parallèle, en exploitant le temps de séchage ou de nébulisation d'un objet pour réaliser des interventions sur les autres. Ainsi, afin d'obtenir une estimation de temps plus réaliste, nous avons simulé 2 semaines de traitements pour le type I et II et ainsi obtenu une moyenne d'objets traités par heure. Dans le nombre d'heures mentionné ci-dessous, 30 min sont comptées par jour pour la préparation et le nettoyage du matériel²²².

Type I : estimation de temps de travail adapté		
Estimation de temps	1 objet	9h30 heures
	22 objets	209 heures
<i>Avec marge d'erreur (15%)</i>		240 heures
Nombre de jours de travail de 8h20		29 jours
Nombre de semaines de travail (si 100%)		~ 6 semaines (1.5 mois)

Tableau 16 : estimation de temps de traitement optimisé pour les objets de type I

Type II : estimation de temps de travail adapté		
Estimation de temps	1 objet	16 heures
	15 objets	240 heures
<i>Avec marge d'erreur (15%)</i>		276 heures
Nombre de jours de travail de 8h20		34 jours
Nombre de semaines de travail (si 100%)		~ 7 semaines (2 mois)

Tableau 17 : estimation de temps de traitement optimisé pour les objets de type II

Au total, un temps de **3.5 mois** est ainsi compté pour la restauration de l'ensemble de la collection.

6. Conservation préventive

En tenant compte de la fragilité et de l'état d'altération avancé de la collection, nous préconisons le maintien d'un environnement de stockage et d'exposition stable, permettant de garantir une bonne conservation de la CP et de ralentir la dégradation du verre instable²²³. Pour ce qui est de l'HR, la détermination d'un climat approprié dépend en grande partie de l'évaluation des risques : le stockage du verre dans un environnement sec entraîne la propagation du réseau de microfissures, tandis qu'un environnement humide favorise l'altération de la structure du verre²²⁴. Selon Verhaar, une HR de l'ordre

²²² Dans un cadre professionnel, il conviendrait d'ajouter le temps de manipulation, de déplacement, de gestion du projet, de documentation photographique et de rédaction du rapport, non inclus dans cette estimation.

²²³ Kunicki-Goldfinger, 2008, p. 54

²²⁴ Verhaar, 2018, p. 188

de 45-50% est préconisée²²⁵. Par rapport à ces recommandations, les valeurs mesurées dans les réserves sont parfois légèrement plus hautes (55-60%) en été²²⁶. Afin de connaître plus précisément les conditions de conservation et d'évaluer l'étanchéité de l'armoire où sont conservés les objets, un thermo-hygromètre a récemment été mis en place. En fonction des mesures relevées dans 6 mois, du gel de silice* sera placé si nécessaire pour tamponner et maintenir le taux d'HR à +/- 50%.

En ce qui concerne les polluants, les installations existantes pour réduire leur quantité au sein des dépôts du SNM sont suffisantes et ne nécessitent pas de mesures supplémentaires. Dans le cadre de cette étude, des tests supplémentaires ont été réalisés pour évaluer si les couvercles en papier émettaient des polluants. Les résultats se sont révélés négatifs²²⁷. En revanche et comme relevé dans le diagnostic et pronostic, leur présence est défavorable à la conservation des objets : ils sont hygroscopiques et favorisent un microclimat à l'intérieur des verres. Lorsque les objets sont dans les dépôts, nous proposons donc d'enlever les couvercles et de les conserver parallèlement aux flacons, dans des enveloppes numérotées et placées dans une boîte. Pour réduire les risques de déformation, une contreforme sera prévue pour chacun d'entre eux. Enfin, dans l'optique de réduire l'influence néfaste potentielle des composés déjà présents à la surface du verre instable, il est recommandé de nettoyer le verre régulièrement²²⁸.



Fig. 68 : exemple de support pouvant être utilisé pour la prévention des écailles désolidarisées

Les nombreuses pertes d'écailles de la CP observées durant ces dernières années nécessitent la mise en place d'un support capable de récolter les fragments s'étant désolidarisés. Lors de l'intervention de restauration, nous avons vu qu'il était possible de repositionner certaines d'entre elles. Afin de recueillir et attribuer ces fragments à leurs objets respectifs, nous recommandons la mise en place de supports pour chaque objet. Ces supports doivent être constitués de matériaux stables et être légèrement plus larges que les flacons.

²²⁵ Verhaar, 2018, p. 189

²²⁶ Pour les conditions de conservation actuelles, voir partie I, chapitre 4.2, Histoire et conditions de conservation de la collection, p. 24-25

²²⁷ Voir annexe 8, Test de polluants sur coupons métalliques, p. 157

²²⁸ Verhaar, 2018, p. 189. Le nettoyage du verre fait actuellement l'objet d'une étude par l'institution. En fonction de ce que l'institution estime être le plus approprié, les objets pourront être nettoyés selon les modalités de nettoyages choisies.

Actuellement, il est déconseillé de manipuler les objets. Néanmoins, pour ceux ayant bénéficié d'une stabilisation de la CP, il convient de les tenir à deux mains et d'utiliser des gants en nitrile.



Fig. 69 : précautions de manipulation. Maintenir l'objet par dessous et sur les côtés



Fig. 70 : précautions de manipulation. Placer les mains de façon à ne pas toucher l'inscription

Afin de suivre l'évolution de l'état de conservation des objets, un contrôle est recommandé tous les trois ans. Selon l'évolution observée, la fréquence des contrôles pourra être adaptée. Pour faciliter le suivi, une fiche regroupant la photo de chaque objet sera placée à l'extérieur de l'armoire de conservation et permettra un comparatif visuel.

Discussion

Ce travail avait pour principaux objectifs de documenter la collection, de développer une méthodologie adaptée à la conservation-restauration des inscriptions peintes et de formuler des recommandations d'entreposage.

L'étude historique et technologique a mis en évidence certaines caractéristiques de cette collection et les valeurs culturelles auxquelles elle est associée. Ce contexte a notamment montré l'importance des inscriptions peintes, en tant que partie essentielle de la valeur matérielle et immatérielle de l'objet, liée à son statut et à sa fonction.

Les analyses IRTF et FRX réalisées pour l'étude technologique et l'examen diagnostique ont souligné la difficulté d'identifier les matériaux constitutifs des flacons, tout comme leurs produits d'altérations, ce qui a mené à de nombreuses hypothèses dans l'interprétations des résultats obtenus. Par ailleurs, l'état de dégradation des objets et les contraintes temporelles imposées pour cette étude ont restreint la possibilité d'entreprendre des analyses plus exhaustives sur l'ensemble du corpus d'objets ou sur un groupe représentatif. Concernant la couche picturale, par exemple, les objets susceptibles d'analyse étaient peu nombreux. Ils devaient présenter une couche picturale plus ou moins stable, pas trop lacunaire et posséder suffisamment de matière à analyser, tout en faisant partie de la typologie souhaitée. Le choix des méthodes et le nombre d'analyses ont également été pondérés par la disponibilité des professionnels ayant collaboré à ce travail.

Dans l'ensemble, un temps supplémentaire aurait vraisemblablement permis d'approfondir les recherches et d'explorer d'autres techniques d'analyses. L'intégration de la spectroscopie Raman aurait pu potentiellement apporter de nouveaux éléments de réponses aux questions en suspens et préciser les résultats obtenus. Enfin, l'extension de l'étude sur d'autres verres pharmaceutiques aurait pu apporter un point de comparaison, permettant éventuellement de mieux comprendre certains aspects de la technologie ou de la dégradation de la collection étudiée.

Malgré la complexité des altérations relevées et les hypothèses formulées, l'étude sur l'état de conservation des objets a aidé à déterminer les enjeux et les risques encourus pour la conservation des inscriptions peintes durant ces prochaines années. La méthodologie développée pour leur sauvegarde s'est appuyée à la fois sur les conclusions relatives aux défaillances de l'intervention de 2005, sur la littérature consultée, ainsi que sur les tests réalisés. La solution innovante qu'elle propose mériterait d'être évaluée à l'avenir, afin de confirmer son efficacité. La problématique de conservation des inscriptions peintes sur support très altéré étant complexe et très peu documentée, un potentiel ajustement des paramètres ou le développement d'autres pistes de traitements n'est en effet pas à exclure. L'urgence de la situation empêche néanmoins d'avoir le temps nécessaire à de telles

observations et justifie les recommandations relatives au traitement des objets dans les cinq prochaines années.

La restauration de deux objets à partir du concept développé s'est révélée laborieuse, mais très bénéfique. Cela a permis de gagner en stabilité tout en rétablissant partiellement les valeurs historique et esthétique. Cependant, au vu du grand nombre de lacunes subsistantes, la question de la retouche se pose. Bien que le comblement des lacunes rétablirait davantage les valeurs culturelles et garantirait une meilleure lisibilité des inscriptions, plusieurs arguments étayent notre opposition à cette approche. Premièrement, la CP repose sur un support instable, susceptible d'évoluer avec le temps. La mise en œuvre nécessaire à la retouche risque d'être contraire à la méthodologie proposée, car elle pourrait impliquer la formation de films qui seraient imperméables aux sels. De plus, les substances utilisées pour la retouche seraient susceptibles de causer des dégradations supplémentaires, augmentant ainsi la complexité de l'objet et de ses produits d'altération. En somme, le comblement et la retouche représentent un état figé sur un objet en constante évolution, ce qui constitue une intervention risquée et déontologiquement discutable. Néanmoins, la discussion n'est pas close. Selon la durabilité de la restauration effectuée au cours des prochaines années, il pourrait être envisageable d'appliquer ces pratiques à un certain nombre d'objets privilégiés, par exemple dans le cadre d'une exposition. Dans cette perspective, il serait intéressant de mener une étude afin de proposer des solutions tenant compte des contraintes énoncées, tout en trouvant un bon compromis esthétique qui respecte l'intégrité de l'objet.

En ce qui concerne le nettoyage des inscriptions peintes, nous pensons que l'encrassement présent sur les verres n'est pas représentatif de l'usage de l'objet et qu'il n'a pas de valeur en soi. Le seul élément qui aurait potentiellement pu avoir un intérêt de ce type est la substance autrefois conservée à l'intérieur. Or, cette dernière n'est malheureusement plus présente aujourd'hui. Étant donné l'état d'altération avancé des objets, nous sommes d'avis que le nettoyage des inscriptions peintes ou de la surface extérieure du verre apporte plus de gains que de pertes. Ces interventions favorisent la conservation de l'objet et restituent une partie de sa valeur esthétique.

Conclusion

Ce travail de diplôme nous a permis d'aborder la question de l'étude et de la conservation des verres pharmaceutiques peints à froid et fortement altérés, à travers l'exemple de la collection LM-2831 conservée au SNM.

La documentation réalisée pour la première partie de ce travail a participé à améliorer la compréhension des spécificités matérielles et technologiques des objets, mais également à retracer leur histoire, contextualiser leur période de fabrication et établir des liens avec les collections du musée historique de

Soleure. L'examen diagnostique de la deuxième partie a mis en évidence l'évolution des altérations durant ces dernières années, l'enjeu de leur conservation, ainsi que l'importance de mieux définir les besoins futurs en termes de conservation-restauration.

La méthodologie développée en troisième partie constitue une proposition de solution concrète pour la restauration des inscriptions peintes sur verre très altéré, alors qu'aucune étude spécifique à ce domaine n'a pu être identifiée jusqu'à présent. La mise en application de ce concept sur deux objets représentatifs de la collection, LM-2831.19 et 33, a été effectuée avec succès. Les inscriptions peintes ont été stabilisées de sorte que les risques relatifs aux pertes de matière ont été réduits de manière significative, dans l'immédiat et pour l'avenir. Désormais, les objets restaurés sont à nouveau manipulables.

Dans l'ensemble, ce travail a suscité une prise de conscience quant à l'état de conservation de la collection. Il a également souligné l'importance de la conservation préventive dans la préservation à long terme de la collection, tout en mettant ses limites en évidence. En effet, sans interventions de restauration, l'altération des objets atteindra forcément un point de non-retour, comprenant une perte conséquente des matériaux constitutifs des inscriptions peintes et des valeurs culturelles qui leur sont associées. Sur la base de la méthodologie développée, un projet de restauration pourrait être envisagé, offrant ainsi une opportunité de mettre en valeur la collection. Dans cette optique, certains objets seraient potentiellement en mesure d'être à nouveau exposés, dans des conditions climatiques adaptées, ce qui leur restituerait ainsi une partie de leur fonction première : être admirés par le public.

Liste de références bibliographiques

Abd-Allah, 2009:

Abd-Allah, Ramadan. « Solarization behaviour of manganese-containing glass: an experimental and analytical study ». In *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 9, n° 1, 2009, p. 37-53.

Alloteau et al., 2020 [En ligne]:

Alloteau Fanny, Majérus Odile, Valbi Valentina, Biron Isabelle. « Evidence for different behaviors of atmospheric glass alteration as a function of glass composition ». In *npj Materials Degradation* [En ligne]. vol. 4, n° 36, 2020 [Consulté le 6.07.2023]: <https://doi.org/10.1038/s41529-020-00138-1>.

Angst (dir.), 1898 :

Angst, H. (dir.). « Jahresbericht 1897 ». In *Schweizerisches Landesmuseum in Zürich*, n° 6, 1898.

Anthonioz (dir.), 2017 :

Anthonioz, Stanislas (dir.). *Verre émaillé en Suisse. Collection du musée Ariana à Genève. Emailliertes Glas aus der Schweiz, 18.-19. Jahrhundert: die Sammlung des Musée Ariana, Genf.* Ariana, Musée Suisse de la céramique et du Verre, Genève, 2017.

Appelbaum, 2007:

Appelbaum, Barbara. *Conservation treatment methodology.* Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2007.

Arslanoglu, 2003:

Arslanoglu, Julie. « Evaluation of the use of Aquazol as an adhesive in Paintings conservation ». In *WAAC*, vol. 25, n° 2, 2003, p. 12-18.

Arslanoglu et Tallent, 2003 :

Arslanoglu, Julie, et Carolyn Tallent. « Evaluation of the use of Aquazol as an adhesive in Paintings conservation ». In *WAAC*, vol. 23, n° 2, 2003, p. 10-15.

Assel, 2015 :

Assel, Edda Hella Susanna Maria. *Im Auge des Betrachters. Konservierung und Restaurierung der Aussenfläche eines Süswarenautomaten auf Basis wahrnehmungstheoretischer Erkenntnisse.* Travail de diplôme Master en conservation-restauration des biens culturels, Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin, Berlin, 2015.

Banik et Brückle, 2018:

Banik Gerhard et Brückle Irene. *Paper and Water.* Siegl, 2018.

Bayle et al., 2015:

Bayle, M., et al. « On the study of oil paint adhesion on optically transparent glass: conservation of reverse paintings on glass ». In *Applied surface science*, vol. 357, 2015.

Bellanger, 1988 :

Bellanger, Jacqueline. *Verre d'usage et de prestige. France 1500-1800*. Les éditions de l'amateur, Paris, 1988.

Bigler, 2011 :

Bigler, Julia. *Degradation an Hinterglasmalerei. Vergleichende materialtechnische Untersuchungen und Klassifizierung der Schadensbilder an Hinterglasgemälden des 18. Jahrhunderts*. Hochschule der Künste Bern, Berne, 2011.

Biron, 2007 :

Biron, Isabelle. « Le matériau verre et les objets du patrimoine. Origine et manifestation des problèmes rencontrés. » In *Conservation, restauration du verre : actualité des problématiques muséales. Acte du colloque Atelier-musée du verre, Trélon, 28 septembre 2007*, Écomusée de l'Avesnois, Trélon, 2007, p. 13-23.

Blewett, 2005 :

Blewett, Morwenna. « Consolidation issues and treatment strategies for delaminating layers on reverse glass painting: a literature review and case study ». In *The picture restorer*, n° 28, 2005, p. 5-11.

Bournet-Becdelièvre, 1983 :

Bournet-Becdelièvre, Natalie. *Approche théorique du refixage*. Travail de diplôme Master en conservation-restauration spécialité peinture, Institut national du patrimoine, Paris, 1983.

Bühler, 2009 :

Bühler, Gwendolyn. *Dokumentation. Hinterglasgemälde: der unangenehme Winter SLM 7767.6*. Rapport d'intervention du Centre des collections du musée national. Affoltern am Albis, 2009, non publié.

Conradi, 1973 :

Conradi, Helmut Peter. *Apothekengläser im Wandel der Zeit*. Würzburg, 1973.

Coppieters-Mols, 1999 :

Coppieters-Mols, Jessica. « Les peintures sous verre : proposition de matériaux et techniques de restauration ». In *Paintings I: conservation and restoration of paintings. ICOM Committee for Conservation 12th Triennial Meeting, Lyon 29 août - 3 septembre 1999*, vol. 1, 1999, Lyon p. 282-87.

Cummings, 2002 :

Cummings, Keith. *A history of glassforming*. A&C Black, Londres, 2002.

David, 2009 :

David, Jessica. « Case study: the treatment of six reverse paintings on glass from William Nicholson's Loggia with Figure and Architectural Fragment ». In *Journal of the Institute of Conservation*, vol. 32, n° 2, 2009, p. 219-32.

Davison, 2006 :

Davison, Sandra. *Conservation and restoration of glass*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006.

Dimbleby, 1953 :

Dimbleby, Violet. « Glass for pharmaceutical purposes ». In *Journal of pharmacy and pharmacology*, vol. 5, n° 1, 1953.

Down, 2015 :

Down, Jane. *Compendium des adhésifs pour la conservation*. Institut Canadien de Conservation, Ottawa, 2015.

Dupire, 2017 [En ligne] :

Dupire, Juliette Robin. « Etude et restauration d'un relief en plâtre pour un des pilastres de la Porte de l'Enfer d'Auguste Rodin, musée Rodin ». In *CeROArt* [En ligne]. 2017 [Consulté le 14.04.2023]: <https://doi.org/10.4000/ceroart.5322>

Eastaugh et al., 2008 :

Eastaugh Nicholas, Walsh Valentine, Chaplin Tracey, Siddall Ruth, *Pigment Compendium. A dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2008.

Ebert et al., 2012 :

Ebert Bettina, Singer Brian, Grimaldi Nicky. « Aquazol as a consolidant for matte paint on Vietnamese paintings ». In *Journal of the Institute of Conservation*, vol. 35, n° 1, 2012, p. 62-76.

Eggert, 2022 :

Eggert, Gerhard. « When does glass get wet? A revised table of deliquescence relative humidities of relevant salts ». In *Recent advances in Glass and Ceramics Conservation. 6th Interim Meeting of the ICOM-CC Glass and Ceramics Working group, Lisbon, 9-11 novembre 2022*, International Council of Museums Committee for Conservation (ICOM-CC), 2022, p. 285-86.

Feller (éd.), 2012 :

Feller, Robert L. (éd.). *Artists' pigments : a handbook of their history and characteristics. Volume 1*. National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications, Londres, 2012.

FitzHugh (éd.), 2012 :

FitzHugh, Elisabeth West (éd.). *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. Volume 3*. National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications, Londres, 2012.

Fowler et al., 2020 :

Fowler David, Brimblecombe Peter, Burrows John, Heal Mathew R. « A chronology of global air quality ». In *Philosophical transactions of the Royal Society A. Mathematical, physical and engineering sciences*, vol. 378, n° 2183, 2020.

Genton, 2014 :

Genton, Margaux. *Problème d'adhésion d'une couche picturale sur panneau. Traitement d'un cas extrême: les volets d'un retable*. Travail de diplôme Master en conservation-restoration, peintures et sculptures, Hochschule der Künste Bern, Berne, 2014, *non publié*.

Guidera et al., 2022 :

Guidera Stephanie, Beckett Fiona, Hamilton Emily. « Investigation into Consolidants for Reverse Glass Paintings ». *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation. 6th Interim Meeting of the ICOM-CC Glass and Ceramics Working Group, 9-11 novembre 2022*, International Council of Museums Committee for Conservation (ICOM-CC), 2022, p. 119-29.

Hansen et Lowinger, 1990 :

Hansen Eric F. et Rosa Lowinger. « Investigations into techniques for the consolidation of High Pigment Colume Concentration Paint at the Getty Conservation Institute ». In *WAAC*, vol. 12, n° 3, 1990, p. 13-16.

Herm, 2020 :

Herm, Christoph. « Emerald Green versus Scheele's Green: evidence and occurrence ». In *Acta Artis Academica 2020*, Academy of Fine Arts in Prague, 2020, p. 189-202.

Hermann et al., 2021 :

Hermann Claudia, Zürcher Christine, Keller Peter, Hirter-Trüb Ursula. *L'ancien hôpital de Soleure et sa pharmacie*. Société d'histoire de l'art en Suisse SHAS, Soleure, 2021.

Hess et Husband, 1997 :

Hess Catherine et Timothy Husband. *European Glass in the J. Paul Getty Museum*. The J. Paul Getty Museum, Los Angeles, 1997.

Horie, 2010 :

Horie, Velson. *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Second Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2010.

Huwer, 2008 :

Huwer, Elisabeth. *Das Deutsche Apotheken-Museum, Schätze aus zwei Jahrtausenden Kultur- und Pharmaziegeschichte*. Schnell und Steiner, Regensburg, 2008.

Jablonski, 2000 :

Jablonski, Elisabeth. « The conservation of Reverse Paintings on Glass: a General Overview ». In *The picture restorer*, n° 17, 2000, p. 5-8.

Joan, 2016 :

Joan, Lydie. « Le verre dans la sphère médicale, une utilisation plurielle de l'antiquité au Moyen Âge ». In *Archéopages*, n° 43, 2016, p. 44-51.

Joseph et Brambilla, 2023 :

Joseph Edith et Laura Brambilla. *Description de la technique d'analyse IRTF*. Rapport d'analyses, UR-Arc Conservation-restoration, Neuchâtel, 2023, *non publié*.

Joulin, 2020 :

Joulin, Elena. *Le Musée des Graffiti: Etude et conservation-restauration d'une bâche en poly(chlorure de vinyle) graffée réalisée par Yona Friedman (2008, Centre national des arts plastiques, Paris). Recherche d'un adhésif de conservation en vue du refixage d'une couche picturale fine sur un support plastique impropre au collage.* Travail de diplôme Master en conservation-restauration spécialité peinture, Institut national du patrimoine, Paris, 2020.

Jourdan, 1828 :

Jourdan, A. J. L. *Pharmacopée universelle.* Librairie de l'Académie royale de Médecine, Paris, 1828.

Kennedy et al., 2018 :

Kennedy Craig J., Addyman, Tom, Murdoch Robin K., Young Maureen E. « 18th- and 19th-Century Scottish Laboratory Glass ». In *Journal of Glass Studies*, vol. 60, 2018, p. 253-268.

Konservierungsprotokoll n°302497, 2005 :

Konservierungsprotokoll n°302497, rapport d'intervention. CS Orion Zwischendepot du Musée national, Zurich, 2005.

Koob, 2006 :

Koob, Stephen. *Conservation and care of glass objects.* Archetype Publications, Londres, 2006.

Kunicki-Goldfinger, 2008 :

Kunicki-Goldfinger, Jerzy J. « Unstable historic glass: symptoms, causes, mechanisms and conservation ». In *Studies in conservation*, vol. 53, 2008, p. 47-60.

Kunicki-Goldfinger, 2002 :

Kunicki-Goldfinger, Jerzy J., et J. Kierzek. « Ultraviolet blue fluorescence of the 18th century Central European glass: an auxiliary indicator for curators and conservators ». In *Glass Technology*, vol. 43C, 2002, p. 111-13.

Küpfer, 2001 :

Küpfer, Laure-Anne. *La consolidation des peintures mates, à texture poreuse et surface pulvérulente. Comparaison des différentes méthodes de traitement. Application aux objets ethnographiques.* Travail de diplôme Master en conservation-restauration des objets archéologiques et ethnographiques, Haute Ecole Arc, Neuchâtel, 2001.

La Nasa et al., 2017 :

La Nasa J., Di Marco F., Bernazzani L., Duce C., Sepi A. « Aquazol as a binder for retouching paints. An evaluation through analytical pyrolysis and thermal analysis ». In *Polymer degradation and stability*, vol. 144, 2017, p. 508-519.

Larousse [En ligne] :

Larousse [En ligne]. 2023 [Consulté le 6.07.2023] : <https://www.larousse.fr>

Leclerq, 2019 :

Leclerq, Flore. Les gestes des métiers d'art verriers. Fiche d'inventaire du patrimoine culturel immatériel n°2019_67717_INV_PCI_FRANCE_00428, France, 2019.

Masschelein-Kleiner, 1994 :

Masschelein-Kleiner L. *Les solvants*. Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles, 1994.

Mez, 1975 :

Mez Lydia. *Womit der Apotheker einst hantierte - dokumentiert an Sammlungsstücken aus dem Schweizerischen Pharmaziehistorischen Museum Basel*. Gute Schriften, Bâle, 1975.

Michalski, 2021 [En ligne] :

Michalski, Stefan. « Agent de détérioration : humidité relative inadéquate ». In *Gouvernement du Canada* [En ligne]. 2021 [Consulté le 14.04.2023]: <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/agents-deterioration/humidite.html>.

Michalski et Dignard, 1997 :

Michalski, Stefan, et Carole Dignard. « Ultrasonic misting. Part 1, experiments on appearance change and improvement in bonding ». *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 36, 1997, p. 109-26.

Mottais, 2010 :

Mottais, Caroline. *Rendre à Cesar ce qui appartient à Vespasien. Protocole d'intervention pour le retrait conservatoire d'un repeint sur faïence*. Travail de diplôme Master en conservation-restauration des biens culturels, Paris I Panthéon-Sorbonne, Paris, 2010, *non publié*.

Muros, 2012:

Muros, Vanessa. « Investigation into the use of Aquazol as an adhesive on archaeological sites ». In *WAAC*, vol. 34, n° 1, 2012, p. 9-11.

Neuner, 2003 :

Neuner, Monika. *La peinture sous verre : sa nature, sa technologie et ses problématiques de conservation-restauration. Etude et traitement de Saint Sepulcre, anonyme, XIXe siècle, musée des arts et traditions populaire, Paris, et de The Frame, Frida Kahlo, 1938, musée national d'art moderne, Paris. Recherche technico-scientifique sur les fixatifs à base de cire*. Travail de diplôme Master en conservation-restauration spécialité peinture, Institut national du patrimoine, Paris, 2003.

Newton et Logan, 2007 [En ligne] :

Newton Charlotte et Judy Logan. « Le soin de la céramique et du verre - Notes de l'Institut canadien de conservation (ICC) 5/1 ». In *Gouvernement du Canada* [En ligne]. 2007 [Consulté le 29.06.2023]: <https://www.canada.ca/fr/institut-conservation/services/publications-conservation-preservation/notes-institut-canadien-conservation/soin-ceramique-verre.html>

Nicolaus, 1999 :

Nicolaus, Knut. *Manuel de restauration des tableaux*. Traduit de l'allemand. Könemann, Cologne, 1999.

Palmade-Le Dantec et Picot, 2010 [En ligne] :

Palmade-Le Dantec, Nathalie, et André Picot. « La prévention du risque : le remplacement des solvants les plus toxiques par des solvants moins toxiques ». In *Conservation-restauration et sécurité des personnes* [En ligne]. Laboratoire de conservation, Restauration et Recherche (LC2R), Darguignan, Centre interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine (CICRP), Marseille, 2010, p. 1-27. [Consulté le 3.05.2023] :

http://www.art-conservation.fr/colloques/2010/14_LEDANTEC-PICOT.pdf.

Pataki, 2006 :

Pataki, Andrea. *Einflussgrößen auf den Farbedruck von pudrnden Malschichten beim Konsolidieren mit Aerosolen*. Thèse de doctorat en conservation-restauration, oeuvres graphiques, archives et objets de bibliothèque, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Karlsruhe, 2006.

Peter-Stampfli, 1993 :

Peter-Stampfli, Madeleine Elisabeth. *Die Alte Apotheke des Bürgerspitals Solothurn: Ihre Geschichte - Ihre Rezepte*. Thèse de doctorat pour le titre de pharmacienne. Faculté de médecine et de pharmacie, Université de Berne, 1993.

Piena, 2001 :

Piena, Hans. « Regalrez in Furniture Conservation ». In *Journal of the American Institute for conservation*, vol. 40, n° 1, 2001, p. 59-68.

Potts, 2005 :

Potts, P. J. « Encyclopedia of Analytical Science ». In *X-Ray fluorescence and emission, X-Ray Fluorescence theory*, Second edition, 2005, p. 408-18.

Poulis et al., 2022 :

Poulis J. A., Mosleh Yasmine, Cansell Elsa, Cimino Dafne, Ploeger Rebecca. « Mechanical and physical characterization of natural and synthetic consolidant ». In *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 117, 2022.

Rasmussen, 2019 :

Rasmussen, Seth. « A brief History of Early Silica Glass: Impact on Science and Society ». In *Substantia. An international Journal of the History of Chemistry*, vol. 3, n° 2, 2019, p. 125-138.

Regert et Guerra, 2015 :

Regert, Martine, et Maria Filomena Guerra. *Physico-chimie des matériaux archéologiques et culturels*. Archives contemporaines, Paris, 2015.

Relevés des sondes thermo-hygrométriques, 2019, 2020, 2021, 2022 :

Relevés des sondes thermo-hygrométriques. Fichiers Excel des relevés climatiques pour le dépôt 1C, Centre des collections du Musée national. Affoltern am Albis, 2019, 2020, 2021, 2022.

Rosé, 1980 :

Rosé, Jean-Christophe. *Le verrier*. Berger-Levrault, Paris, 1980.

Rota et al., 2021 :

Rota, Erica, et al. « Study of the best Methodology for measuring surface pH of linen Canvas ». In *Studies in conservation*, vol. 66, n° 6, 2021, p. 313-20.

Rothenhäusler et Schramm, 2011 :

Rothenhäusler Ulrike et Janet Schramm. « Alchemie im Apothekenglas: Bestandesaufnahme und Konservierung der Gläser in der Apotheke des Landesmuseums Zürich ». *Die Sammlung-Schweizerisches Nationalmuseum*, 2011-2010, p. 100-105.

Schaut et Weeks, 2017 :

Schaut Robert A. et Robert Weeks. « Historical Review of Glasses Used for Parenteral Packaging ». In *PDA J Pharm Sci and Tech*, n° 71, 2017, p. 279-96.

Schneider, 1968 :

Schneider, Wolfgang. *Lexikon zur Arzneimittelgeschichte. Band III: Pharmazeutische Chemikalien und Mineralien*. Govi-Verlag, Frankfurt am Main, 1968.

Schramm, 2011 :

Janet. *Hüter der Arzneien – Die Apothekengläser des Schweizerischen Landesmuseums Zürich. Restaurierungskonzept des Glasinventars*. Travail de semestre, conservation-restauration des objets archéologiques, ethnographiques et d'artisanat, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Stuttgart, 2011, *non publié*.

Schwarz, 2000 :

Schwarz, Andrea. *Aspekte zu Ursachen und Behandlungsmöglichkeiten der Hohlglaskorrosion. Dargestellt am Beispiel der Glassammlung des Schweizerischen Landesmuseums Zürich*. Travail de diplôme Master en conservation-restauration des objets archéologiques, artistiques et d'artisanat. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Stuttgart, 2000, *non publié*.

Scott, 2002 :

Scott, David. *Copper and Bronze in Art. Corrosion, colorant, conservation*. The J. Paul Getty Trust, Los Angeles, 2002.

Seiler, 2019 :

Seiler, Roger. « Die Apotheke - Eine museale Inszenierung ». In *Period Rooms: die Historischen Zimmer im Landesmuseum Zürich*, Scheidegger&Spiess, Zurich, 2019, p. 105-21.

Sindaco et Mady, 2017 [En ligne] :

Sindaco Claudia et Elias Mady. *La consolidation des peintures non vernies : une collaboration entre restaurateur et scientifique*. In *Researchgate* [En ligne] 2017. [Consulté le 3.05.2023] : <https://www.researchgate.net/publication/281354753>

Soppa, 2018 :

Soppa, Karolina. *Die Klebung von Malschicht und Textilbildträger. Untersuchung des Eindringverhaltens von Gelatinen sowie Störleim und Methylcellulose bei der Klebung von loser Malschicht auf isolierter und unisolierter Leinwand mittels vorhergehender Fluoreszenzmarkierung – Terminologie, Grundlagenanalyse und Optimierungsansätze*. Thèse de doctorat pour le titre de docteur en philosophie. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Stuttgart, 2018.

Statistique historique de la Suisse HSSO, 2012 [En ligne] :

Statistique historique de la Suisse HSSO. *Indice des prix de détail dans les villes de Zurich, Berne et Bâle 1887-1966: pain, farine, gruau, riz, farine de maïs, pâtes, oeufs d'importation et exportation. Tab. H.26b*. [En ligne] 2012 [Consulté le 10.05.2023] : hssso.ch/2012/h/26b.

Swift, 2010 :

Swift, Robert. « Glass containers for parenteral products ». In *Pharmaceutical dosage forms, parenteral medications*, 3ème édition, vol. 1, Formulation and packaging, Informa Healthcare, Informa Healthcare, New York, Londres, 2010, p. 287-304.

Tétrault, 2003 :

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

Tétrault, 1999 :

Tétrault, Jean. « Revêtements pour l'exposition et la mise en réserve dans les musées ». Bulletin technique de l'Institut canadien de conservation (ICC), n°21, 1999.

Thornton, 1980 :

Thornton, Jonathan. « A transfert treatment technique for Hinterglasmalerei ». *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 20, n° 1, 1980, p. 28-35.,

Tiedtke, 2022 :

Tiedtke, Sabine. « Von der Auszierung. Techniken der Oberflächenveredelung von Glas in der Frühen Neuzeit ». In *Glas in der Frühen Neuzeit. Herstellung, Verwendung, Bedeutung, Analyse, Bewahrung*, Université d'Heidelberg, Heidelberg, 2022, p. 251-92.

Tissier, 2008 :

Tissier, Frédérique-Sophie. « Prélèvement en bloc au cyclododécane. Le cas de la tombe celtique n°15 du site de Basel Gasfabrik (Bâle, Suisse) ». In *Bulletin de l'Association Française pour l'étude de l'âge du Fer*, n° 26, 2008, p. 57-59.

Tournié *et al.*, 2008 :

Tournié A., Riccardi P., Colombari Ph. « Glass corrosion mechanisms: a multiscale analysis ». *Solid State Ionics*, n° 179, 2008, p. 2142-2154.

Trotignon, 2002 :

Trotignon, Virginie. *Etude de la dégradation des peintures sous verre : un premier bilan*. Travail de diplôme Master en conservation-restauration spécialisation peintures. Ecole d'art d'Avignon, Avignon, 2002, non publié.

Trotignon et Benoit, 2002 :

Trotignon, Virginie, et Christine Benoit. « Les peintures sous verres. Données historiques et techniques. » In *Techne*, n° 16, 2002, p. 67-75.

Verhaar, 2018 :

Verhaar, Guus. *Glass sickness: detection and prevention. Investigating unstable glass in museum collections*. Faculteit der Geesteswetenschappen, Amsterdam, 2018.

Verità, 2011 [En ligne] :

Verità, Marco. « Venetian innovations in glassmaking and their influence on the European glass history ». In *Verre-histoire.org* [En ligne]. Actes du deuxième colloque international de l'association Verre & Histoire, Association Verre & Histoire, 2011 [Consulté le 20.05.2023] : http://www.verre-histoire.org/colloques/innovations/pages/p201_01_verita.html

Vinçotte *et al.*, 2019 :

Vinçotte Armand, Beauvoit Emmie, Boyard Nicolas, Guilminot Elodie. « Effet of solvent on Paraloid B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation ». In *Heritage Science*, vol. 7, n° 42, 2019, p. 1-9.

Ward-Bamford *et al.*, 2019 :

Ward-Bamford Carole Lynn, Brostoff Lynn B., Kivi Nicholas, Perez Ruhi, Muller Isabelle S., Buechele Andrew C., Fenella France, Loew Murray. « A new, simplified approach for assessing glass musical instruments ». In *CIMCIM Bulletin*, janvier 2019, p. 6-12.

Wasilewski, 1991 :

Wasilewski, Andrea. *Heilkunst im Spiegel von Apothekenstandgefäßen und ihren Signaturen. Eine historische Betrachtung*. Dr. Schmellenkamp, Blaustein, 1991.

Wolbers *et al.*, 1994 :

Wolbers Richard, McGinn Mary, Duerbeck Deborah. « Poly(2-ethyl-2-oxazoline): a new conservation consolidant ». In *Painted Wood: History and conservation*, V. Dorge and F.C. Hault, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1994.

Wolbers, 2008 :

Wolbers, Richard. « Short-term Mechanical properties of Adhesives: Solvent and Plasticizer Effects ». In *The care of Painted surfaces, Materials and Methods for Consolidation and Scientific Methods to Evaluate Their Effectiveness, Proceeding of the Conference. Third International Conference. Colour and Conservation Materials and Method in the Conservation of Polychrome Artworks*, Milan, 10-11 novembre 2006, Padoue, 2008, p. 111-118.

Wyld et Dunkerton, 1989 :

Wyld, Martin, et Jill Dunkerton. « The transfer of Cima's "the incredulity of S. Thomas" ». In *National Gallery Technical Bulletin*, vol. 9, 1989, p. 38-59.

Zhang et al., 2018 :

Zhang Yuanyuan, Li Xuanhua, Wei Bingqing. « Environment-Friendly Poly(2-ethyl-2-oxazoline) as an Innovative Consolidant for Ancient Wall Paintings ». In *Nanomaterials*, vol. 8, n° 649, 2018, p. 1-13.

Liste des figures

Fig. 1 : verre incolore, moitié 18 ^e s., décor peint aux émaux polychromes © M. Magliani, Musée Ariana Genève.....	11
Fig. 2 : exemple d'officine du XVIII ^e siècle, Monastère Bénédictin de Schwarzach © Deutsche Apothekenmuseum Heidelberg	11
Fig. 3 : LM-2831.10, vue panoramique mettant en évidence les deux inscriptions.....	12
Fig. 4 : Lm-2831.11, détail de l'inscription face A.....	13
Fig. 5 : LM-2831.10, détail de l'inscription face A.....	13
Fig. 6 : LM-2831.10, détail de l'inscription face B. Symboles alchimiques indiqués en rouge.....	13
Fig. 7 : verres pharmaceutiques de Soleure, avec mêmes typologies des faces A et B. Les inscriptions sont lacunaires et parfois complètement manquantes © Museum Blumenstein Historisches Museum Solothurn, 2023.....	13
Fig. 8 : LM-2831.20, fluorescence jaune-vert clair sous UVC	15
Fig. 9 : LM-2831.20, fluorescence jaune-vert prononcé sous UVA	15
Fig. 10 : moyenne des résultats d'analyses FRX avec écarts type, principaux oxydes identifiés exprimés en % poids et % molaire.....	15
Fig. 11 : la paraison est centrée sur la canne © Atelier-Musée du Verre de Trélon	16
Fig. 12 : par le biais de la canne, de l'air est insufflé dans la paraison pour la façonner dans le moule © Blondel, 2000	16
Fig. 13 : détail des lettres noires, face A	17
Fig. 14 : coupe enrobée d'une écaille, LM2831.18, face A, zone du médaillon blanc avec lettres noires	18
Fig. 15 : coupe enrobée d'une écaille, LM2831.37, face A, cartouche vert foncé	19
Fig. 16 : coupe enrobée d'une écaille, LM2831.18, face B, zone du médaillon brun avec lettres dorées	19
Fig. 17 : LM-2831.20, fluorescence violette et orange n'étant pas associé au liant	20
Fig. 18 : LM-2831.16, fluorescence représentative des objets au médaillon brun	20
Fig. 19 : pot de pharmacie peint à froid, XIX ^e , n°inv. N0041 ©Musée Ariana de Genève	21
Fig. 20 : pot de pharmacie peint à froid avec lettres dorées, XVIII ^e , n°inv. G0584 © Musée Ariana de Genève.....	21
Fig. 21 : pot de pharmacie peinture à froid avec symboles alchimiques, fin XVIII ^e , pharmacie du monastère de Schongau ©Deutsche Apotheken Museum-Stiftung, Heidelberg	21
Fig. 22 : photographie de la pharmacie reconstituée avec muséographie de 2011. Les verres pharmaceutiques appartenant à la collection LM-2831 sont indiqués en rouge © SNM.....	23
Fig. 23 : armoire dans laquelle est conservée la collection. Les objets reposent sur de la mousse en polyéthylène type Ethafoam™. En noir, tissu absorbant de polluant Saratech™ à base de charbon actif	25

Fig. 24 : LM-2831.18, flèche noire : encrassement de surface d'aspect noirâtre. Flèche blanche : partie protégée par le couvercle.	27
Fig. 25 : LM-2831.36, exemple de traces de doigts	27
Fig. 26 : LM-2831.11, fissure de type I en vert, sous le pied.....	28
Fig. 27 : LM-2831.4, fissure de type II en vert, sur le côté et sans point d'impact.....	28
Fig. 28 : LM-2831.18, verre complètement opaque	29
Fig. 29 : détail de LM-2831.18 avec projection de lumière arrière permettant de voir les gouttelettes à l'intérieur du verre	29
Fig. 30 : LM-2831.32, efflorescences cristallines blanches entre le verre et la CP	29
Fig. 31: LM-2831.28, vue par lumière transmise des microfissurations et délaminations au niveau des épaules.....	30
Fig. 32 : LM-2831.28, exemple de microfissurations.....	30
Fig. 33: LM-2831.28, exemple de soulèvements et de délaminations rencontrés.....	30
Fig. 34 : LM-2831.36, détail des délaminations à l'emplacement du cartouche vert-foncé, désormais lacunaire.....	30
Fig. 35 : différents stades de coloration, de gauche à droite, du plus prononcé au moins prononcé..	31
Fig. 36 : LM-2831.6, exemple des rides de la CP.....	32
Fig. 37 : LM-2831.19, exemple de craquelures observées avec lumière transmise.....	32
Fig. 38 : LM-2831.28, exemple de pulvérulence localisée de la CP.....	32
Fig. 39 : exemple de clivage sous forme de cloque sur face A.....	33
Fig. 40 : exemple de soulèvement en cuvette et en tente sur face B	33
Fig. 41 : détail du schéma récapitulatif des clivages et soulèvements réalisés par Margaux Genton © HKB, M. Genton, 2014, p. 55	34
Fig. 42: exemple de rupture cohésive de la couche colorée sur face B. Une partie de la strate se soulève et dévoile la strate sous-jacente.....	34
Fig. 43: exemple en lumière rasante du soulèvement de la couche colorée	34
Fig. 44: LM-2831.33, ex. de soulèvement instable, face A	35
Fig. 45: LM-2831.33, détail face A, lumière rasante	35
Fig. 46 : en 2011, peu de pertes étaient observées sur la partie centrale de l'étiquette peinte.....	36
Fig. 47 : depuis 2011, 20% de pertes sont observées	36
Fig. 48 : en lumière rasante, de nombreux soulèvements instables sont visibles.....	36
Fig. 49 : photographie de 2005, après consolidation. En rouge, les lacunes mises en évidence	36
Fig. 50 : photographie de 2023, en rouge les lacunes mises en évidence. Une perte de 30% est notable par rapport à 2005.....	36
Fig. 51 : LM-2831.3, présence de sel en surface	37
Fig. 52 : détachement continu d'écaillés de peinture avant et après le déplacement des objets dans l'atelier	38

Fig. 53 : exemple de brume obtenue	55
Fig. 54 : vue sous microscope 50x, lumière transmise, surface d'une lame en verre après nébulisation. Aquazol™ 200 à 1.5% dans de l'isopropanol.	55
Fig. 55 : Image MEB d'un pont formé par le Funori à 0,25% entre deux grains de pigment ultramarin © Pataki, 2006.....	55
Fig. 56 : microdoseur à pression d'air utilisé © H. Sigrist&Parner AG.....	56
Fig. 57 : seringue avec embout de 20mm de diamètre	56
Fig. 58 : taille des gouttes d'adhésif, Aquazol™500 à 15% dans éthanol, surface peinte à la gouache	56
Fig. 59 : test de nettoyage réalisé à la suite de la consolidation et du refixage. Zone nettoyée indiquée par la flèche blanche. Zone non nettoyée indiquée par la flèche bleue.....	58
Fig. 60 : support de travail, vue frontale	59
Fig. 61 : support de travail, vue frontale avec objet	59
Fig. 62 : table de travail et outillage utilisés pour la restauration	59
Fig. 63 : photographie avant-après restauration de LM-2831.33.....	66
Fig. 64 : photographie avant-après restauration LM-2831.33, en lumière rasante	67
Fig. 65 : photographie avant-après restauration LM-2831.19	68
Fig. 66 : photographie avant-après restauration LM-2831.19, lumière rasante.....	69
Fig. 67 : objet en cours d'intervention de refixage	70
Fig. 68 : exemple de support pouvant être utilisé pour la prévention des écailles désolidarisées	73
Fig. 69 : précautions de manipulation. Maintenir l'objet par dessous et sur les côtés.....	74
Fig. 70 : précautions de manipulation. Placer les mains de façon à ne pas toucher l'inscription.....	74
Fig. 71 : ligne de couture indiquée en rouge ©La Rochère, France	99
Fig. 72 : Archives, lettre du Bürgerspital de Soleure, 18 janvier 1897 © SNM.....	101
Fig. 73 : Archives, lettre du Bürgerspital de Soleure, 20 janvier 1897 © SNM.....	101
Fig. 74 : Archives, lettre du Bürgerspital de Soleure, 23 mars 1897 © SNM	101
Fig. 75 : analyse FRX, indication des zones analysées pour la "base".....	110
Fig. 76 : analyse FRX, zone analysée pour le "side"	110
Fig. 77 : Spectre IRTF_LM2831.7. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu),2 (brun),3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	118
Fig. 78 : Spectre IRTF_LM-2831.17. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(brun),2 (vert),3 (bleu)©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	119
Fig. 79 : Spectre IRTF_LM-2831.17. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu),2 (brun),3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	120
Fig. 80 : Spectre IRTF_LM-2831.19. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(brun),2 (vert),3 (bleu) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	121

Fig. 81 : Spectre IRTF_LM-2831.29. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu),2 (brun),3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	122
Fig. 82 : Spectre IRTF_LM-2831.32. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu),2 (brun), 2.1 (vert clair), 3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023	123
Fig. 83 : spectre IRTF_LM2831.18A, pour identification du liant et des pigments utilisés © SZSNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	124
Fig. 84: spectre IRTF_LM2831.18A, mise en comparaison du composé blanc de la CP avec du blanc de plomb.....	125
Fig. 85: spectre IRTF_LM2831.18B, mes.5_identification du liant et des pigments utilisés ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	125
Fig. 86: spectre IRTF_LM2831.18B, mes.7_identification du liant et des pigments utilisés ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.....	126
Fig. 87 : spectre IRTF_écaïlle appartenant probablement à LM2831.37, identification entre vert de Scheele ou vert Emerald ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023	127
Fig. 88 : spectre IRTF_ écaïlle appartenant probablement à LM2831.37, comparatif avec vert Emerald ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023	127
Fig. 89 : spectre IRTF_LM2831.20B, mise en comparaison du composé extrait avec l'acétate d'éthyle et le Paraloid™B72 ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023	128
Fig. 90 : spectre IRTF_LM2831.20B, extraction insoluble, mesure 1 ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023	128
Fig. 91 : spectre IRTF_LM2831.20B, extraction insoluble, mesure 2©SNM, Erwin Hildbrand, 2023.	129
Fig. 92 : mesures pH, emplacement de l'agarose sur le verre	131
Fig. 93 : bandelettes pH après mesures intérieur des flacons.....	132
Fig. 94 : bandelette pH après mesure du sulfate de potassium	132
Fig. 95 : objets sélectionnés pour les tests réalisés sur le côté A, observation sous lumière normale et UV (365nm)	134
Fig. 96 : objets sélectionnés pour les tests réalisés sur le côté B, observation sous lumière normale et UV (365nm)	136
Fig. 97 : plateau avec une partie des plaquettes colorées créées.....	142
Fig. 98 : détail d'une application à la seringue microdosée sur la gouache	142
Fig. 99 : exemple de résultats obtenus pour la solution d'Aquazol™200 dans l'éthanol. Les 1.5% et 1% correspondent aux concentrations nébulisées.....	143
Fig. 100 : test de l'adhésif, coupons tests après vaporisation de sulfate de potassium à 5%.....	145
Fig. 101 : test de l'adhésif, photo détail de la surface d'un coupon après vaporisation de sulfate de potassium à 5%	145
Fig. 102 : test de l'adhésif, outils utilisés pour la préparation des échantillons, sans le nébuliseur ..	147
Fig. 103 : test de l'adhésif, exemple de l'échantillon Aquazol 200 avec de l'isopropanol. Le film d'adhésif est sur un autre échantillon	147

Fig. 104 : test adhésif, phase 1, Aquazol™200 à 8% (w/w) dans isopropanol.....	148
Fig. 105 : test adhésif, phase 1, Aquazol™500 à 15%(w/w) dans éthanol.....	148
Fig. 106 : test de l'adhésif, phase I, Paraloid™B72 à 15% (w/w) dans mélange éthanol-acétone (1 :1)	149
Fig. 107 : test de l'adhésif, phase I, Paraloid™B72 à 25% (w/w) dans mélange éthanol-acétone (1 :1)	149
Fig. 108 : test de l'adhésif, film Aquazol™ 200 à 10%. Les zones d'air entre le film sont beaucoup plus petites que le film de Paraloid™ et comprennent des aspérités qui n'emprisonnent pas les cristaux de sels	151
Fig. 109 : test de l'adhésif, film Paraloid™ à 20%, les zones d'air sont beaucoup plus étendues que celles observées avec l'Aquazol™. Il n'y a pas d'aspérité dans le film, les cristaux de sels sont complètement recouverts. Des zones de détachements sont observées avec des lignes de ruptures, là où le film s'est brisé	151
Fig. 110 : test de l'adhésif, phase I, échantillon avec les différents films d'adhésifs.....	151
Fig. 111 : test de l'adhésif, enceintes climatiques,	152
Fig. 112 : test de l'adhésif, agencement à l'intérieur de l'enceinte climatique	152
Fig. 113 : test de pénétration, verre à pied fragmenté, avant son immersion dans l'acide sulfurique	154
Fig. 114 : test de pénétration, verre à pied immergé dans l'acide sulfurique.....	154
Fig. 115 : test de pénétration, mise en place pour le bain-marie	154
Fig. 116 : test de pénétration, verre à pied fragmenté après remontage.....	155
Fig. 117 : test de pénétration, exemple avec délimitations en rouge des zones collées au Paraloid™ B44, et en jaune des espaces disponibles pour le test	155
Fig. 118 : test de pénétration, échantillon réalisé dans le cadre du projet Change	155
Fig. 119 : test de pénétration, test 2 avec verre microfissuré, goutte d'Aquazol™ à 15% observée sous microscope	156
Fig. 120 : test COV, exemple de disposition des différents éléments dans le contenant	159
Fig. 121 : test COV, scellage du couvercle du contenant et indication de la date et n°de couvercle	159
Fig. 122 : test COV, aspect des coupons métalliques après 2 mois	159

Liste des schémas

Schéma 1 : nomenclature des parties du flacon.....	12
Schéma 2 : détail du schéma récapitulatif des soulèvements réalisé par Margaux Genton © HKB, M. Genton, 2014, p.55.....	33
Schéma 3 : détail du schéma récapitulatif des soulèvements réalisés par Margaux Genton © HKB, M. Genton, 2014, p. 55.....	33

Schéma 4 : exemple illustré de soulèvements de la couche colorée entre les strates S3 et S2.....	34
Schéma 5 : application de l'adhésif par le pinceau et recouvrement de la surface du substrat.....	45
Schéma 6 : pénétration de l'adhésif dans les capillaires du substrat, réduisant la quantité d'adhésif disponible pour former des ponts d'adhérence.....	45
Schéma 7 : migration d'une partie de l'adhésif dans la CP poreuse après la mise sous poids	45
Schéma 8 : hypothèse de l'évolution des soulèvements fermés. Schéma réalisé et modifié à partir de celui de ©Goormagtigh, 2011, p. 111.....	47
Schéma 9 : consolidation de la surface et dans la matière	55
Schéma 10 : support de travail, vue latérale avec légende	59
Schéma 11 : test de mouillabilité, angle de contact © Down, 2015, p. 15.....	138

Liste des tableaux

Tableau 1 : principales typologies d'inscriptions identifiées	13
Tableau 2 : hypothèses de mélange de pigments utilisés par strates. Les strates sont définies selon leur ordre d'application (S1, S2...)	18
Tableau 3 : principales étapes de l'histoire de la collection	22
Tableau 4 : Table modifiée des points de déliquescence des sels les plus couramment identifiés sur les verres altérés © Eggert, 2022, p. 285	29
Tableau 5 : synthèse de l'état de conservation de la collection. Pour faciliter la lecture du tableau, les verres ont été classés selon leur numéro respectif. Ainsi, pour la CP, l'évaluation par catégorie concerne en tout cas une des deux faces peintes du verre concerné. Les stades d'altérations pouvant être divergents selon les faces A et B, il a été choisi de n'illustrer ici que les stades les plus avancés d'au moins une des deux faces.	38
Tableau 6 : récapitulatif des principaux objectifs de la proposition d'intervention.....	51
Tableau 7 : principaux critères retenus pour le cahier des charges de l'adhésif sélectionné.....	52
Tableau 8 : propriétés des adhésifs. Tg : température de transition vitreuse © Down et al., 2006 ; fiche technique Lascaux et Kremers	53
Tableau 9 : LM-2831.33, informations et objet avant traitement	60
Tableau 10 : LM-2831.19, informations et objet avant traitement	60
Tableau 11 : information sur les interventions réalisées et paramètres appliqués.....	61
Tableau 12 : explicatifs des interventions de restauration.....	65
Tableau 13 : ordre de priorité de traitement par catégorie et niveau d'urgence	70
Tableau 14 : Temps estimé pour le traitement d'un seul objet type I.....	71
Tableau 15 : temps estimé pour le traitement d'un seul objet pour type II.....	71
Tableau 16 : estimation de temps de traitement optimisé pour les objets de type I	72
Tableau 17 : estimation de temps de traitement optimisé pour les objets de type II	72

Tableau 18 : constat d'état détaillé pour chaque objet, partie 1	103
Tableau 19 : constat d'état détaillé pour chaque objet, partie 2	104
Tableau 20 : coupe enrobée, LM2831.18, face A	106
Tableau 21 : coupe enrobée, LM2831.18, face B	107
Tableau 22 : coupe enrobée, LM2831.19, face B	107
Tableau 23 : coupe enrobée, LM2831.31, face A	108
Tableau 24 : conversion de la moyenne des résultats obtenus par FRX en pourcentage molaire	110
Tableau 25 : résultats obtenus pour l'analyse FRX des verres, principaux oxydes identifiés. Les éléments avec moins de 0.001 en % de poids ont été classés sous « autre » ©SNM, Tiziana Lombardo, 2023	110
Tableau 26 : résultats obtenus pour l'analyse FRX des verres échantillons – test de l'adhésif, principaux oxydes identifiés. Les éléments avec moins de 0.001 en % de poids ont été classés sous « autre » et ne figurent pas sur le tableau ©SNM, Tiziana Lombardo, 2023	111
Tableau 27 : résultats obtenus pour l'analyse FRX des verres échantillons – test de pénétration, principaux oxydes identifiés. Les éléments avec moins de 0.001 en % de poids ont été classés sous « autre » et ne figurent pas sur le tableau ©SNM, Vera Hubert, 2023	111
Tableau 28 : analyse micro-FRX_LM2831.10A, cartouche vert ©SNM, Vera Hubert, 2023	112
Tableau 29: analyse micro-FRX_LM2831.10A, médaillon blanc ©SNM, Vera Hubert, 2023	113
Tableau 30 : analyse micro-FRX_LM2831.10B, cartouche jaune ©SNM, Vera Hubert, 2023	113
Tableau 31 : analyse micro-FRX_LM2831.10A, médaillon brun ©SNM, Vera Hubert, 2023	114
Tableau 32 : analyse micro-FRX_LM2831.12A, bordure jaune ©SNM, Vera Hubert, 2023	114
Tableau 33 : analyse micro-FRX_LM2831.12A, médaillon blanc ©SNM, Vera Hubert, 2023	115
Tableau 34: analyse micro-FRX_LM2831.12B, médaillon brun ©SNM, Vera Hubert, 2023	115
Tableau 35 : analyse micro-FRX_LM2831.12, lettres dorées ©SNM, Vera Hubert, 2023	116
Tableau 36 : analyse micro-FRX_écaïlle de peinture, probablement LM2831.37 ©SNM, Katarina Schmidt-Ott, 2023	116
Tableau 37 : analyse des sels, emplacement des prélèvements et résumé des résultats obtenus	123
Tableau 38 : appareils et outils utilisés pour la réalisation des mesures pH sur les objets de la collection	130
Tableau 39 : mesures pH relevées pour le verre, surface extérieure	131
Tableau 40 : test de solubilité de la CP, côté A	135
Tableau 41 : test de solubilité de la CP, côté B	137
Tableau 42 : test de mouillabilité, mesure du verre nettoyé LM-2831.3. Étal : étalement ; Evap : évaporation	139
Tableau 43 : test de mouillabilité, mesure du verre recouvert de sels LM-2831.6	139
Tableau 44 : LM2831.6, mesure mouillabilité de la CP, face A	140
Tableau 45 : LM2831.6, mesure mouillabilité de la CP, face B	141

Tableau 46 : test de brillance et de viscosité - résultat des solutions testées pour le refixage	143
Tableau 47 : test de brillance et de viscosité – résultats des solutions testées pour la nébulisation..	144
Tableau 48 : test de l'adhésif, récapitulatif des paramètres testés	146
Tableau 49 : test adhésif, phase I, évaluation de la goutte et de l'écaille refixée, Aquazol™	148
Tableau 50 : test adhésif, phase I, évaluation de la goutte et de l'écaille refixée, Paraloid™B72.....	149
Tableau 51 : test adhésif, phase I, évaluation des films d'adhésifs	150
Tableau 52 : test adhésif, phase I, nébulisation.....	152
Tableau 53 : test adhésif, phase II, résultats après mise sous enceinte	153
Tableau 54 : test de pénétration, test 1 avec le verre à pied, paraloid™B72.....	155
Tableau 55 : test de pénétration, test 1 avec le verre à pied, Aquazol™	156
Tableau 56 : test de pénétration, test 2 avec verre microfissuré, Aquazol™ 500 dans éthanol, 10% et 15%	156

Liste des abréviations et des sigles

CP : couche picturale

COV : composés organiques volatils, polluants atmosphériques

FRX : spectrométrie de fluorescence des rayons X

HR : humidité relative

He-Arc CR: Haute Ecole Arc de conservation-restauration

IRTF : spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

SNM: Musée national suisse /Schweizerisches Nationalmuseum

Tg : température de transition vitreuse*

Lexique/glossaire

Adhésion, adhérence : « On parle d'adhérence – ou d'adhésion – lorsque deux différentes substances (ou couches) restent « collées » l'une à l'autre »²²⁹.

Amorphe : « L'*état amorphe* de la matière est caractérisé par l'absence d'ordre dans la distribution des molécules, atomes ou ions qui la constituent. Les fluides (gaz et liquide) sont dans l'état amorphe. Dans la matière solide, l'état amorphe est un état rigide désordonné. Il se différencie de l'état cristallin par l'absence d'ordre à longue distance. Les verres en constituent l'exemple type »²³⁰.

Cohésion : « Force qui unit les molécules d'un corps (ou qui unit le liant aux pigments) »²³¹.

Chanci, blanchiment : Le chanci est un « ternissement » de la surface, résultant d'un contact de la couche colorée avec l'humidité relative élevée ou des acides²³². Lorsque le grain de pigment et le liant perdent contact, l'indice de réfraction* de la couche colorée est modifié²³³.

Colloïdale : qui a les propriétés d'un colloïde, une « substance dispersée dans un liquide ou un gaz sous forme extrêmement fine et indiscernable au microscope »²³⁴.

Cyclododécane : « Le cyclododécane est un solide cristallin, de formule C₁₂H₂₄. Il fond dès 60°C et est insoluble dans l'eau. Sa propriété principale est la sublimation à température ambiante,

²²⁹ Nicolaus, 1999, p. 384

²³⁰ Larousse [En ligne]

²³¹ Nicolaus, 1999, p. 385

²³² Nicolaus, 1999, p. 184

²³³ Nicolaus, 1999, p. 385

²³⁴ Nicolaus, 1999, p. 385

c'est-à-dire qu'il passe spontanément de l'état solide à l'état gazeux sans laisser de traces visibles. Cette dernière propriété de réversibilité rend son usage particulièrement intéressant en conservation- restauration [...] »²³⁵.

Détrempe : « Technique picturale dans laquelle les couleurs sont broyées à l'eau, puis délayées au moment de peindre avec de la colle de peau tiède ou de la gomme »²³⁶.

Gel de silice : « Acide silicique de synthèse, très poreux, de consistance solide et granuleuse, et d'aspect vitreux. Il a la propriété, par l'action de forces physiques, d'absorber la vapeur d'eau (en la fixant sur la surface interne et externe d'étroites cavités) et de la rejeter, maintenant ainsi constant le niveau d'humidité relative. Le gel de silice est utilisé notamment pour la climatisation des vitrines, celle des caisses climatiques [...] et pour les caisses de transport destinées à abriter les œuvres d'art »²³⁷.

Température de transition vitreuse (TG) : « Mot [...] désignant la température à laquelle une résine naturelle ou artificielle passe de l'état liquide ou élastique à l'état solide ou « vitreux » et inversement »²³⁸.

Huile siccative : « Les huiles utilisées dans la peinture [...] occidentale – huile de lin, de noix ou d'œillette- sont des huiles siccatives : elles s'oxydent et se polymérisent (« sèchent ») sous l'influence de l'oxygène de l'air »²³⁹.

Humidité relative (HR) : « unité de mesure qui indique en pourcentage le rapport entre l'humidité absolue et la saturation. La proportion de vapeur d'eau effectivement contenue dans l'air est en fonction de la température »²⁴⁰.

Indice de réfraction : « constante matérielle : chaque matière se caractérise par une réfringence propre, mesurée par l'indice de réfraction »²⁴¹.

Ion : « Particule, de taille atomique ou moléculaire, portant une charge électrique »²⁴².

²³⁵ Tissier, 2008, p. 57

²³⁶ Larousse [En ligne]

²³⁷ Nicolaus, 1999, p. 387

²³⁸ Nicolaus, 1999, p. 387

²³⁹ Nicolaus, 1999, p. 388

²⁴⁰ Nicolaus, 1999, p. 388

²⁴¹ Nicolaus, 1999, p. 388

²⁴² Nicolaus, 1999, p. 388

Intermoléculaire (réaction) : qui a lieu entre les molécules.

Liant : « Terme générique désignant les produits permettant d'assembler des substances de nature identique ou différente ; l'huile de lin, par exemple, est additionnée aux pigments pour former la matière picturale »²⁴³.

Ligne de couture : ligne verticale formée à la suite d'un moulage constitué de plusieurs pièces.



Fig. 71 : ligne de couture indiquée en rouge ©La Rochère, France

Microclimat : « Espace restreint [...] qui possède une température et une humidité relative différentes de celles de l'air ambiant »²⁴⁴.

Moule à un tenant : moule fait d'une pièce. Les moules peuvent être constitués d'une ou de plusieurs parties articulées²⁴⁵.

Pigment : « Substance colorante mélangée avec un liant (mais non dissoute dans ce liant) pour former la couche picturale »²⁴⁶.

Point de déliquescence (sel) : il s'agit d'une valeur d'humidité relative critique à partir de laquelle un sel hygroscopique solide change d'état et devient liquide. « Par exemple, le sel ordinaire (NaCl) est déliquescant lorsque la valeur d'HR est égale ou supérieure à 75 % »²⁴⁷.

Pontil : « tige de fer ou d'acier, pleine ou creuse. Il permet de fixer la pièce en cours de fabrication par le long afin de la détacher de la canne à souffler »²⁴⁸.

²⁴³ Nicolaus, 1999, p. 388

²⁴⁴ Nicolaus, 1999, p. 389

²⁴⁵ Rosé, 1980, p. 64

²⁴⁶ Nicolaus, 1999, p. 390

²⁴⁷ Michalski, 2021 [En ligne]

²⁴⁸ Leclercq, 2019, p. 15

Soufflage moulé : technique du soufflage du verre dans un moule. Par rapport au soufflage traditionnel, permet un gain de temps grâce à la possibilité d'exécuter des séries²⁴⁹.

Triglycérides : « Lipide composé de trois molécules d'acide gras reliées à une molécule de glycérol »²⁵⁰.

Volatilité (solvant) : un solvant volatil est un solvant qui se vaporise rapidement en gaz²⁵¹.

²⁴⁹ Rosé, 1980, p. 64

²⁵⁰ Larousse [En ligne]

²⁵¹ Pour plus d'informations, voir Palmade-Le Dantec et Picot [En ligne], 2010, p. 1-27

Annexes

1. Documentation sur la collection et archives

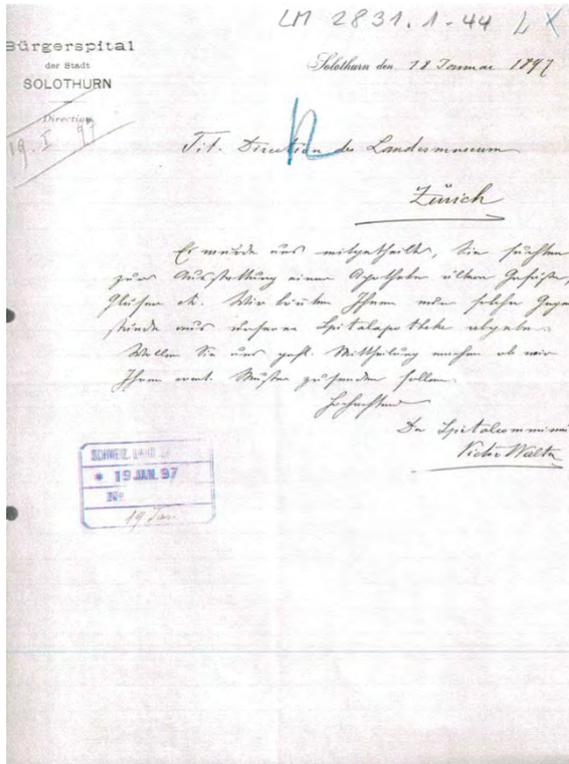


Fig. 72 : Archives, lettre du Bürgerspital de Soleure, 18 janvier 1897 © SNM

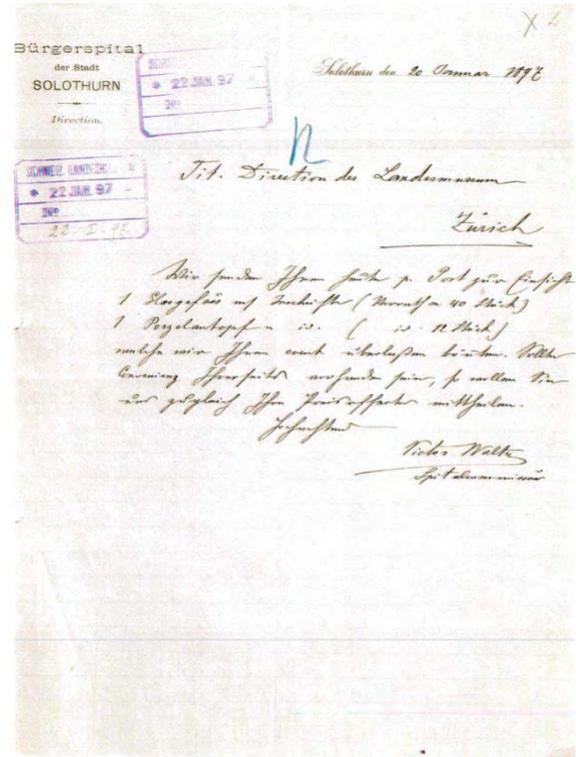


Fig. 73 : Archives, lettre du Bürgerspital de Soleure, 20 janvier 1897 © SNM

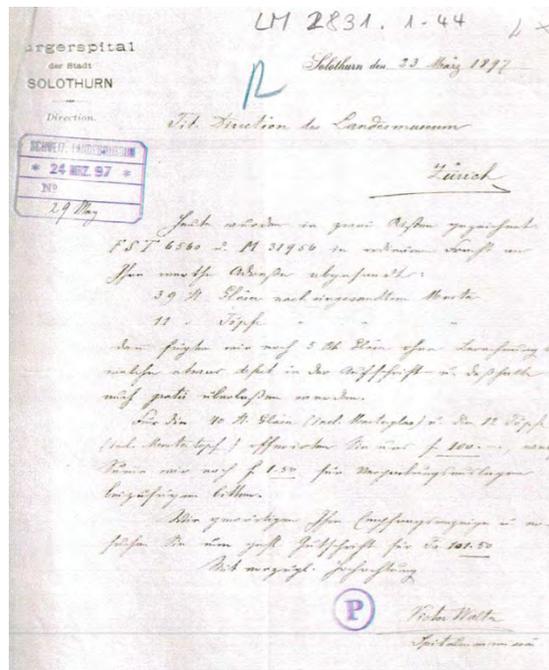


Fig. 74 : Archives, lettre du Bürgerspital de Soleure, 23 mars 1897 © SNM

Transcription des lettres d'archives du Bürgerspital

<p>Bürgerspital der Stadt Solothurn - Direction Solothurn, den 18. Januar 1897 Tit. ((Tituliert)) Direction des Landesmuseum <u>Zürich</u> Es wurde uns mitgetheilt sie suchten zur Ausstellung einer Apotheke alte Gefässe, Gläser etc. Wir könnten Ihnen nur solche Gegenstände aus unserer Spitalapotheke abgeben. Wollen Sie uns gef. ((gefälligst)) Mittheilung machen ob wir Ihnen event. ((eventuell)) Muster zusenden sollen. Hochachtung, Spitalcommissar <u>Victor Walter</u></p>	<p>Bürgerspital der Stadt Solothurn - Direction Solothurn, den 20. Januar 1897 Tit. ((Tituliert)) Direction des Landesmuseum <u>Zürich</u> Wir senden Ihnen heute per Post zur Einsicht 1 Glasgefäss mit Inschriften (Vorrath ca 40 Stück) 1 Porzellantopf id. ((idem)) (id. ((idem)) 12 Stück) welche wir Ihnen event. ((eventuell)) überlassen könnten. Sollte Convenienz Ihrerseits vorhanden sein, so wollen Sie uns zugleich Ihre Preisofferte mittheilen. Hochachtung <u>Victor Walter</u> Spitalcommissar</p>
<p>Bürgerspital der Stadt Solothurn - Direction Solothurn, den 23. März 1897 Tit. ((Tituliert)) Direction des Landesmuseum <u>Zürich</u> Heute wurden in zwei Kisten gezeichnet FST6560 u. ((und)) M31956 in ordinärer Fracht an Ihre werthe Adresse abgesandt 39 St. ((Stück)) Gläser nach eingesandtem Muster 11 " Töpfe " " " dann fügten wir noch 5 Stk Gläser ohne Berechnung bei welche etwas defect in der Aufschrift u. ((und)) desshalb auch gratis überlassen werden. Für die 40 Stk. ((Stück)) Gläser (incl. ((inclusive)) Musterglas) und die 12 Töpfe (incl. ((incusive)) Mustertopf) offerierten Sie uns Fr. 100.-, welcher Summe wir noch Fr. 1.50 für Verpackungsauslagen beizufügen bitten. Wir gewärtigen Ihnen Empfangsanzeige u. ((und)) er-suchen Sie um gefl. ((gefälligst)) Gutschrift für Fr. 101.50 Mit vorzügl. ((vorzüglicher)) Hochachtung Victor Walter Spitalcommissar</p>	

2. Constat d'état détaillé de la collection

Les explicatifs et légendes se trouvent à la suite du tableau

N°	Inscription	Exposé ?	Anciens traitements		Verre altéré							couches polychromes						Dommages					Etat de conservation couche ancienne, composants									
			Nettoyé 2011	Consolidé 2005	Cassure	Chizling	Transpiration	Opacification	Délamination et écailage	Fissure	Solarisation	Dépôt	Lacunes		Civlage visible		Soulèvements inst.		Encrassement		Changement couleur		Droit	Bulles / traces	Fugue	Tache / coloration	Dégât / usure	Mousses / Laites	Depuis 2000		Depuis 2011	
													Face A % perte	Face B % perte	Couche pict.	Couche colorée	Face A	Face B	Face A	Face B	Face A	Face B							Face A	Face B	Face A	Face B
1	A. P. Curt Claret B. SP. Diaco Alino	Zürich Winterthur	-	-	-	2-4	+	++	-/+ épaules	+	-/+ sous le pied	P++; D	20	20	-	++	-	-	++	+	++	+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	-	Aucune modification
2	A. Anthesier B. Eglept - Marc	Zürich	-	-	-	2-4	+	++	-/+ épaules	-	++	P++	30	15	-/+ Face A	-/+ Face B	-	-	+	+/+	++	+	P++	-	+++	brûlé	-	ficelle	-	-	perte 2%	
3	A. Fari deparat B. W.O. CREM : Cuprum RI	Zürich	Oui	-	-	4	-	-/+	++	++ Face A en point d'état sur le côté	++/+++	-	70	15	-	++ Face B	-	-	-	+/+	+/+	+/+	P++	+	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
4	B. JUNIUS	Zürich	-	-	-	3-5	-/+	+++	+	++ Rebord face A et B	+	P++	60	20	-/+ Rebord Face A et B	++ Face B	-	-	+	+/+	-/+	-/+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
5	A. P. JPECCOIA Comp. B. W.O. Antimonium ARSIZN	Zürich	-	-	-	2-4	-/+	+++	-/+ Rebord face B	-	+	P++; D+	15	35	++ Face A et B	++ Face B	-	-	+++	++	+	+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	perte 2%	
6	A. ELIDIOSICC Chamae. B. ELAEDS - ANISL	Zürich	-	-	-	2-4	-/+	+++	+	++ Rebord face B et épaules	-	P+	20	20	+/++ Face A et B	-/+ Face B	-	-	+	+/+	+	+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
7	A. P. Cinnam. B. Pulv. BEZDARD AUB.	Zürich	-	-	-	3-4	+	+++	+	++ Rebord face B et épaules	-	P+; D	5	50	+	++ Face B	-	-	+/++	+/+	+	+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
8	A. Kall oxyms. B. W.O. Kerm. MINER	Zürich	-	-	-	3-4	-	+++	-/+ Rebord face A et B	+	+/+	P+	35	35	+/+ Face A ++ Face B	++ Face B	-	-	+/+	+/+	+/+	+/+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
9	A. Moschas B. W.O. CORNA CHL	Zürich	-	-	-	3-4	-/+	++	+	++ Rebord face B et épaules	-	P+; MC	>95	40	++ Face B	+/++ Face B	-	-	+/+	-	-	-	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
10	A. Neapolite B. W.O. Chalyb. EX sulfis preparatus	Zürich	Oui	-	-	3-4	-	-/+	+/++ Partie sup.	-	++/+++	-	10	35	++ Face A et B	+/+ Face A	+	-/+	++	+/+	+	+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
11	A. / Aloes B. SP. Cam. / Azoale Xiam	Zürich	-	-	-	3-5	-	++	+/++ Rebord face B, vers fissure	+++ 4 zones de fissures au niveau du pied	++/+++	P+	5	45	+/++ Face A	+	++	+/+	++	++	++	++	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	perte 2%	
12	A. Prol/Calam. Jamae. B. Pulv. Digen. Tin	Zürich	Oui	-	-	3-4	-	-/+	++ Partie sup.	-	++/+++	-	45	45	+/++ Face A et B	++ Face B	-	-	+/+	+/+	+	++	P++	-/+/+++	+++	brûlé	Band +	Band +	-	-	-	Aucune modification
13	A. - B. Fler Zmsl	Zürich	-	-	-	2-4	+	++	+++ Face A	-	-/+	P+; D; MC+	85	45	+/++ Face A et B	++ Face B	-	-	++	+/+	+	+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
14	A. - B. Limat. Mari. ARK	Zürich	-	-	-	3-4	-/+	++	+/++ Rebord face A	-	-/+	P++; D; MC	90	50	++ Face A et B	++ Face B	+	-	+++	+/++	+/+	+/+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
15	B. Sal card Beued	Zürich	-	-	-	2-4	+	+++	+	++ Face A et épaules	-	P++; D++	80	45	++ Face A et B	+/+++ Face B	+	-/+	+/++	+	-/+	+/+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
16	B. P. Ebu? 10-11	Zürich	-	-	-	2-4	-	+++	+	++ Rebord face B	-	P++; D; MC+	60	50	++ Face A ++ Face B	+++ Face B	-/+	-	+/+	+/+	+/+	+/+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
17	A. Antimonium Arthrit. 10a. B. P. Gimas	Zürich	-	-	-	2-4	+	+++	-/+ Face B	-	+	P	5	65	+/+++ Face A ++ Face B	+/++ Face B	+	-/+	++/+++	+	+++	+/+	P++	-	+++	brûlé	-	-	-	-	Aucune modification	
18	A. Cinnabar B. Cornaba. U.	Winterthur	-	-	Oui : lèvre	3	+++	+++	-/+	-	-/+	P++; D++	30	90	+++ Face A +/++ Face B	++ Face B	+++	+	+/++	+/+	++	++	P++	-	-	-	-	ficelle	-	-	perte 20%	
19	A. Tart natrona B. E. Poly. Crest		-	Oui	-	4	-	++	++/+++	+	+/+	P++	30	40	++ Face A +++ Face B	++ Face B	++	+++	+++	+/+	++	++	P++; D++	-	-	-	-	-	-	perte 10%	perte 10%	perte 10%
20	A. Cup. Sulphur amoniat B. Spenn Letti		-	Oui	-	4	-	+	+/++ Rebord face A et B, épau	-	++/+++	P+	5	65	+/++ Face A +++ Face B	++ Face B	+	+++	+/++	+/+	+	++	P++	-	-	-	-	-	-	-	-	Aucune modification

Tableau 18 : constat d'état détaillé pour chaque objet, partie 1

Explicatif et légendes du constat d'état :

Opacification :

-/+ : très légère opacification. Le verre est encore transparent.

+ : légère opacification. Le verre est un peu embué de manière générale ou par zone. On voit encore à l'intérieur.

++ : le verre est encore un peu transparent mais l'intérieur est difficilement perceptible.

+++ : le verre est opaque. On ne peut pas voir l'intérieur.

Échelle de crizzling défini par Koob, 2006 (<https://www.cmog.org/article/crizzling>)

- Stade 1 : Étape initiale

La présence d'oxydes alcalins sur le verre donne à la surface un aspect trouble ou voilé. De minuscules gouttelettes ou de fins cristaux peuvent se former en cas d'humidité relative élevée (supérieure à 55 %) ou faible (inférieure à 40 %).

- Stade 2 : Début du crizzling

Symptômes similaires à ceux du premier stade. Un examen approfondi à la lumière rasante peut révéler de très fines fissures qui ressemblent à de minuscules lignes argentées ou à des rayons scintillants.

- Stade 3 : fissuration complète

Les micros-fissures ont progressé, sont facilement visibles à l'œil nu et prennent souvent un aspect très uniforme.

- Stade 4 : Fissuration avancée

La fissuration est encore plus profonde. Un écaillage et une délamination peut se produire, entraînant la perte de petits copeaux ou d'écailles de la surface.

- Stade 5 : fragmentation

Le stade final est observé lorsque l'écaillage est si profond que l'objet ne peut conserver son intégrité structurelle et se sépare en fragments. Ce phénomène peut se produire sans aucune intervention extérieure ou à la suite d'un impact ou d'une contrainte supplémentaire exercée sur le verre, comme c'est le cas lors d'une manipulation régulière.

Dépôt :

P : Poussière

D : trace de doigts

MC : matière constitutive

Coloration : objets manquants depuis 1967

3. Coupe enrobée de la CP

Afin de mieux comprendre la stratigraphie de la CP, 4 écailles provenant de zones de couleur différentes ont été utilisées pour la réalisation des coupes. Ces échantillons étaient déjà détachés de leur support, donc aucun prélèvement n'a été nécessaire. Étant donné le nombre limité d'écailles pouvant être associées à des flacons spécifiques, les coupes ont été privilégiées aux spot-tests car elles permettent de conserver la matière. Malheureusement, comme expliqué dans le chapitre sur l'analyse des pigments et liants par IRTF (annexe 5.2, p. 124), nous n'avons pas pu procéder à l'analyse des coupes par strates. Les résultats obtenus sur l'une de ces coupes n'ont permis d'identifier que la résine utilisée pour l'enrobage. Cela peut probablement s'expliquer par la finesse de la CP et la forte imprégnation de la résine dans la CP à porosité élevée.

Chaque échantillon a été fixé sur un moule d'enrobage de 25mm de diamètre avec un composite microchargé photopolymérisable type Durafill™VS. Le moule a ensuite été rempli avec de la résine photopolymérisable Technovit™ 2000 LC, avant d'être exposé durant 24 minutes à un rayonnement UV de 400-520nm. Pour éviter de solubiliser des composés, le polissage s'est fait à sec avec des feuilles en carbure de silicium Struers™ de grammages différents (380, 1000, 1200, 2400 et 4000).

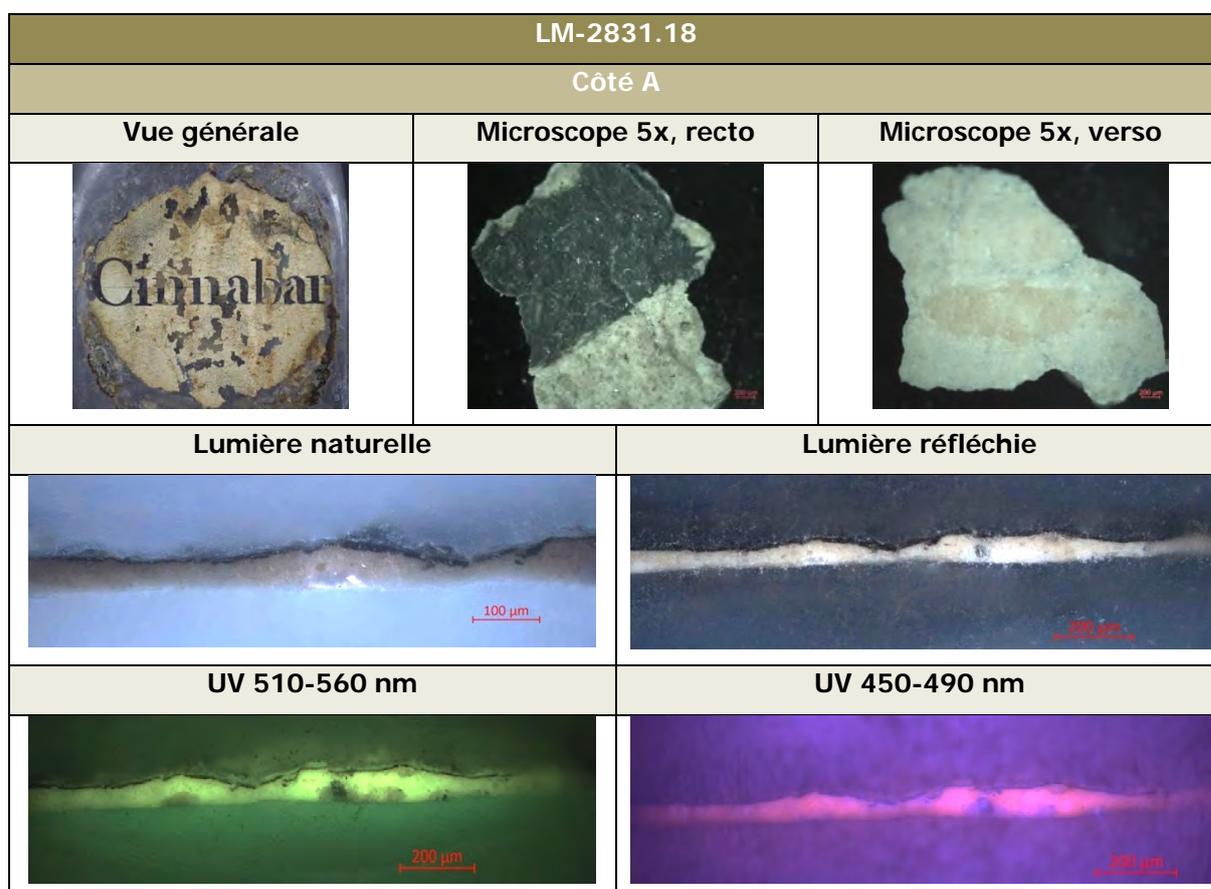


Tableau 20 : coupe enrobée, LM2831.18, face A

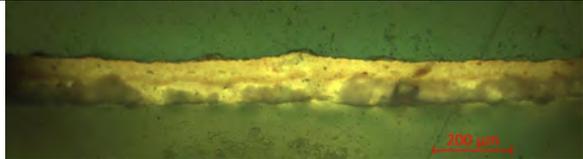
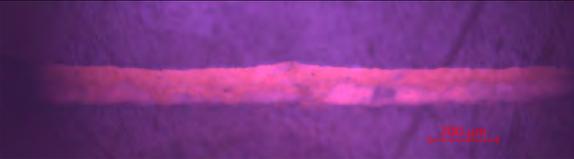
LM-2831.18		
Côté B		
Vue générale	Microscope 5x, recto	Microscope 5x, verso
		
Lumière réfléchi		Champ clair
		
UV 510-560 nm		UV 450-490 nm
		

Tableau 21 : coupe enrobée, LM2831.18, face B

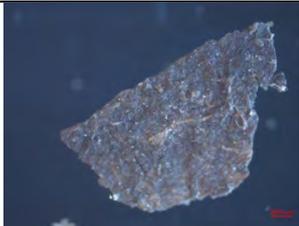
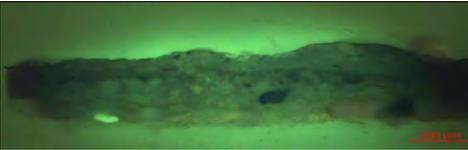
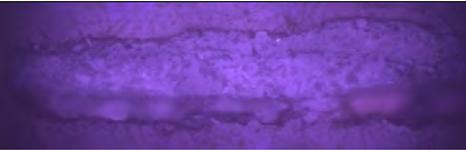
LM-2831.19		
Côté A		
Vue générale	Microscope 5x, recto	Microscope 5x, verso
		
lumière réfléchi		Champ clair
		
UV 510-560 nm		UV 450-490 nm
		

Tableau 22 : coupe enrobée, LM2831.19, face B

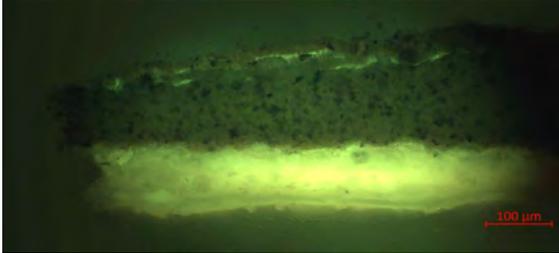
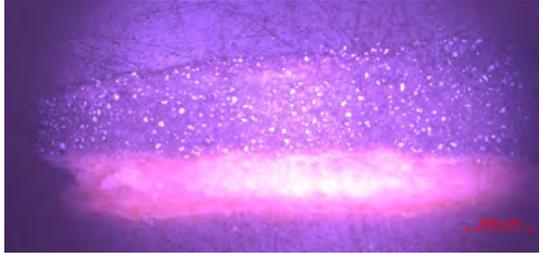
LM-2831.37		
Côté A		
Vue générale	Microscope 5x, recto	Microscope 5x, verso
		
Lumière réfléchie		Lumière réfléchie
		
UV 510-560 nm		UV 450-490 nm
		

Tableau 23 : coupe enrobée, LM2831.31, face A

4. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (FRX) portable

La RFX portable est une technique d'analyse élémentaire non invasive très répandue dans le domaine du patrimoine culturel²⁵². C'est une analyse de surface qui a pour principe est d'exciter la matière avec des rayons X, puis de mesurer les radiations secondaires émises par la fluorescence des éléments constitutifs de la matière analysée²⁵³. Elle va donc nous aider à l'identification des principaux éléments qui composent le verre et la couche picturale (CP).

Équipement :

Les mesures par spectroscopie de fluorescence X ont été effectuées avec un instrument portatif Tracer 5G de Bruker (h-FRX), monté sur un trépied.

- *Condition opératoire pour l'analyse de la composition du verre :*

Le spectromètre est équipé d'un détecteur SDD avec une fenêtre en graphène et une purge d'hélium permettant la détection d'éléments légers (à partir du sodium). Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un des programmes internes prédéfinis présents dans le spectromètre, à savoir le « glass helium dual ». Ce programme réalise l'analyse en deux phases, dans les conditions suivantes :

- Phase I : 50 KeV, 15 sec, filtre Cu/Ti/Al
- Phase II : 15 KeV, 60 sec, sans filtre

Un algorithme interne permet de calculer la concentration de nombreux éléments (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Zr, Mo, Sn, Sb, Ba, La, C et Pb) présents dans la matrice vitreuse. Toutes les compositions sont exprimées en % de poids d'oxydes. Le point de mesure a un diamètre de 3mm.

- *Condition opératoire pour l'analyse de la CP :*

Mode sélectionné : Spectrometer mode. Il s'agit d'une méthode de détection pouvant être utilisée pour n'importe quel type de matériau. Permet d'analyser tous les éléments de Mg à U en une seule phase et sans filtre. Durée 60 secondes, 20 kV, 60 µa.

4.1. Analyse de la composition des verres LM-2831

Commentaires et limites d'analyse

Pour l'analyse de la composition du verre, trois verres de la collection ont été analysés sur trois ou quatre zones différentes. Les zones analysées se concentrent majoritairement sous le pied (indiquées dans le tableau sous « base »). Des analyses supplémentaires ont été menées sur le côté d'un verre (indiquées dans le tableau sous « side »). Les résultats obtenus sont exprimés en % du poids d'oxyde.

²⁵² Regert et Guerra, 2015, p. 138

²⁵³ Potts, 2005, p. 410

Nous avons converti la moyenne des données obtenues en % molaire. La méthode et les facteurs de conversion proviennent de l'ouvrage de Davison, 2006, p. 181.

Zone de mesures

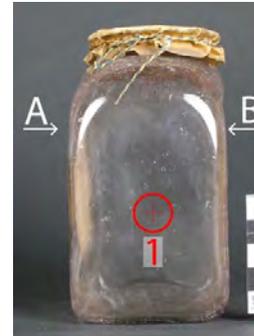


Fig. 75 : analyse FRX, indication des zones analysées pour la "base"

Fig. 76 : analyse FRX, zone analysée pour le "side"

Résultats d'analyses

Moyenne des résultats obtenus exprimés en % molaire						
Oxyde	% Poids	Ecart type	Facteur	Proportions molaires relatives		% molaire
SiO2	82,487	2,557	0,601	137,249		89,405
K2O	9,387	0,690	0,942	9,965		6,492
MgO	0,112	0,062	0,403	0,279		0,181
Al2O3	0,462	0,504	1,020	0,453		0,295
P2O5	0,330	0,110	1,420	0,232		0,151
SO3	0,721	0,488	0,803	0,897		0,585
CaO	1,996	0,191	0,561	3,558		2,318
TiO2	0,130	0,042	0,799	0,163		0,106
MnO	0,457	0,075	0,710	0,644		0,419
Fe2O3	0,117	0,022	1,597	0,073		0,048
				153,514		100,000
			Agent formateur	90,436		
			Fondant alcalin	6,492		
			Stabilisant	2,605		
				99,533		

Tableau 24 : conversion de la moyenne des résultats obtenus par FRX en pourcentage molaire

Résultats obtenus pour l'ensemble des mesures - exprimés en % de poids d'oxyde																Somme autres	Somme total oxydes					
Objet Nr.	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	FeO	Na2O	Li2O	autres	total							
Glass check	3,809	0,885	71,338	0,708	0,112	0,1482	0,006	0,2237	0,007	7,268	0,025	0,025	0,003	0,035	97,609							
pharmacie																						
LM-2831.10_base_1	0,131	0,000	0,116	0,092	84,388	0,254	0,238	0,013	0,2614	0,007	10,4332	0,004	1,917	0,014	0,138	0,005	0,438	0,072	0,089	0,076	0,050	98,200
LM-2831.10_base_2		0,027	0,121	0,039	77,038	0,214	0,222	0,012	0,2561	0,006	9,0785	0,003	1,685	0,013	0,036	0,004	0,317	0,061	0,09	0,076	0,213	89,132
LM-2831.10_base_3	0,069	0,0298	0,132	0,040	80,299	0,222	0,241	0,012	0,3998	0,008	9,4536	0,002	1,751	0,013	0,081	0,004	0,355	0,062	0,106	0,078	0,138	93,093
LM-2831.10_side_1	0,050	0,0287	0,223	0,042	83,653	0,251	0,264	0,013	0,3815	0,007	8,7227	0,001	1,875	0,013	0,148	0,005	0,425	0,069	0,094	0,076	0,032	95,914
LM-2831.39_base_3	0,103	0,029	1,542	0,053	80,314	0,225	0,280	0,014	0,9505	0,011	9,8057	0,003	2,008	0,014	0,125	0,005	0,488	0,075	0,150	0,033	0,130	96,066
LM-2831.39_base_2	0,038	0,027	0,226	0,042	84,490	0,225	0,278	0,013	0,7682	0,010	8,1326	0,003	2,239	0,015	0,150	0,005	0,524	0,077	0,119	0,029	0,097	97,072
LM-2831.39_base_1	0,148	0,0299	0,200	0,043	85,184	0,257	0,329	0,014	0,6771	0,010	9,8091	0,003	2,211	0,015	0,166	0,005	0,524	0,078	0,115	0,029	0,046	99,487
LM-2831.33_base_1	0,072	0,0282	0,247	0,043	84,290	0,254	0,329	0,014	0,6773	0,009	8,7993	0,002	2,050	0,014	0,134	0,005	0,452	0,072	0,138	0,031	0,100	97,380
LM-2831.33_base_2	0,222	0,0298	0,625	0,046	82,403	0,251	0,57	0,02	1,8847	0,015	9,8533	0,003	2,148	0,015	0,165	0,005	0,524	0,078	0,132	0,031	0,077	98,673
LM-2831.33_base_3	0,178	0,0298	1,187	0,051	82,806	0,251	0,448	0,015	1,0094	0,011	9,7866	0,003	2,108	0,014	0,161	0,005	0,525	0,078	0,140	0,032	0,074	98,422

Tableau 25 : résultats obtenus pour l'analyse FRX des verres, principaux oxydes identifiés. Les éléments avec moins de 0.001 en % de poids ont été classés sous « autre » ©SNM, Tiziana Lombardo, 2023

4.2. Analyse de la composition des verres échantillons tests

Résultats obtenus pour échantillons utilisés au test de l'adhésif																	
exprimés en % de poids d'oxyde																	
Objet n°	Na2O	Na2O Err	MgO	MgO Err	Al2O3	Al2O3 Err	SiO2	SiO2 Err	SO3	SO3 Err	K2O	K2O Err	CaO	CaO Err	Fe2O3	Fe2O3 Err	Somme oxyde
Collection Hallwyl, échantillon test																	
1998 Hallwyl_test_1	6,889	0,188	0,100	0,028	0,249	0,036	72,236	0,213	0,561	0,009	0,028	0,004	8,945	0,028	0,058	0,020	89,339
1999 Hallwyl_test_2	6,379	0,180	0,040	0,027	0,208	0,035	70,378	0,207	0,588	0,009	0,022	0,004	8,517	0,027	0,049	0,019	86,465

Tableau 26 : résultats obtenus pour l'analyse FRX des verres échantillons – test de l'adhésif, principaux oxydes identifiés. Les éléments avec moins de 0.001 en % de poids ont été classés sous « autre » et ne figurent pas sur le tableau ©SNM, Tiziana Lombardo, 2023

Résultats obtenus pour échantillons utilisés au test de pénétration																
exprimés en % de poids d'oxyde																
Objet n°	Na2O	Na2O Err	MgO	MgO Err	SiO2	SiO2 Err	P2O5	P2O5 Err	SO3	SO3 Err	K2O	K2O Err	CaO	CaO Err	Fe2O3	Fe2O3 Err
Test pénétr.	3,330	0,172	0,168	0,030	62,166	0,190	0,062	0,010	0,549	0,016	9,187	0,032	3,284	0,018	0,029	0,018
CuO	CuO Err	ZnO	ZnO Err	As2O3	As2O3 Err	SrO	SrO Err	SnO2	SnO2 Err	BaO	BaO Err	PbO	PbO Err	Somme oxydes		
0,010	0,005	0,010	0,004	0,330	0,044	0,038	0,003	0,015	0,005	4,134	0,140	4,288	0,073	87,601		

Tableau 27 : résultats obtenus pour l'analyse FRX des verres échantillons – test de pénétration, principaux oxydes identifiés. Les éléments avec moins de 0.001 en % de poids ont été classés sous « autre » et ne figurent pas sur le tableau ©SNM, Vera Hubert, 2023

4.3. Analyse élémentaire de la CP

Cette méthode d'analyse a permis l'identification des éléments principaux constitutifs de la couche picturale. Le choix des objets a néanmoins été limité par l'état de conservation de la CP. Les critères de sélection ont été les suivants :

- Avoir une CP suffisamment stable pour permettre une analyse (l'appareil doit être le plus proche possible de la surface)
- Avoir suffisamment de matière disponible pour l'analyse (de nombreux objets ont des inscriptions très lacunaires)
- Avoir au moins un objet par typologie identifiée

Avec ces critères établis, seul un petit nombre d'objets a pu être analysé. Un autre point à souligner est que le soufre et le potassium ont été identifiés sur toutes les inscriptions analysées. Ils peuvent probablement provenir de produits de dégradation du verre, comme expliqué dans le chapitre portant sur l'analyse IRTF des sels (voir annexe 5.1, Analyse des sels, p. 117-123). Toutefois, il n'est pas exclu qu'ils puissent parfois être associés à certains pigments.

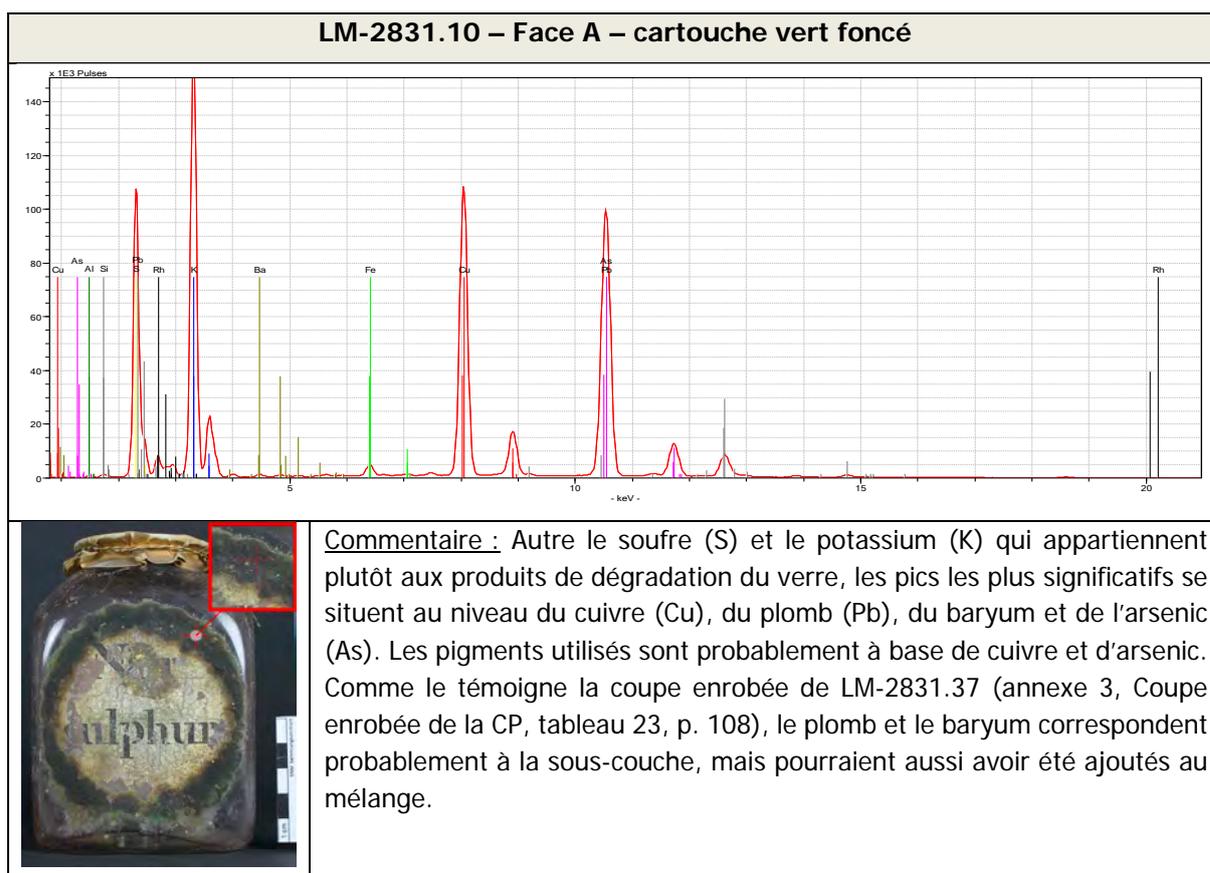


Tableau 28 : analyse micro-FRX_LM2831.10A, cartouche vert ©SNM, Vera Hubert, 2023

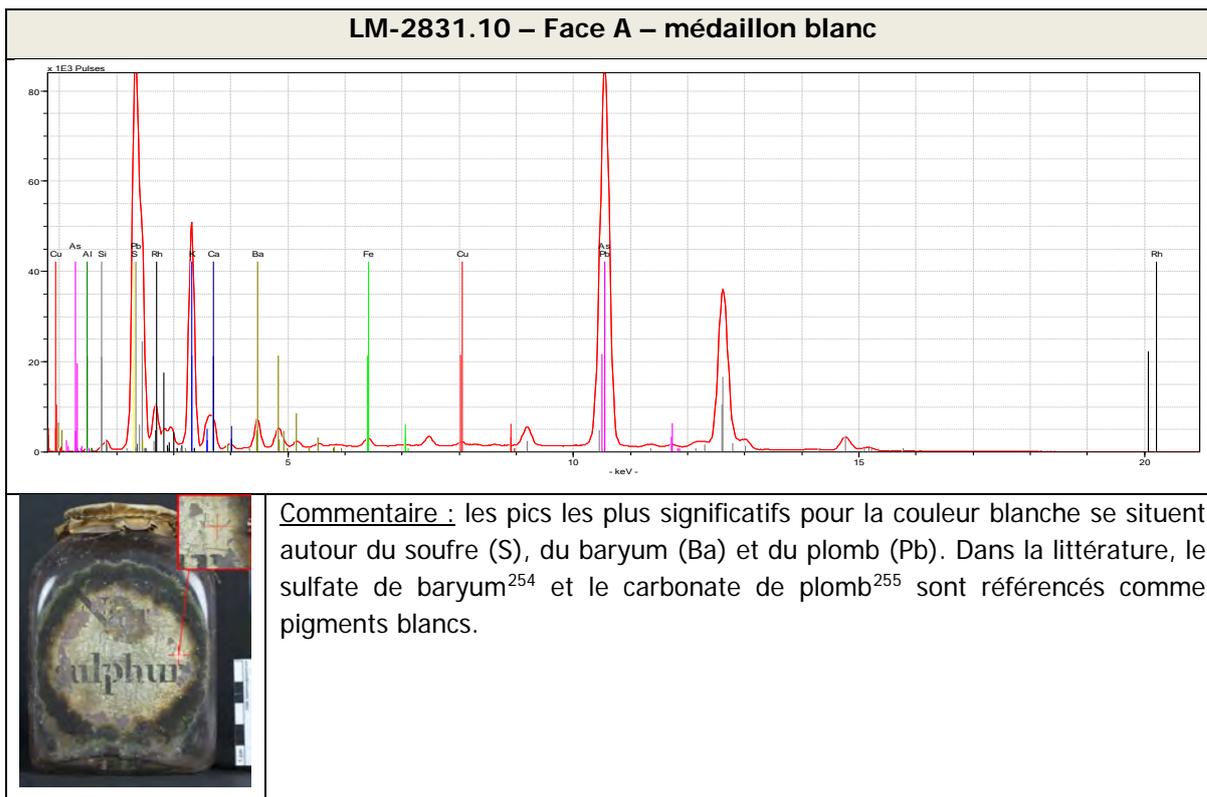


Tableau 29: analyse micro-FRX_LM2831.10A, médaillon blanc ©SNM, Vera Hubert, 2023

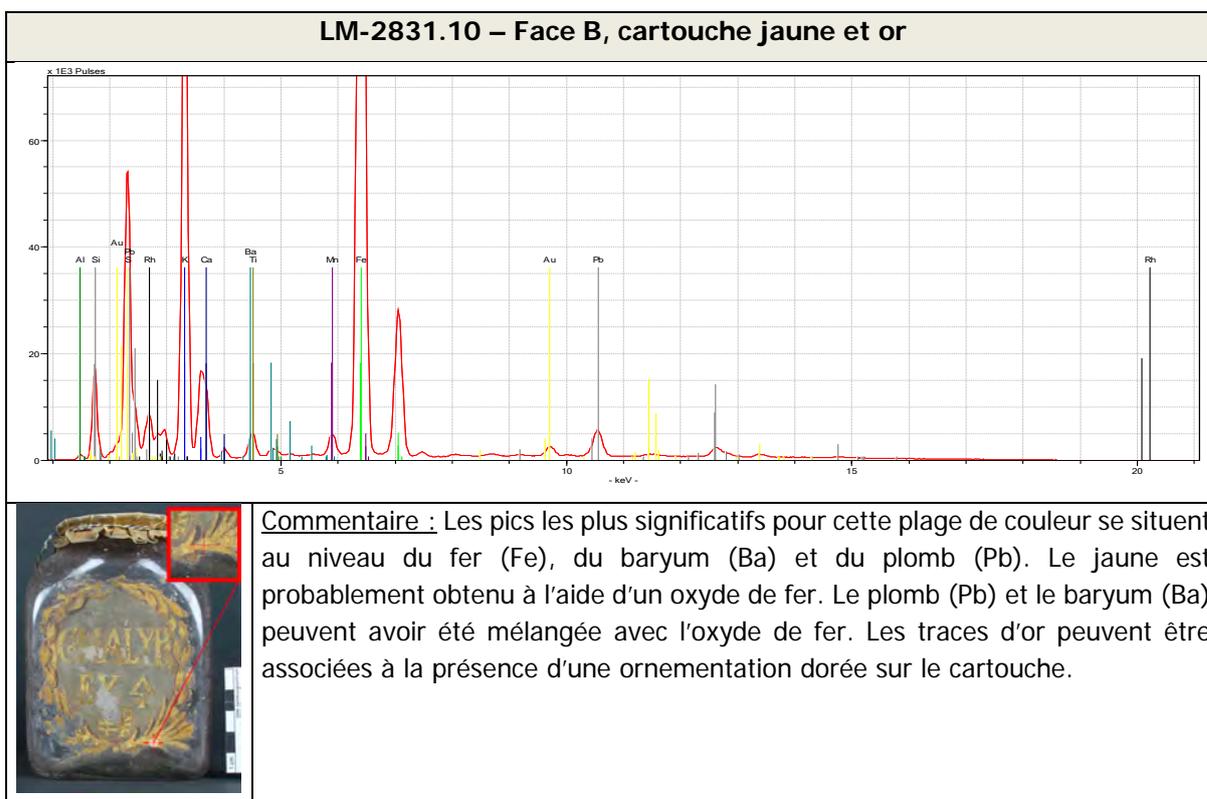
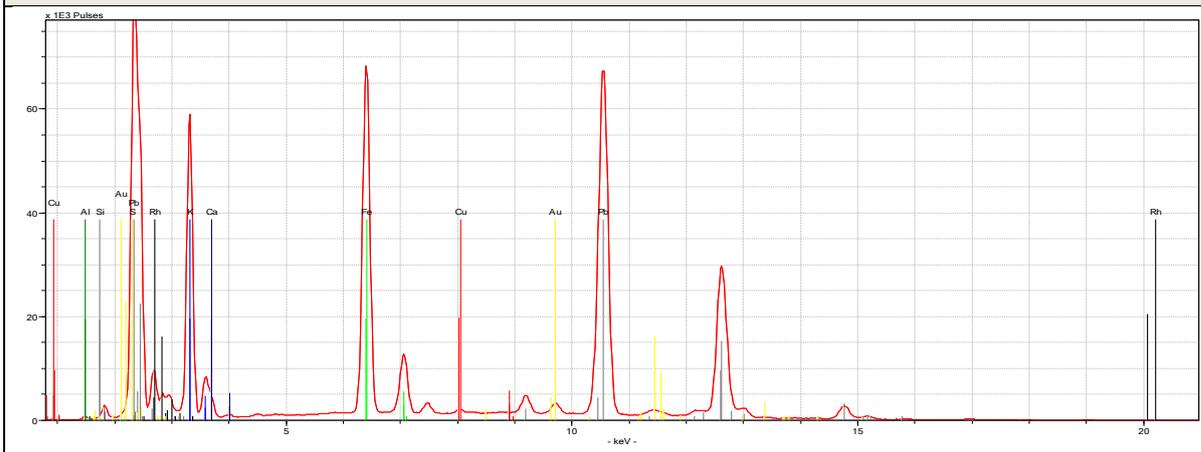


Tableau 30 : analyse micro-FRX_LM2831.10B, cartouche jaune ©SNM, Vera Hubert, 2023

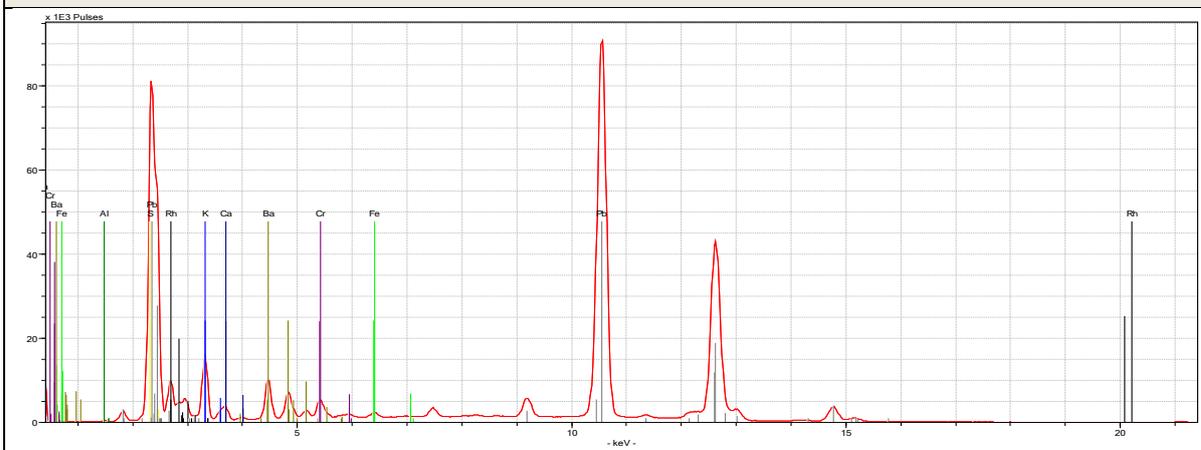
²⁵⁴ Feller (éd.), 2012, p. 47

²⁵⁵ FitzHugh (éd.), 2012, p.67

LM-2831.10 – Face B, médaillon brun

Commentaire : Les pics les plus significatifs se situent au niveau du soufre (S), du potassium (K), du fer (Fe) et du plomb (Pb), éventuellement le calcium (Ca) et le cuivre (Cu). Un pigment à base de fer semble avoir été utilisé pour la couche picturale. Comme le témoigne la coupe enrobée de LM-2831.18 (annexe 3, Coupe enrobée de la CP, tableau 21, p. 107) le plomb est probablement associé à la sous couche. Le potassium et le soufre peuvent provenir des produits de dégradation du verre.

Tableau 31 : analyse micro-FRX_LM2831.10A, médaillon brun ©SNM, Vera Hubert, 2023

LM-2831.12 – Face A, bordure jaune

Commentaire : les pics les plus significatifs pour cette plage de couleur se situent au niveau du baryum (Ba), du chrome et du plomb (Pb), éventuellement du calcium (Ca). Le baryum et le plomb peuvent être associés au blanc du médaillon (voir tableau 29), sur lequel a été peinte la couche jaune. Le jaune quant à lui est probablement un jaune chrome.

Tableau 32 : analyse micro-FRX_LM2831.12A, bordure jaune ©SNM, Vera Hubert, 2023

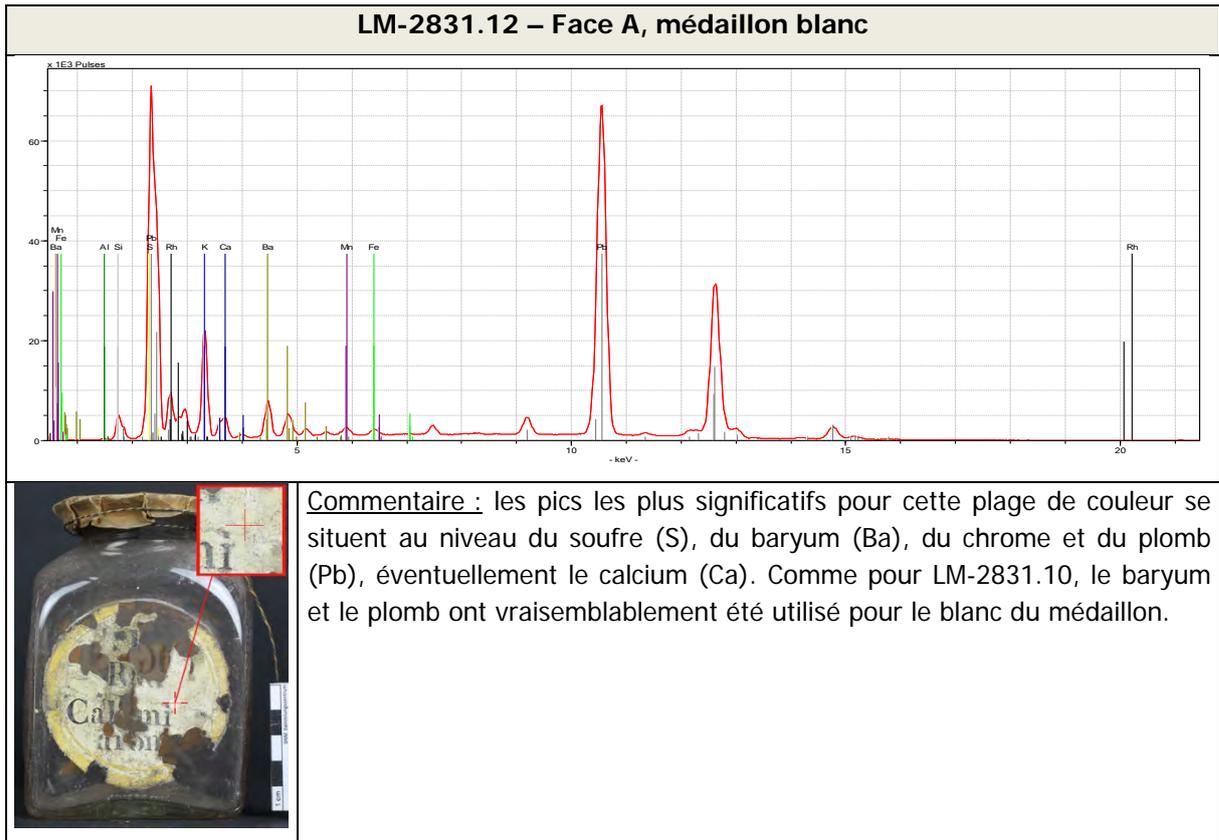


Tableau 33 : analyse micro-FRX_LM2831.12A, médaillon blanc ©SNM, Vera Hubert, 2023

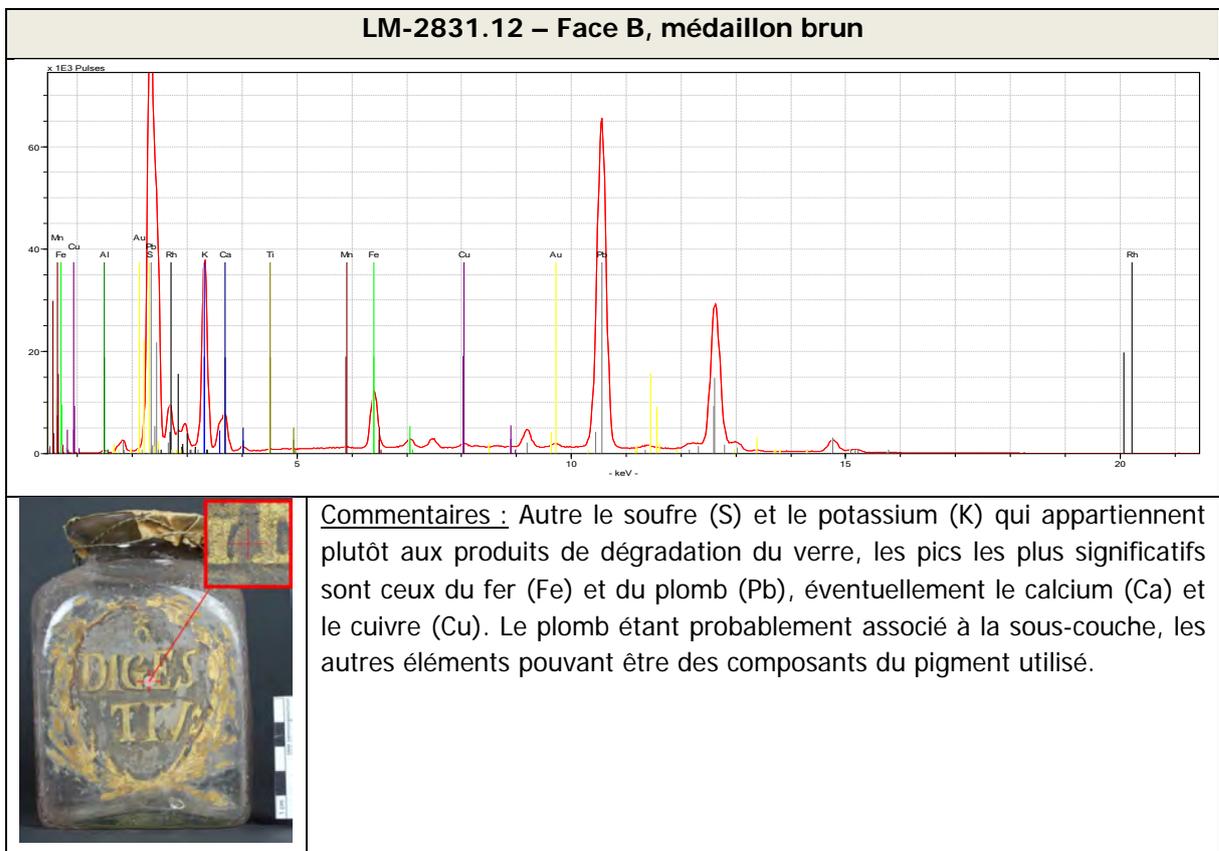


Tableau 34: analyse micro-FRX_LM2831.12B, médaillon brun ©SNM, Vera Hubert, 2023

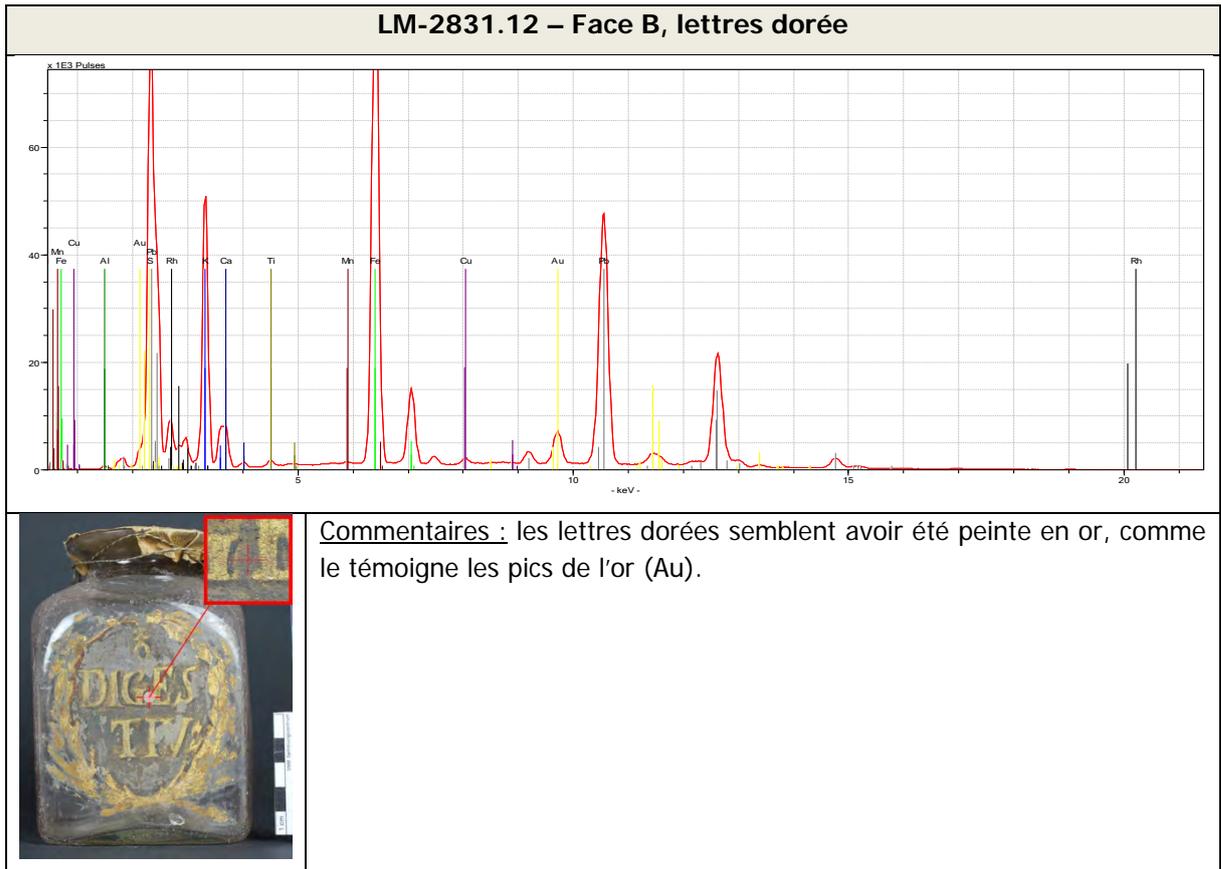


Tableau 35 : analyse micro-FRX_LM2831.12, lettres dorées ©SNM, Vera Hubert, 2023

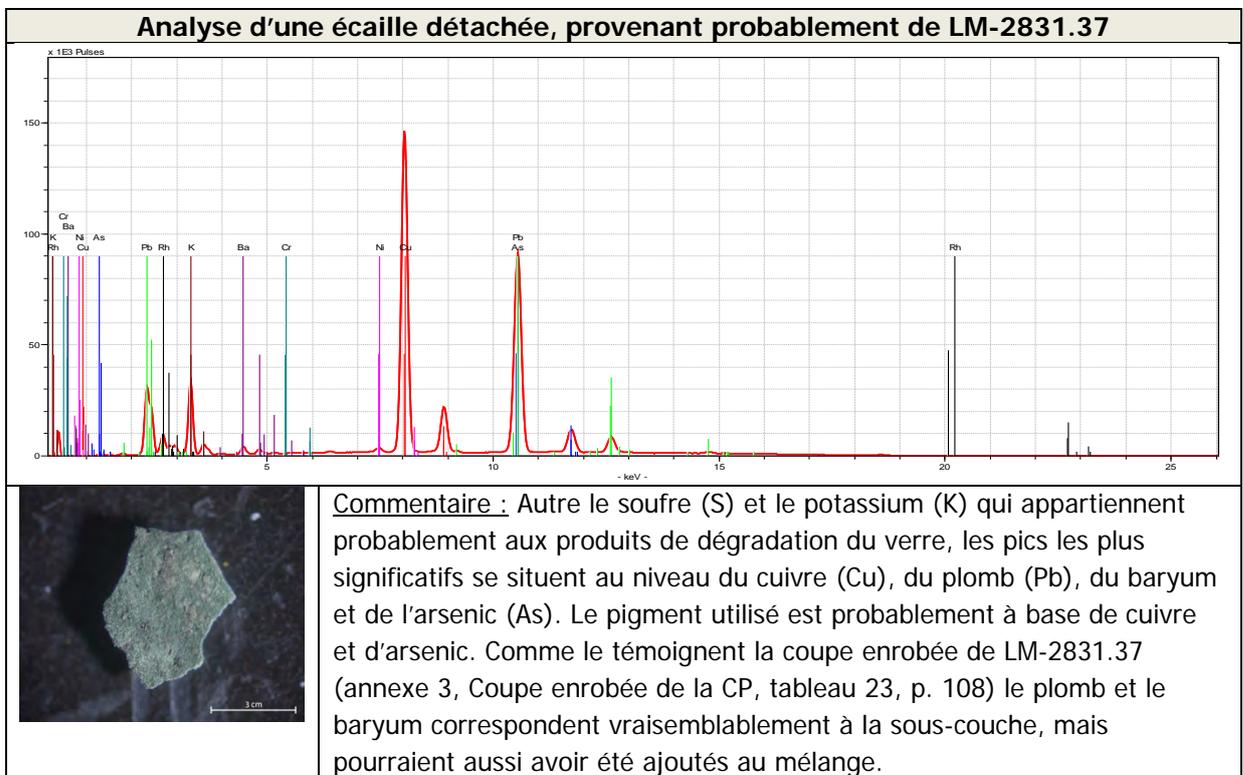


Tableau 36 : analyse micro-FRX_écaille de peinture, probablement LM2831.37 ©SNM, Katarina Schmidt-Ott, 2023

5. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

« La spectroscopie infrarouge est la technique la plus couramment utilisée pour la caractérisation des structures moléculaires. Les liaisons moléculaires sont excitées par l'absorption de la lumière dans le domaine des longueurs d'ondes infrarouges (en général de 4000 à 200 cm^{-1}). Les groupes fonctionnels de chaque composant (amorphe, cristallins, minéraux ou organiques) peuvent être analysés avec une limite de détection d'environ 5%. Un spectre caractéristique peut être associé à chaque composant. Cette technique présente l'avantage de permettre une analyse de l'ensemble de l'échantillon, sans devoir séparer la phase minérale de la phase organique. La spectroscopie infrarouge est largement utilisée pour l'identification des pigments, des liants et des composants de dégradation »²⁵⁶.

Équipement : IRTF spectromètre Jasco 6600 avec microscope IRT 7100

Méthode : cellule de compression diamant.

Longueur d'onde : 4000 à 600 cm^{-1}

5.1. Analyse des sels

Une sélection de 6 verres pour l'analyse des sels a été faite. Le choix s'est porté sur les objets les plus représentatifs du corpus, ainsi que sur quelques cas plus particuliers. Trois micros-prélèvements par objet ont été réalisés dans des zones caractéristiques de la problématique soulevée. L'objectif était d'identifier certains facteurs ayant pu contribuer aux processus d'altération du verre et de la couche picturale, ainsi que de comprendre une partie des enjeux liés à la conservation des objets.

Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une spatule métallique, puis recueillis sur des lames de microscope à cavités. Les outils ont été nettoyés avec de l'éthanol entre chaque prélèvement, afin d'éviter la contamination des échantillons. Tous les prélèvements ont été conservés entre deux lames de microscopes scellées avec deux bandes adhésives et numérotés.

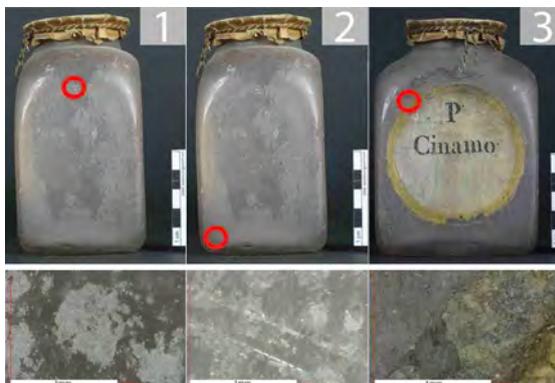
Le tableau ci-dessous documente avec des photos les zones de prélèvement et récapitule les objectifs et les interprétations des spectres IRTF obtenus. Les analyses des sels ont été réalisées à l'aide d'un appareil IRTF en transmission, utilisant une cellule compression diamant. Chaque prélèvement a fait l'objet d'un mapping de 3 à 4 points.

Limites : Au vu du grand nombre de spectres obtenus (>100), nous avons pris le choix de ne sélectionner ici que les plus représentatifs pour chaque objet. L'identification des substances analysées n'est pas exhaustive en raison du nombre de substances présentes dans un échantillon et de la proximité des pics. A 1600 cm^{-1} , par exemple, l'identification des oxalates, des formiates ou des carboxylates est particulièrement difficile.

²⁵⁶ Joseph et Brambilla, 2023

Objet représentatif du corpus. Objectif :

- Savoir s'il existe différents types de sels selon les zones, surface du verre et proche de la couche picturale.



1. Sulfate de potassium
2. Sulfate de potassium et composé organique (groupement C-H probablement de l'huile siccative).
3. Sulfate de potassium, formiate de sodium et composés organiques (groupement C-H, produits de dégradation du liant : oxalates).

LM-2831.7

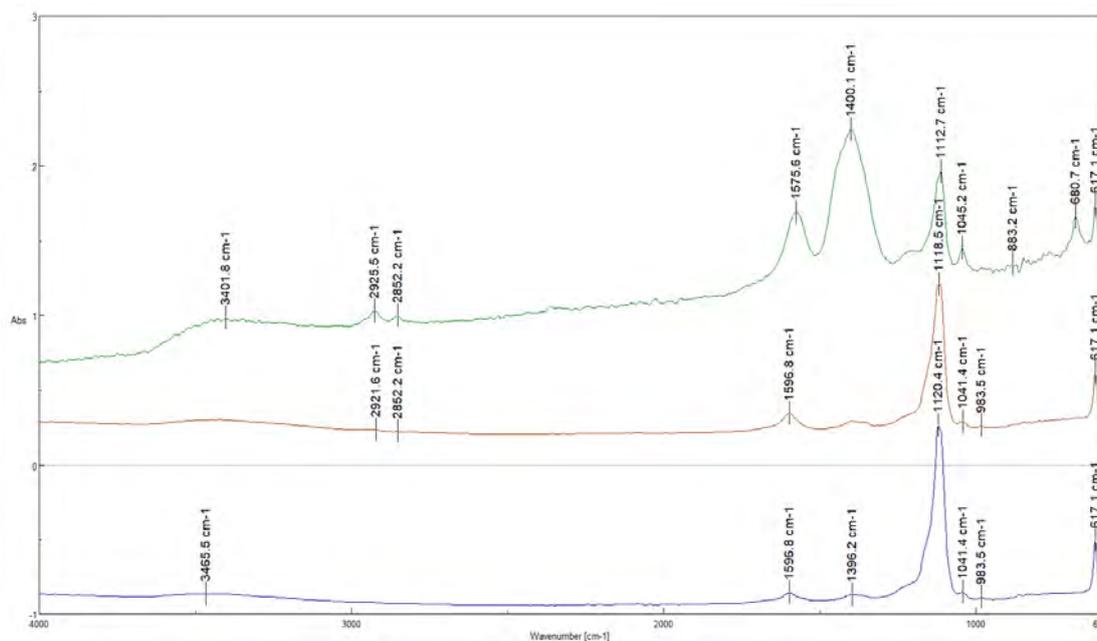


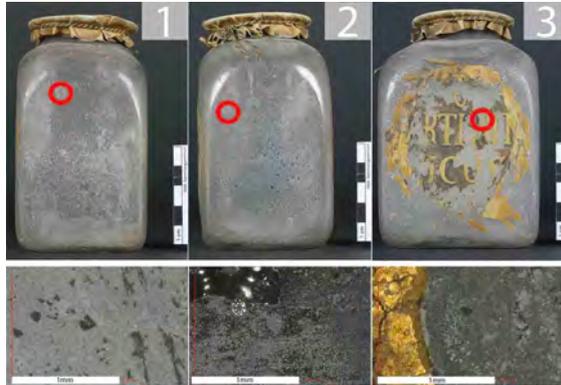
Fig. 77 : Spectre IRTF_LM2831.7. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu),2 (brun),3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

LM-2831.17

En 2013, dans la perspective de savoir si la surface des verres de la collection présentaient des composés à base de formiate et/ou d'acétate, une analyse IRTF en réflexion directement sur la surface de l'objet (sans prélèvement) a été réalisée. Les résultats obtenus ont confirmé la présence de formiate. L'interprétation actuelle de ces spectres n'a pas permis d'identifier le sulfate de potassium en raison de la proximité des pics des silicates (surface du verre) et de celui du sulfate de potassium.

Objectifs actuels :

- Dans le but d'obtenir une caractérisation plus exhaustive des sels de surface, l'objectif serait de savoir si d'autres sels sont présents à la surface du verre.
- Savoir s'il existe différents types de sels selon les zones, surface du verre et proche de la couche picturale.



Commentaires :

1. Sulfate de potassium, composés organiques (C-H probablement de l'huile siccative), éventuellement du formiate de potassium, de sodium ou de l'acétate de sodium ; le plus probable étant le formiate de potassium.
2. Sulfate de potassium, présence de composés organiques (produit de dégradation du liant : oxalates), de silicate (verre), éventuellement du sulfate de calcium.
3. Sulfate de potassium, composés organiques (groupement C-H probablement de l'huile siccative, produit de dégradation du liant : oxalates), formiate de potassium, de sodium ou de l'acétate de sodium ; le plus probable étant le formiate de potassium.

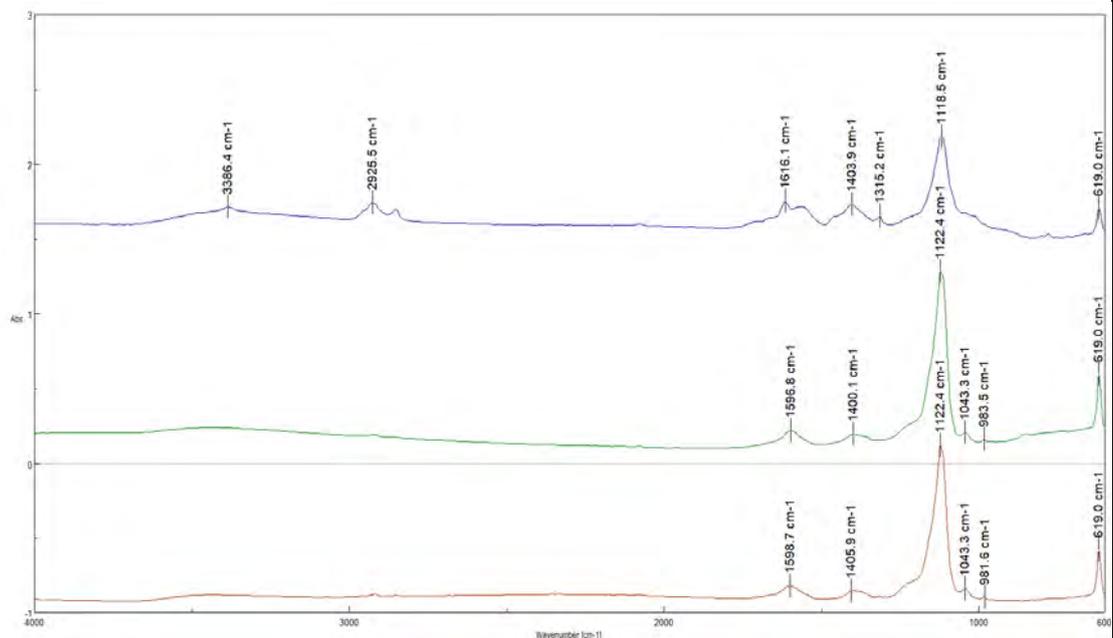
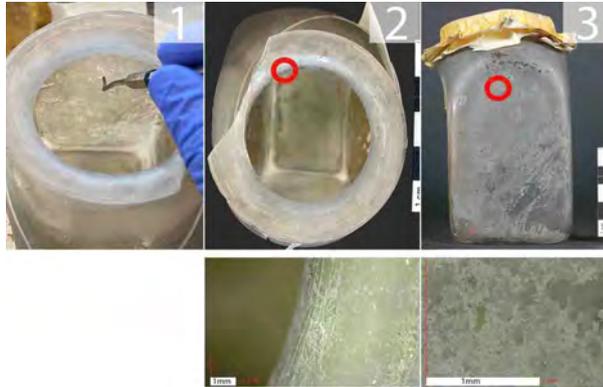


Fig. 78 : Spectre IRTF_LM-2831.17. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(brun), 2 (vert), 3 (bleu) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

Objet appartenant à la catégorie des objets très altérés. Objectifs :

- Identifier les sels solides de la surface extérieure.
- Identifier les sels déliquescents présents à l'intérieur du flacon.
- Comprendre si des traces de l'ancienne substance contenue (cinnabre) sont encore présentes et si la substance d'origine a pu participer à la formation de sels.



Commentaires :

LM-2831.18

1. Sulfate de potassium. Des faibles quantité d'un sel organique (le plus probable étant le calcium acetate formate).
2. Sulfate de potassium, composés organiques (groupement C-H) et éventuellement du formiate de potassium, de sodium ou de l'acétate de sodium ; le plus probable étant le formiate de potassium.
3. Sulfate de potassium, éventuellement du formiate de potassium, de sodium ou de l'acétate de sodium ; le plus probable étant le formiate de potassium. Présence de composés organiques (groupement C-H probablement de l'huile siccative).

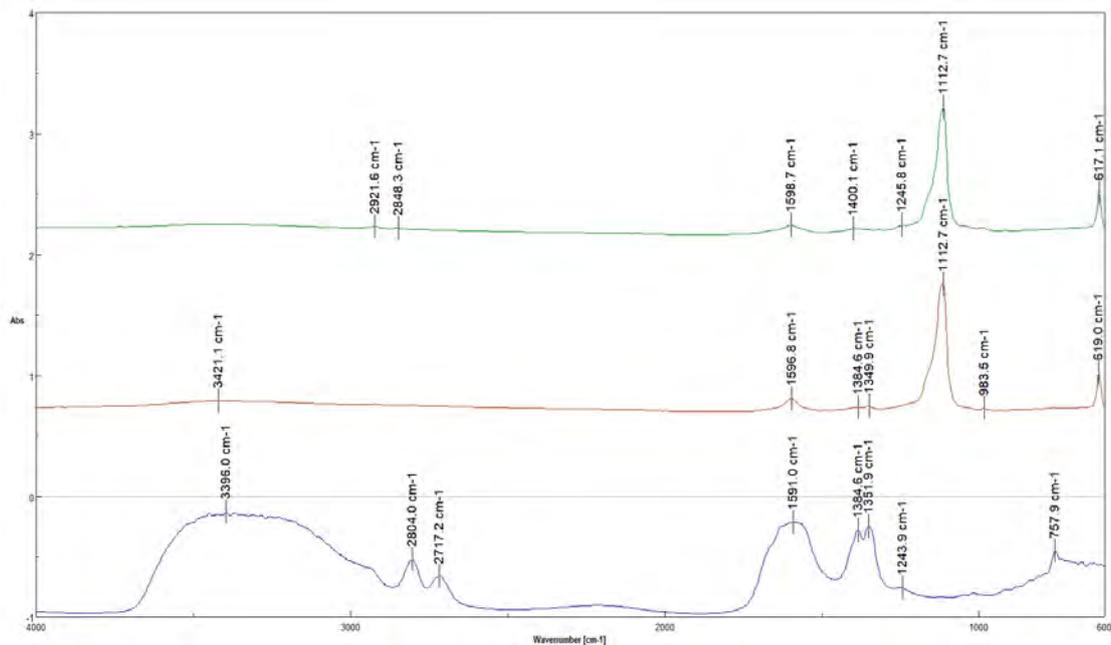


Fig. 79 : Spectre IRTF_LM-2831.17. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu), 2 (brun), 3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

En 2013, dans la perspective de savoir si la surface des verres de la collection présentaient des composés à base de formiate et/ou d'acétate, une analyse IRTF en réflexion directement sur la surface de l'objet (sans prélèvement) a été réalisée. Les résultats obtenus ont confirmé la présence de formiate. L'interprétation actuelle de ces spectres n'a pas permis d'identifier le sulfate de potassium en raison de la proximité du pic des silicates (surface du verre) et de celui du sulfate de potassium.

Objectifs actuels :

- Afin d'obtenir une caractérisation plus exhaustive des sels de surface, l'objectif serait de savoir si d'autres sels sont présents à la surface du verre.
- Identification des cristaux sur le couvercle afin de comprendre leur source.



Commentaires :

1. Identification difficile, d'origine probablement organique. Il est possible d'affirmer que ces cristaux ne proviennent pas de la cellulose du couvercle, de l'ancienne substance contenue, de produits de dégradations du verre (sels) ou du papier.
2. Sulfate de potassium, éventuellement du formiate de potassium, de sodium ou de l'acétate de sodium ; le plus probable étant le formiate de potassium. Présence de composés organiques (groupement C-H).
3. Sulfate de potassium, présence de composés organiques (groupement C-H, produit de dégradation du liant : oxalates), éventuellement du formiate de potassium, de sodium ou de l'acétate de sodium ; le plus probable étant le formiate de potassium.

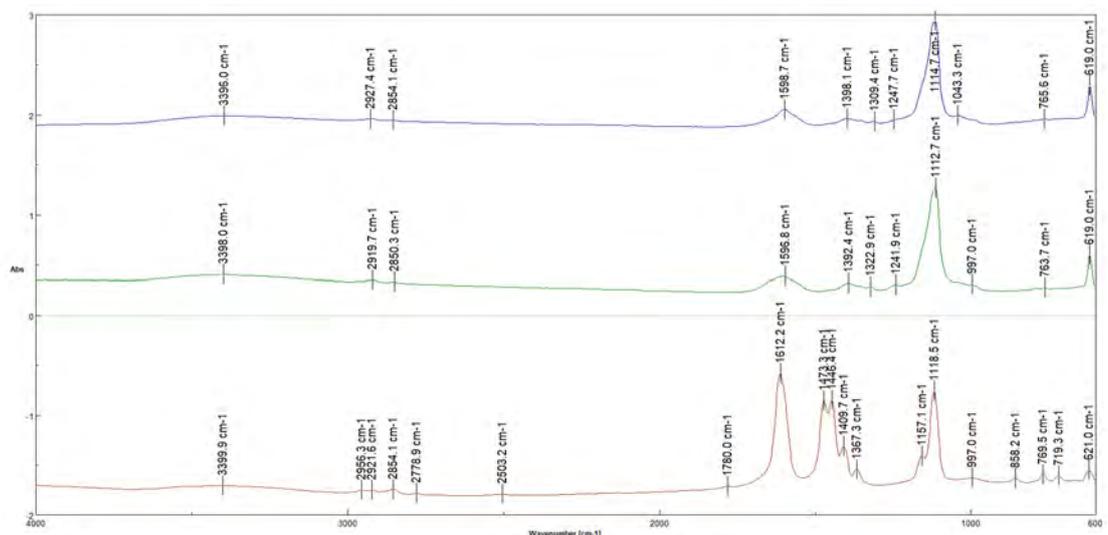


Fig. 80 : Spectre IRTF_LM-2831.19. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(brun), 2 (vert), 3 (bleu) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

LM-2831.19

LM-2831.29

Objet appartenant à la catégorie des objets moyennement altérés. Objectifs :

- Identifier les sels solides de la surface extérieure.
- Identifier les sels déliquescents présents à l'intérieur du flacon.
- Comprendre si des traces d'une des deux anciennes substances contenues (ambre et mercure) sont encore présentes et si la substance d'origine a pu participer à la formation de sels.



Commentaires :

1. Prélèvement hétérogène. Présence d'un peu de formiate de potassium et de silicate (verre). Un élément non identifié d'origine organique (amide ?). Cet élément ne correspond à aucun produit d'altération du verre (sels), d'un liant (huile, résine, etc) ou de l'ancien contenu.
2. Sulfate de potassium (majoritairement) et formiate de potassium.
3. Sulfate de potassium, formiate de potassium, composés organiques (groupement C-H) et O-H.

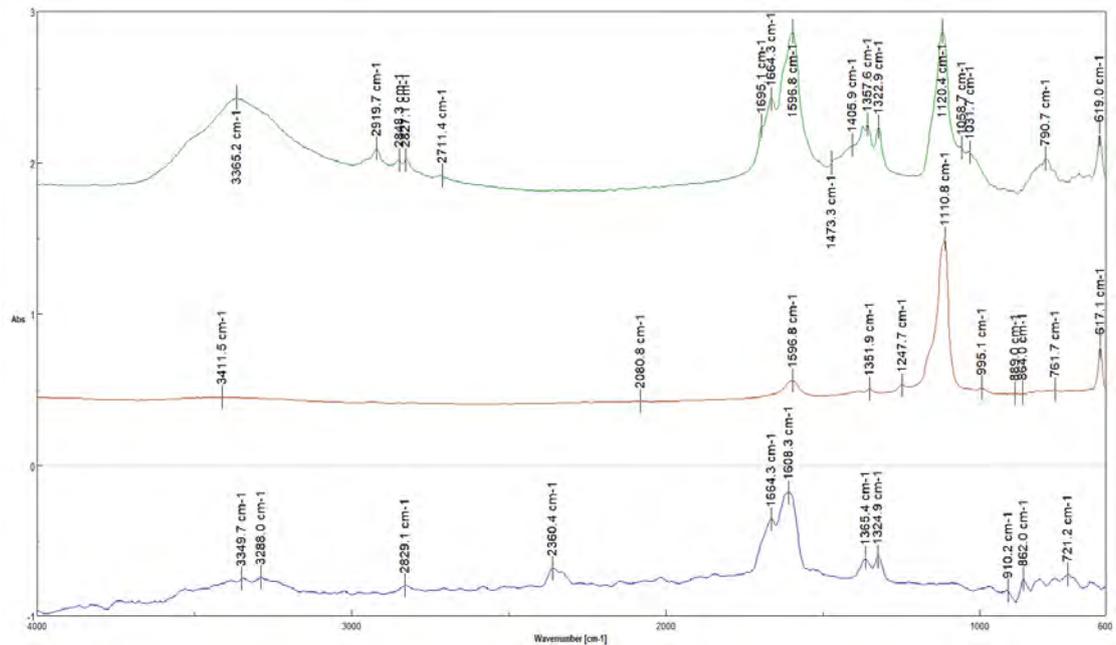


Fig. 81 : Spectre IRTF_LM-2831.29. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu),2 (brun),3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

Objet représentatif du corpus. Objectif :

- Savoir s'il existe différents types de sels selon les zones, surface du verre et proche de la couche picturale.



Commentaires :

1. Prélèvement, très hétérogène. Sulfate de potassium, carbonate de plomb (couche picturale), nombreux composés organiques (huile siccative, produit de dégradation du liant : carboxylates et oxalates). Identification difficile de certains pics du spectre : blanc de plomb saponifié de la CP ou formiate ?
2. Sulfate de potassium et formiate de potassium. Quelques composés organiques (C-H).
3. Hétérogène. Carbonate de plomb (couche picturale), composés organiques (produits de dégradation du liant : carboxylates et oxalates), sulfate de potassium.

LM-2831.32

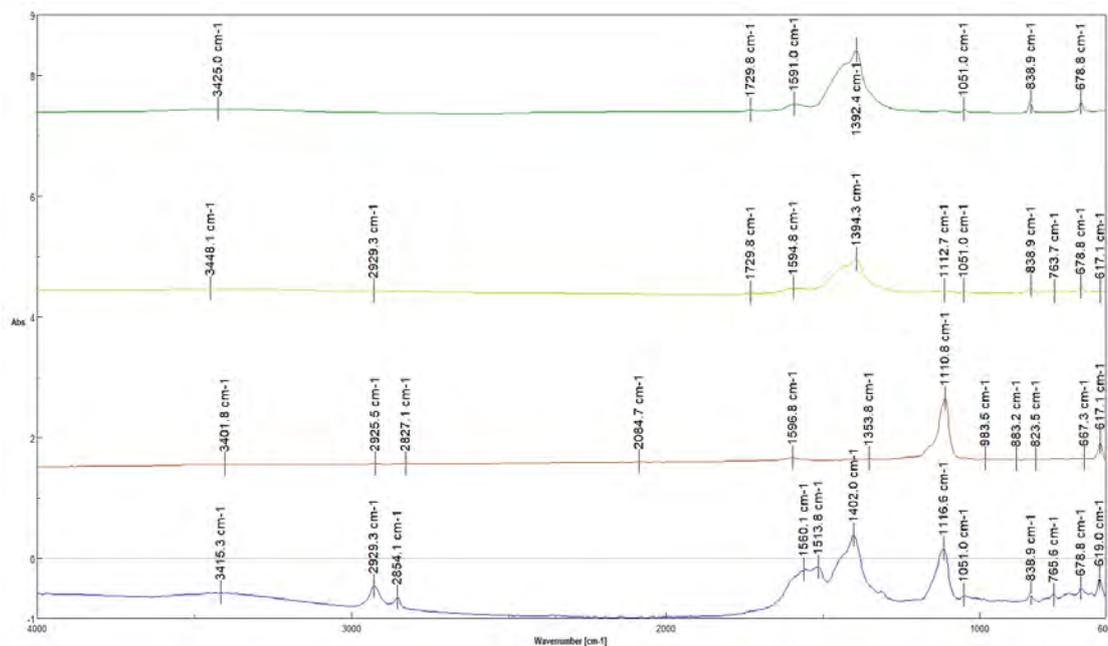


Fig. 82 : Spectre IRTF_LM-2831.32. Spectre représentatif pour chaque point de mapping. De haut en bas : 1(bleu),2 (brun), 2.1 (vert clair), 3 (vert) ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

Tableau 37 : analyse des sels, emplacement des prélèvements et résumé des résultats obtenus

5.2. Analyse du liant et des pigments de la CP

Initialement, notre objectif pour l'analyse des pigments et du liant de la couche picturale (CP) était de réaliser des analyses par réflexion directement sur les objets. Cette approche aurait permis de répondre aux questions concernant l'homogénéité de la composition de la CP et du liant utilisé sur un groupe représentatif d'objets, et ce, sans nécessiter de prélèvement. Cependant, en raison de l'acquisition d'un nouvel appareillage, les configurations existantes et les ajustements effectués n'ont pas permis d'obtenir une bonne définition de spectre. A la suite de ce constat, nous avons décidé de réaliser des analyses sur les coupes enrobées afin de d'identifier les pigments dans les différentes strates observées (annexe 3, Coupe enrobée de la CP, p. 106-108). Malheureusement, en raison de la porosité et de la finesse de la CP, seule la résine utilisée pour l'enrobage a pu être identifiée. Pour ces différentes raisons, nous avons opté pour la méthode d'analyse par transmission avec compression d'une cellule en diamant sur des écailles s'étant détachées du support et pouvant être associées avec certitude à un objet spécifique. Bien qu'il aurait été intéressant de réaliser des analyses IRTF sur les mêmes objets analysés par FRX, cette option n'était pas envisageable en raison des différents états de conservation des objets et des limitations des modalités d'analyses disponibles. Enfin, nous soulignons que la présence de différents composés sur et sous la couche picturale rend l'identification difficile.

LM-2831.18 Face A

Pics blanc de plomb : 3533 / 1403 / 1044 / 681 cm^{-1}

Pics huile siccative : 2928 / 2852 cm^{-1}

Pics produits de dégradation : 1706 cm^{-1} (Acide gras); 1562 cm^{-1} (Saponification / Carboxylate); 1313 cm^{-1} (Oxalate)

Probablement du sulfate de potassium : 1123 cm^{-1}

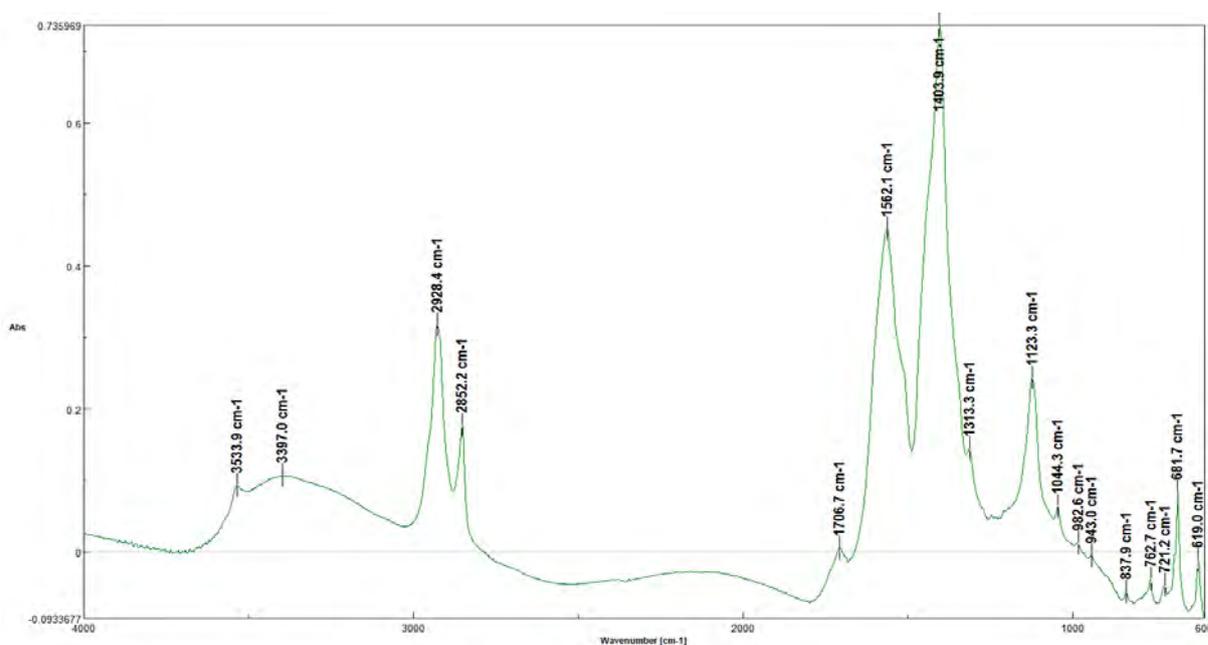


Fig. 83 : spectre IRTF_LM2831.18A, pour identification du liant et des pigments utilisés © SZSNM, Erwin Hildbrand, 2023

Spectre comparatif pour le blanc de plomb

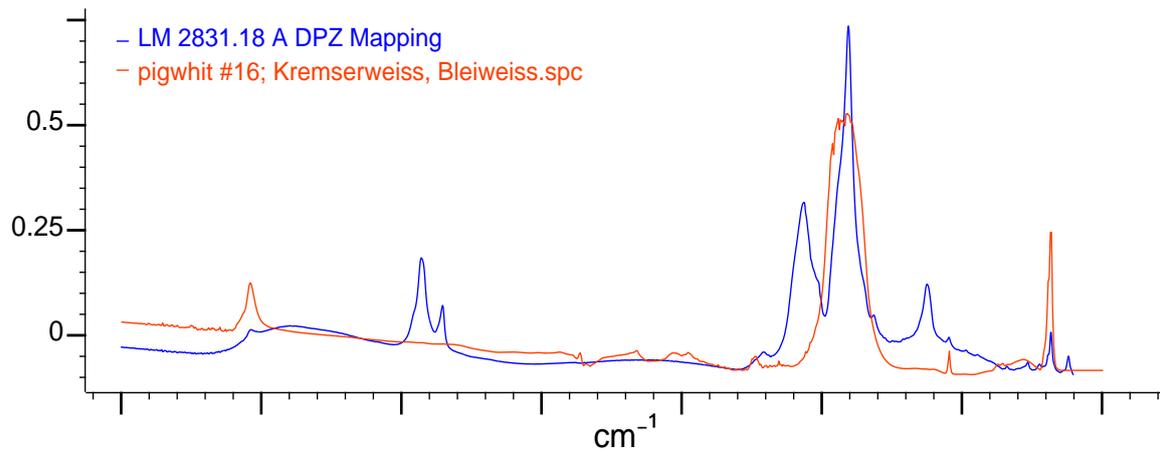


Fig. 84: spectre IRTF_LM2831.18A, mise en comparaison du composé blanc de la CP avec du blanc de plomb ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

LM-2831.18 Face B

Mesure n°5

Pics blanc de plomb : 3531 / 1404 / 1033 / 681 cm⁻¹

Pics huile siccative : 2922 / 2851 cm⁻¹

Pics de produits de dégradation : 1698 cm⁻¹ (Acide gras) ; 1572 cm⁻¹ (Carboxylate) ; 1324 cm⁻¹ (Oxalate)

Éventuellement du sulfate : 1128 / 1113 cm⁻¹

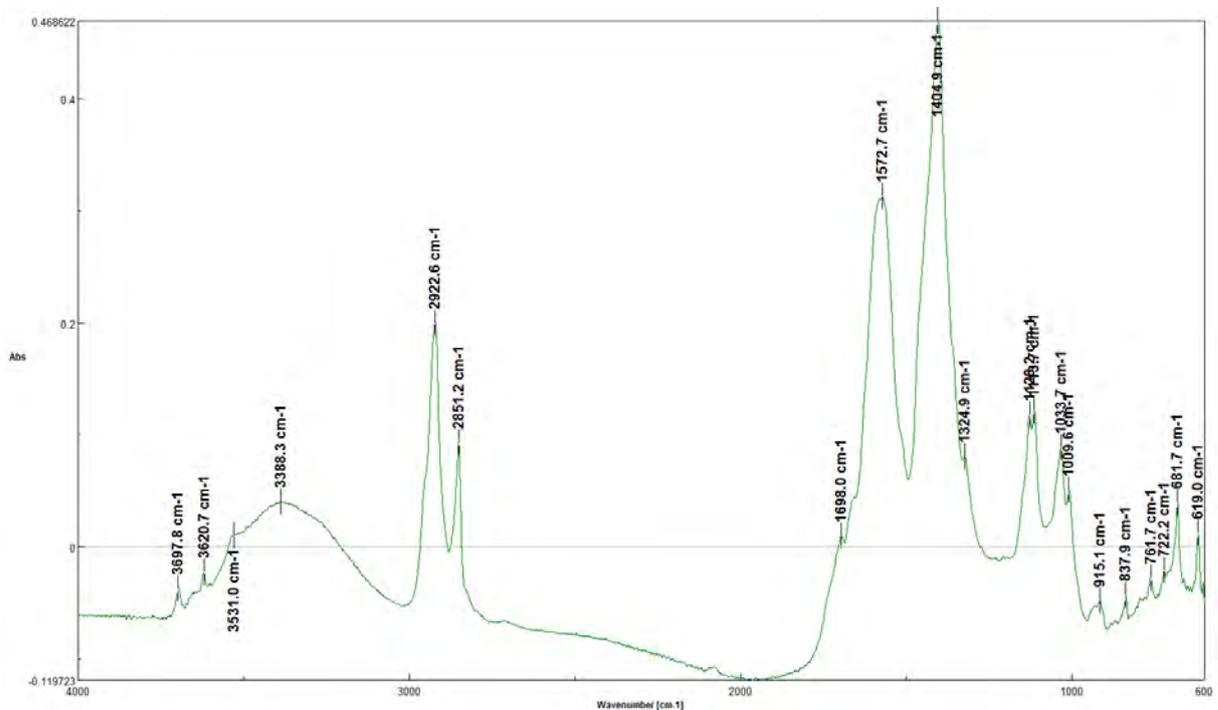


Fig. 85: spectre IRTF_LM2831.18B, mes. 5_identification du liant et des pigments utilisés ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

Mesure n° 7

Pics blanc de plomb : 3518 / 1403 / 1033 / 681 cm⁻¹

Pics huile siccative : 2923 / 2850 cm⁻¹

Pics produits de dégradation : 1322 cm⁻¹ (Oxalate)

Éventuellement sulfate : 1128 / 1112 cm⁻¹

Formiate : 2825 / 2715 / 1597 / 1358 cm⁻¹

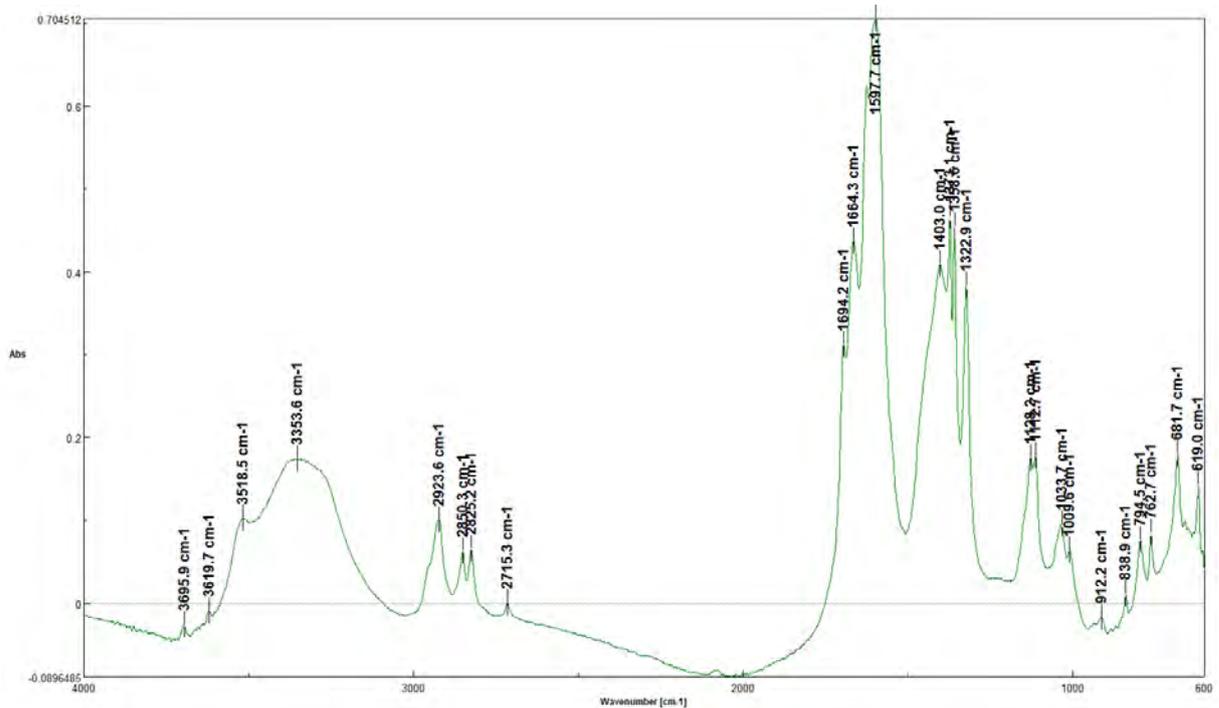


Fig. 86: spectre IRTF_LM2831.18B, mes.7_identification du liant et des pigments utilisés ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

Analyse d'une écaille détachée, provenant probablement de LM-2831.37 face A

Mesure n°1

Pics formiate : 1596 / 1348 cm^{-1}

Pics carbonate : 1402 cm^{-1}

Éventuellement sulfate : 1118 cm^{-1}

Pics huile siccative ou cire : 2918 / 2851 cm^{-1}

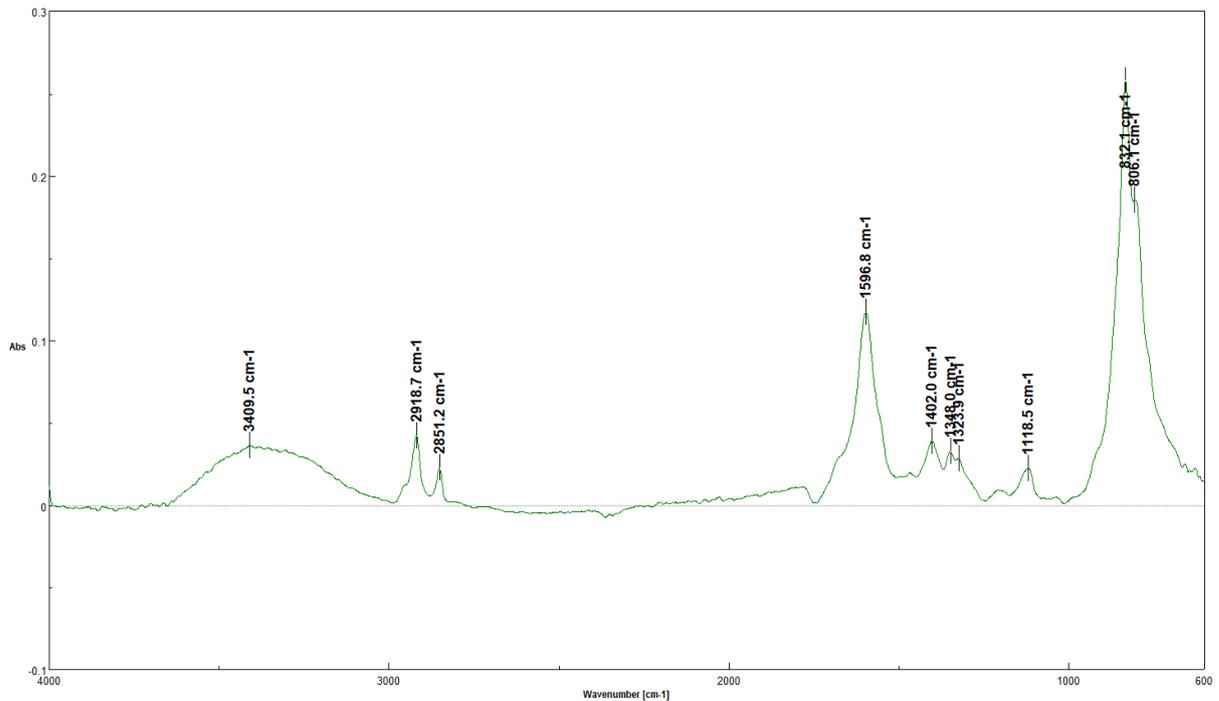


Fig. 87 : spectre IRTF_écaille appartenant probablement à LM2831.37, identification entre vert de Scheele ou vert Emerald ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

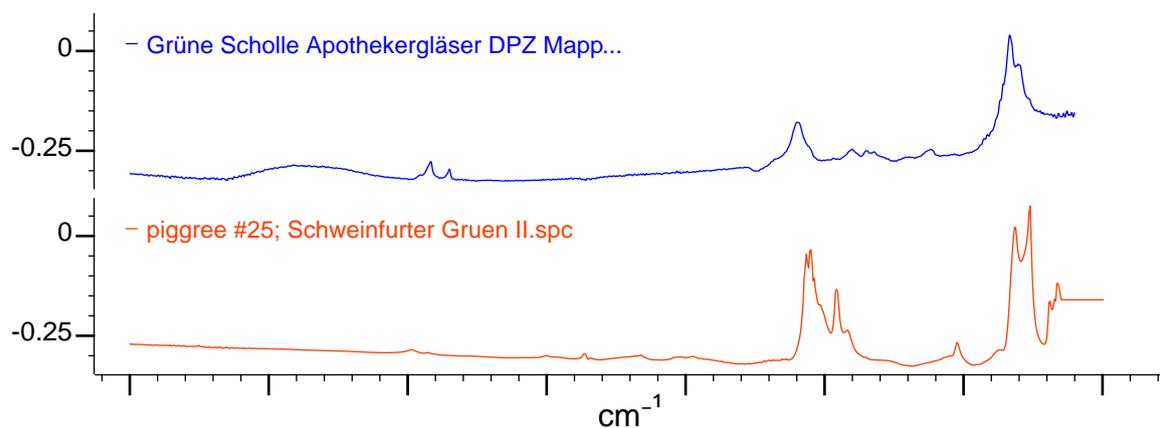


Fig. 88 : spectre IRTF_écaille appartenant probablement à LM2831.37, comparatif avec vert Emerald ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

LM 2831.20, face B

Cet objet a bénéficié d'une consolidation des inscriptions peintes en 2005 avec du Paraloid™B72. Les analyses ont identifié les liants suivants : Paraloid™B72 et de l'huile siccative.

Extraction à l'acétate d'éthyle

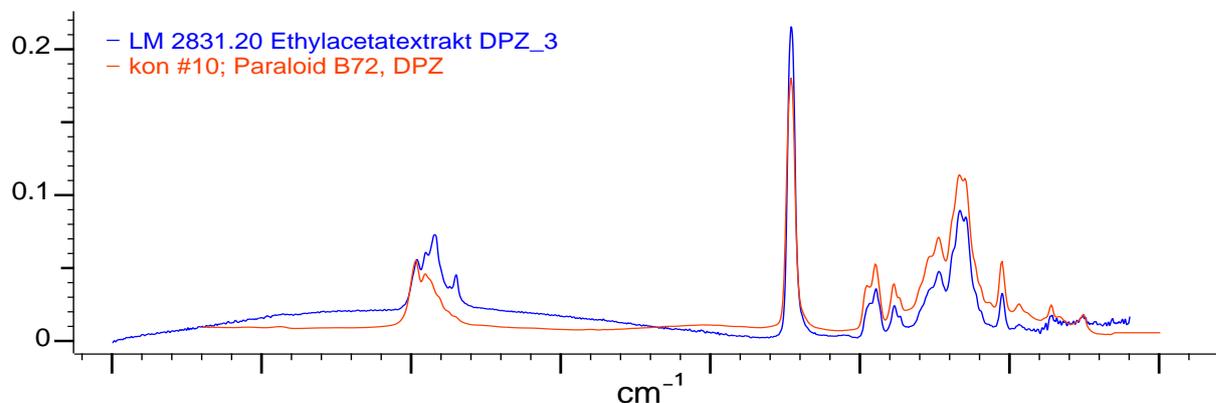


Fig. 89 : spectre IRTF_LM2831.20B, mise en comparaison du composé extrait avec l'acétate d'éthyle et le Paraloid™B72 ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

Extraction de la partie insoluble

Pics blanc de plomb : 3538 / 1407 / 682 cm^{-1}

Pics carboxylate : 1590 cm^{-1}

Pics huile siccative : 2927 / 2853 cm^{-1}

Pics sulfate de potassium : 1114 / 995 / 619 cm^{-1}

La partie insoluble n'est pas homogène, il y a nettement plus de blanc de plomb dans la première analyse que dans la seconde.

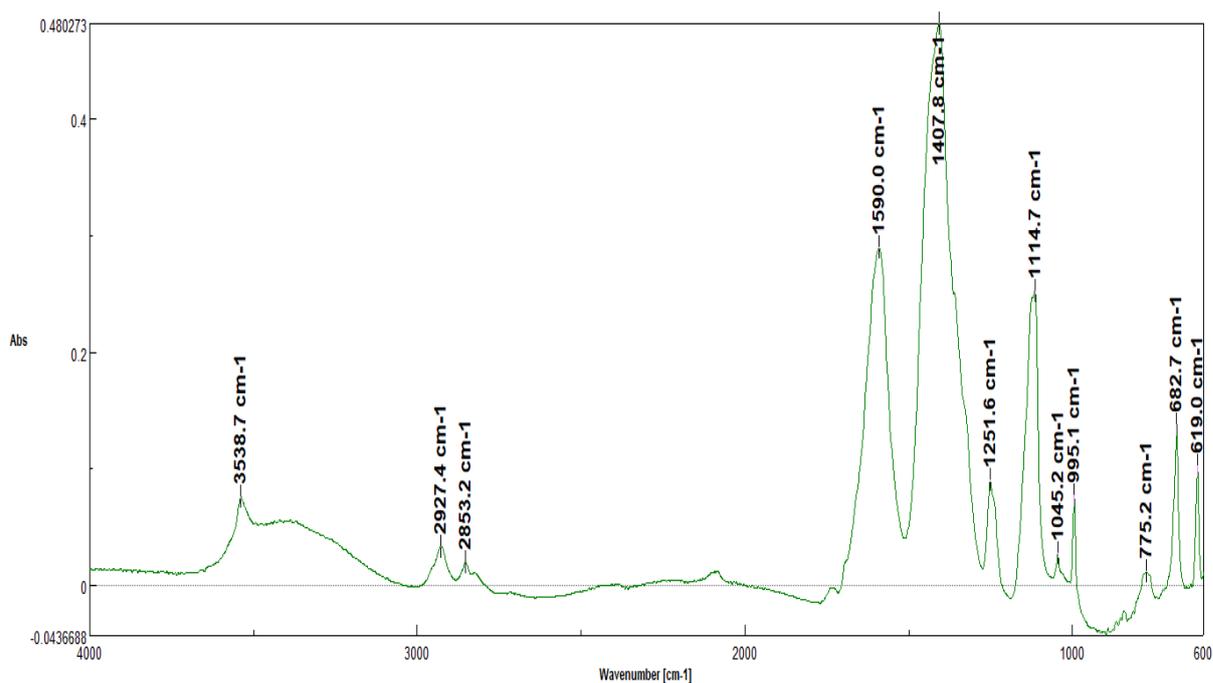


Fig. 90 : spectre IRTF_LM2831.20B, extraction insoluble, mesure 1 ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

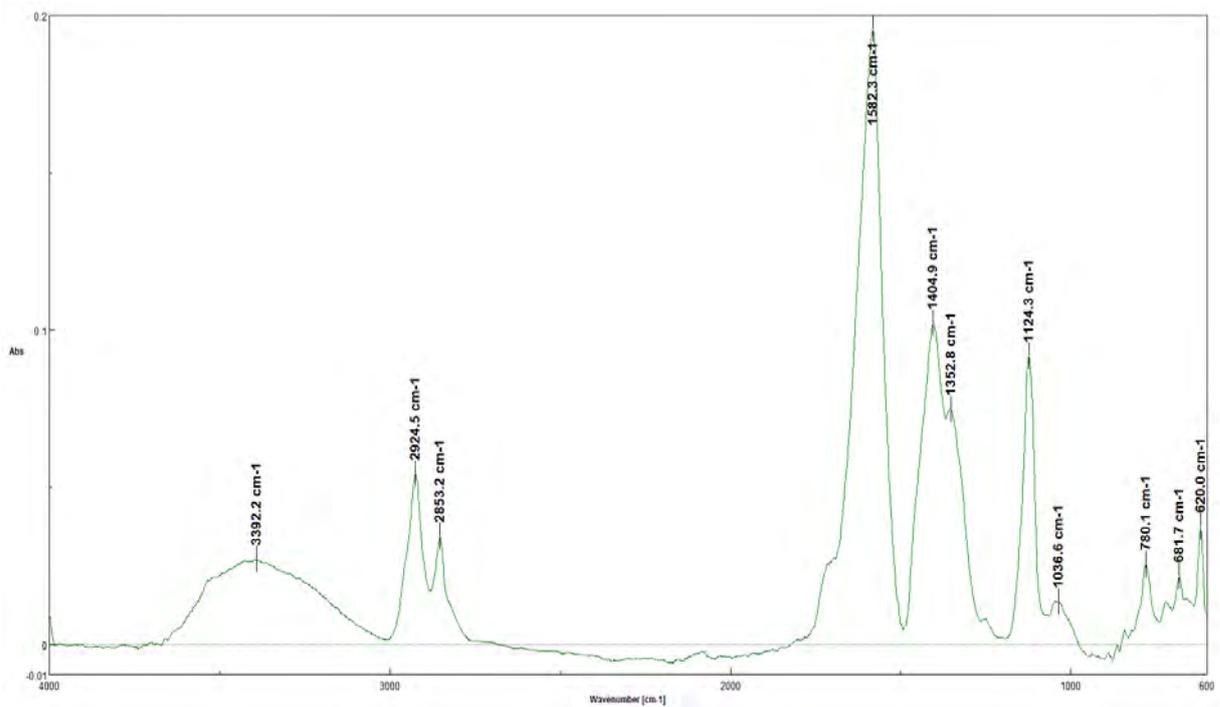


Fig. 91 : spectre IRTF_LM2831.20B, extraction insoluble, mesure 2 ©SNM, Erwin Hildbrand, 2023

6. Mesure pH, tests de solubilité et mouillabilité

6.1. Mesure pH du verre

Le potentiel hydrogène (pH) est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène H⁺ dans une solution aqueuse. Elle permet de mesurer l'acidité ou l'alcalinité d'une solution en fonction de sa concentration en ions hydrogène H⁺ selon l'équation²⁵⁷ :

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

Le pH est exprimé en échelle logarithmique variant de 1 à 14 :

- pH =7 solution considérée comme neutre
- pH <7 solution considérée comme acide
- pH >7 solution considérée comme alcaline

Mesure de la surface extérieure

Pour mesurer le pH de la surface extérieure des verres de la collection LM-2831, du gel d'agarose ainsi qu'un pH-mètre Horiba™ portatif ont été utilisés. L'utilisation d'un gel comme intermédiaire permet d'éviter un apport d'eau liquide sur la surface fragile des verres, microfissurée et recouverte de sels.

Équipement :

Appareil, pH-mètre	Gel d'agarose	Eau
Horiba Laquatwin pH	Agarose MEEO Ultra-Qualität Roth™, réalisé en gel avec eau purifiée. Gel à 3% (m/V), prédécoupé dans des formes circulaires de 5mm ²⁵⁸ de diamètres et 3mm de hauteur. pH : 6.9	Purifiée (osmose inversé) avec ajout de NaOH 0.1M pH : 7

Tableau 38 : appareils et outils utilisés pour la réalisation des mesures pH sur les objets de la collection

Procédure :

Réalisation du gel d'agarose à l'aide d'eau et de la poudre d'agarose (3g pour 10ml). Chauffer le mélange jusqu'à ébullition, puis le verser dans un récipient en verre. Une fois refroidi, découper des formes circulaires de la dimension souhaitée à l'aide d'un emporte-pièce. Placer le gel sur la surface du verre et attendre 10 minutes. Pendant ce temps, calibrer le pH-mètre en utilisant des solutions tampons d'étalonnage de pH 4 et pH 7. Placer ensuite la pastille d'agarose entre les électrodes du pH-mètre et ajouter 3 gouttes d'eau purifiée. Attendre que la valeur indiquée se stabilise. Une fois la mesure effectuée, rincer les électrodes à l'eau purifiée et répéter la procédure.

²⁵⁷ Down, 2015, p. 14

²⁵⁸ Le plus efficient, comme indiqué dans l'article de Rota *et al.*, 2021, p. 319



Fig. 92 : mesures pH, emplacement de l'agarose sur le verre

Valeurs obtenues :

N°	Mesure	Moy.	N°	Mesure	Moy.	N°	Mesure	Moy.			
1	7.2	7.3	7.25	15	6.9	7.3	7.1	29	6.9	7.1	7
2	7.1	7.3	7.2	16	7.2	7.2	7.2	31	7.1	7.1	7.1
3	6.8	7.3	7	17	7.2	7.4	7.3	32	7.1	7	7.05
4	6.9	6.8	6.85	18	7	7	7	33	7.2	7.3	7.25
5	7.2	7.3	7.25	19	7.1	7.3	7.2	34	7.1	7.2	7.15
6	7.3	7.2	7.25	20	7.3	7.5	7.4	36	7.2	7.2	7.2
7	7.1	7.2	7.15	21	7	7	7	37	7	7.2	7.1
8	7.2	7	7.1	22	7	7.2	7.1	38	7.2	7.3	7.25
9	6.9	7	6.95	23	6.9	7.2	7.05	39	7.1	7.2	7.15
10	7.1	7.2	7.15	24	7	7.1	7.05	42	7.1	7.2	7.15
11	7	7.1	7.05	25	7.1	7.3	7.2	43	7.2	7.3	7.25
12	7.2	7.3	7.25	26	7	7.2	7.1	44	7.1	7	7.15
13	7.1	7.2	7.15	27	7.1	7.1	7.1				
14	7.2	7.3	7.25	28	7.1	7.2	7.15				

Tableau 39 : mesures pH relevées pour le verre, surface extérieure

Bilan : le pH mesuré sur la surface de l'objet est neutre et se situe entre 6.8 à 7.2Mesure pH, intérieur du flacon

Pour mesurer le pH à l'intérieur du verre, des bandelettes indicatrices de pH (Roth™) d'une plage de 0 à 14 ont été utilisées. Ces bandelettes ont été placées à l'intérieur des flacons qui présentaient des gouttelettes en surface afin de collecter le liquide sur les zones colorées. Une fois que les bandelettes

étaient suffisamment imprégnées du liquide de surface, la valeur du pH a été évaluée en se référant à l'échelle fournie par le fabricant.

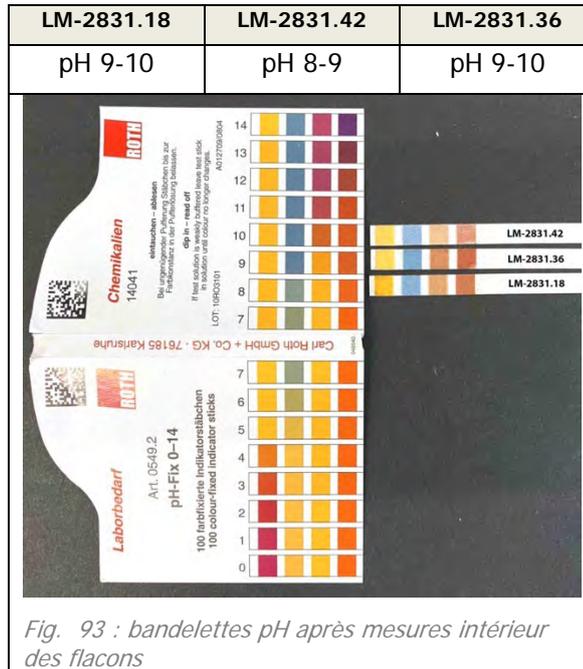


Fig. 93 : bandelettes pH après mesures intérieur des flacons

Mesure pH du sulfate de potassium

Une mesure du pH du sulfate de potassium, commandé auprès de Roth™, a été réalisé pour comparer les résultats avec les mesures pH relevées à la surface de l'objet. Pour cette mesure, une solution de 5% de sel dans de l'eau purifiée a été préparée. Des bandelettes indicatrices de pH (Roth™) dans une plage de 0 à 14 ont été utilisées. Le pH obtenu pour le sulfate de potassium était de 7.



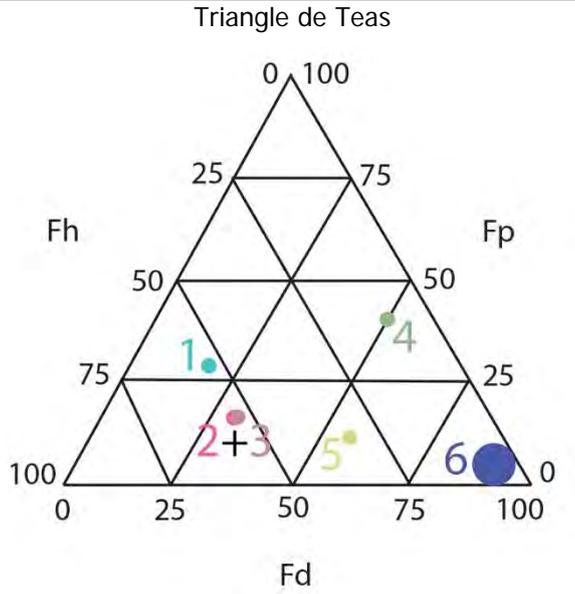
Fig. 94 : bandelette pH après mesure du sulfate de potassium

6.2. Solubilité de la CP

Afin d'évaluer la sensibilité des couches picturales aux solvants pouvant potentiellement être utilisés pour le refixage et la consolidation, des tests ont été menés avec des solvants variés et plus ou moins polaires sur plusieurs objets avec des typologies d'étiquettes différentes. Le principe repose sur le fait que « [...] plus les forces d'interaction entre les molécules du solvant et celles de la substance se ressemblent, meilleure sera la solubilité »²⁵⁹. Pour ce test, plusieurs passages d'un bâtonnet ouaté imbibé d'un solvant ont été réalisés sur une zone définie. Les côtés A et B ont été testés.

Les paramètres de solubilité de TEAS des solvants employés sont les suivants²⁶⁰ :

Polarité	N°	Solvant	Fd	Fp	Fh
 Polarité	1	Eau	19	22	58
	2	Éthanol	36	19	45
	3	Isopropanol	40	16	44
	4	Acétone	50	37	13
	5	Acétate d'éthyle	51	17	37
	6	Shellsol T (Pas de valeur trouvée, nous l'avons situé au niveau de nombreux autres hydrocarbures).			



Triangle de Teas

Fh : force de liaison hydrogène ; Fd : forces de dispersion ; Fp : forces polaires

Côtés A

Les tests ont été menés sur des typologies différentes et, pour l'objet LM-2831.25, sur une inscription ayant été consolidée en 2005 afin d'obtenir une représentativité de l'ensemble.

Explication des zones définies :

- Blanc : partie circulaire blanche avec les inscriptions noires
- Écriture noire : inscription noires figurant sur la zone blanche
- Bordure : bande délimitant l'étiquette, se présentant parfois de couleur jaune ou brun-noir, selon les étiquettes.

²⁵⁹ Nicolaus, 1999, p. 342

²⁶⁰ D'après Masschelein-Kleiner, 1994, p. 46-47

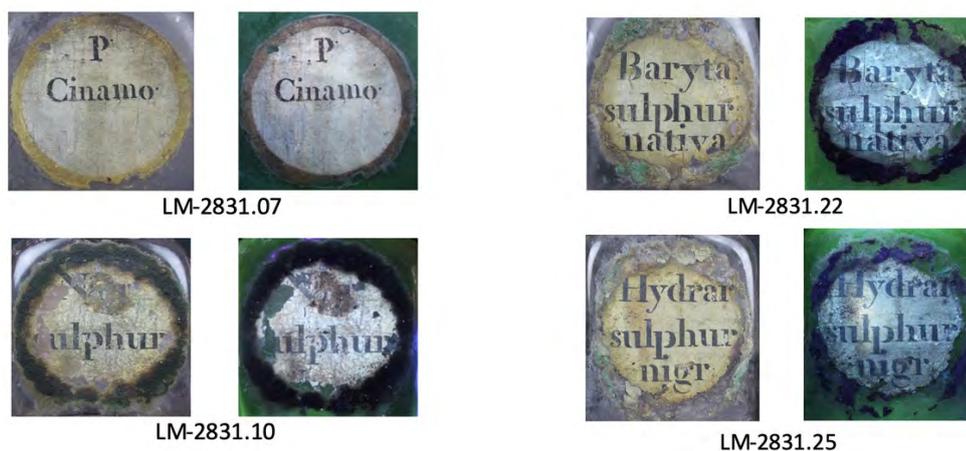


Fig. 95 : objets sélectionnés pour les tests réalisés sur le côté A, observation sous lumière normale et UV (365nm)

		Eau purifiée	Éthanol et isopropanol	Acétate d'éthyle	Acétone	Shellsol T
LM-2831.07 Côté A	Blanc		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Écriture noire		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaires	Des 4 types de solvants testés, seule l'eau a entraîné une solubilisation : l'encrassement de surface a été solubilisé, comme le témoigne l'aspect grisâtre des cotons et la surface légèrement plus claire de la couche picturale. Aucun des solvants n'a entraîné d'altération des couches peintes.				
LM-2831.10 Côté A	Blanc		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Écriture noire		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet

	Commentaire	Des 4 types de solvants testés, seule l'eau a entraîné une solubilisation. Comme pour LM-2831.07, l'encrassement de surface a été solubilisé, comme le témoigne l'aspect grisâtre des cotons et la surface légèrement plus claire de la couche picturale. En revanche, un composé brunâtre de la bordure noire s'est solubilisé. Après passage du coton, la couche picturale présentait un aspect moins jauni. A l'exception de l'eau, aucun des solvants n'a entraîné d'altération des couches peintes.				
LM-2831.22 Côté A	Blanc		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Écriture noire	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaire	Des 4 types de solvants testés, seule l'eau a entraîné une solubilisation : l'encrassement de surface a été solubilisé, comme le témoigne l'aspect grisâtre des cotons et la surface légèrement plus claire de la couche picturale. Aucun des solvants n'a entraîné d'altération des couches peintes.				
LM-2831.25 – Consolidés 2005 Côté A	Blanc		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Écriture noire		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaire	Des 4 types de solvants testés, seule l'eau a entraîné une solubilisation : l'encrassement de surface a été solubilisé, comme le témoigne l'aspect grisâtre des cotons et la surface légèrement plus claire de la couche picturale. Aucun des solvants n'a entraîné d'altération des couches peintes.				

Tableau 40 : test de solubilité de la CP, côté A

Côtés B

Les tests ont été menés sur des typologies différentes et sur deux étiquettes consolidées en 2005 afin d'obtenir une représentativité de l'ensemble. Explication des zones définies :

- Brun : partie centrale de couleur brune blanche avec les inscriptions dorées
- Bordure : bande délimitant les étiquettes de couleur jaune-doré.

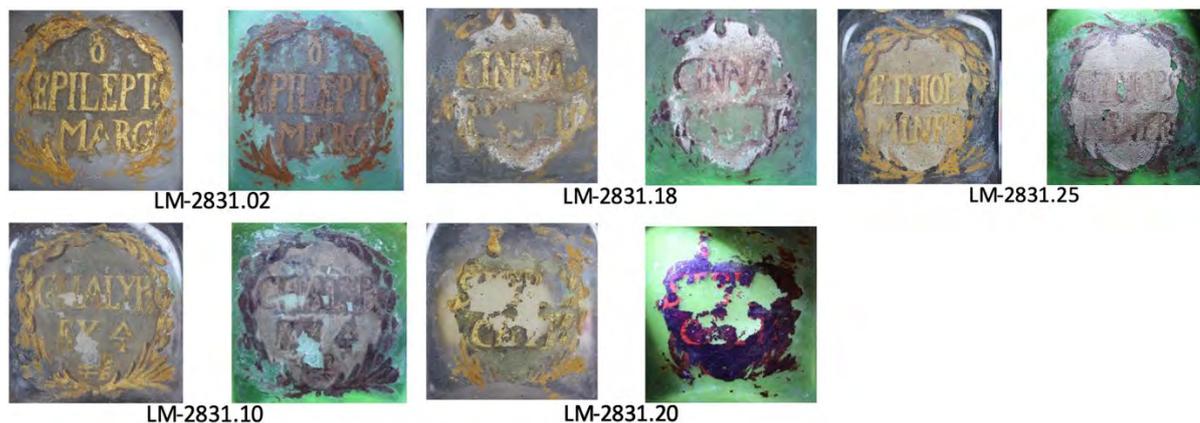


Fig. 96 : objets sélectionnés pour les tests réalisés sur le côté B, observation sous lumière normale et UV (365nm)

		Eau Purifiée	Éthanol et isopropanol	Acétate d'éthyle	Acétone	Shellsol T
LM-2831.2 Côté B	Brun		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaire	Comme pour le côté A, sur les 4 types de solvants testés, seule l'eau a entraîné une solubilisation. L'encrassement de surface a été solubilisé, comme le témoigne l'aspect grisâtre des cotons, ainsi qu'une substance de la couche picturale de couleur brun-jaune. Après passage du coton et séchage, la surface présentait un léger blanchiment de surface, ayant pu être causés par différents facteurs : composition de la couche picturale et/ou les sels solubles en surface.				
LM-2831.10 Côté B	Brun		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaire	Comme pour le côté A, sur les 4 types de solvants testés, seule l'eau a entraîné une solubilisation. L'encrassement de surface a été solubilisé, comme le témoigne l'aspect grisâtre des cotons, ainsi qu'une substance de la couche picturale de couleur brun-jaune. Après passage du coton, la surface présentait un léger blanchiment de surface, ayant pu être causés				

		par différents facteurs : composition de la couche picturale et/ou les sels solubles en surface.				
LM-2831.18 Côté B	Brun		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure		Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaire	L'étiquette étant relativement altérée et recouverte d'une couche épaisse d'encrassement, les composés solubilisés avec l'eau proviendraient probablement de l'encrassement.				
LM-2831.20 Consolidé 2005	Brun	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaire	Contrairement aux verres dont la couche n'a pas été consolidée, aucune substance n'a été solubilisée avec les 4 solvants sélectionnés et aucune modification picturale n'a été observée après le passage du coton imbibé de solvant.				
LM-2831.25 consolidé 2005	Brun	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Bordure	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet	Aucun effet
	Commentaire	Contrairement aux verres dont la couche n'a pas été consolidée, aucune substance n'a été solubilisée avec les 4 solvants sélectionnés et aucune modification picturale n'a été observée après le passage du coton imbibé de solvant.				

Tableau 41 : test de solubilité de la CP, côté B

Conclusion : lorsque la CP n'est pas consolidée, certaines plages de couleurs (cartouche noir de la face A, médaillon et bordure de la face B) se solubilisent dans les solvants très polaires tels que l'eau, mais pas dans d'autres solvants polaires tels que l'éthanol ou l'isopropanol.

6.3. Test de mouillabilité du support et de la CP

La mouillabilité correspond à la capacité d'un produit à mouiller une surface. Dans le cadre d'une consolidation et d'un refixage, le test de mouillage est un paramètre important à considérer puisque pour obtenir un collage satisfaisant, un bon contact doit être assuré entre l'adhésif et le substrat. La qualité du mouillage dépend de l'énergie de surface du substrat et de la tension superficielle de l'adhésif²⁶¹.

Energie de surface : les surfaces hautement énergétiques sont polaires, alors que les surfaces apolaires ont une surface à faible énergie. Les adhésifs en solutions ne peuvent mouiller que les surfaces possédant une énergie supérieure à la leur. Un exemple peut être donné avec l'eau. Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur du polyéthylène, cette dernière va perler car l'énergie de surface de l'eau est supérieure à celle du polythène. Au contraire, lorsqu'une goutte est déposée sur du métal, elle s'étale car le métal possède une énergie de surface plus grande que celle de l'eau²⁶².

Tension superficielle : phénomène physico-chimique lié aux interactions moléculaires de l'adhésif en solution. Elle est relative aux « [...] forces de contraction qui s'exercent à la surface d'un feuil liquide et le pousse à occuper le plus faible volume possible. Les molécules en déséquilibre à la surface sont attirées vers l'intérieur du liquide »²⁶³.

Le mouillage se mesure par l'angle de contact formé par une goutte du liquide sur la surface du solide. L'angle de cette goutte varie selon l'étalement du liquide.

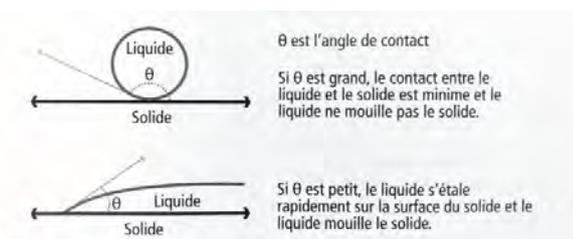


Schéma 11 : test de mouillabilité, angle de contact © Down, 2015, p. 15

Objectif du test :

Différents solvants potentiels pour les solutions d'adhésif à base d'Aquazol™ ou de Paraloid™ B72 ont été testés pour évaluer leur mouillabilité sur le support en verre et sur la couche picturale. Les solvants ont été sélectionnés par rapport à la solubilité de la couche picturale, à la solubilité des adhésifs et des

²⁶¹ Down, 2015, p. 13

²⁶² Down, 2015, p. 13

²⁶³ Down, 2015, p. 13

critères formulés (cf. Annexe 7.2, Test de l'adhésif et des méthodes d'applications sélectionnées, p. 144-153)

Mesure support verre

Pour le verre, des mesures ont été réalisées sur deux objets pouvant être manipulés : LM-2831.3 et LM-2831.6. Le premier a été choisi car sa surface a été nettoyée en 2011 et le deuxième présente des sels visibles à l'œil nu en surface.

Une goutte de solvant a été appliqué sur la partie la plus plate de l'objet. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope numérique Dino-Lite™ afin de mesurer l'angle de contact initial au temps 0, puis son évolution.

LM-2831.3 – mesure mouillabilité sur un verre nettoyé en 2011					
	Éthanol	Isopropanol	Acétone	Éthanol-acétone (1 :1)	Éthanol-isopropanol (1 :1)
	Angle t ⁰ : 8.83°	Angle t ⁰ : 0°	Angle t ⁰ : 15°	Angle t ⁰ : 7.86°	Angle t ⁰ : 5.66°
Commentaires	Mouillage ++ Étal. : 3min Évap. : 5 min Pas de trace sur le support.	Mouillage +++ Étal. : <5sec Évap. : 2 min Pas de trace sur le support.	Mouillage ++ Étal. : 1 min Évap. : 2 min Légère auréole blanche	Mouillage ++ Étal. : <5 sec Évap. : 2 min Pas de trace sur le support.	Mouillage ++ Étal. : 30 sec Évap. : 2.30 min Pas de trace sur le support.

Tableau 42 : test de mouillabilité, mesure du verre nettoyé LM-2831.3. Étal : étalement ; Evap : évaporation

LM-2831.6 – mesure mouillabilité sur un verre recouvert par les sels					
	Éthanol	Isopropanol	Acétone	Éthanol-acétone (1 :1)	Éthanol-isopropanol (1 :1)
	Angle t ⁰ : 2.76°	Angle t ⁰ : 0°	Angle t ⁰ : 9°	Angle t ⁰ : 5°	Angle t ⁰ : 1.3°
Commentaires	Mouillage +++ Étal. : <5 sec Évap. : 2.30 min Les sels sont devenus plus blancs	Mouillage +++ Étal. : <5sec Évap. : 2 min Les sels sont devenus plus blancs	Mouillage ++ Étal. : 1 min Évap. : 2 min Légère auréole blanche	Mouillage ++ Étal. : <5 sec Évap. : 2.30 min Les sels sont devenus plus blancs	Mouillage +++ Étal. : <5 sec Évap. : 2 min Les sels sont devenus plus blancs

Tableau 43 : test de mouillabilité, mesure du verre recouvert de sels LM-2831.6

Résultat : Tous les solvants présentent une bonne ou très bonne mouillabilité, notamment sur la surface recouverte de sels qui est plus polaire. L'isopropanol se distingue de tous car il s'étale et s'évapore²⁶⁴ relativement vite, tandis que l'acétone présente une moins bonne mouillabilité mais s'évapore rapidement.

²⁶⁴ Ici le terme évaporé est utilisé pour désigner un aspect de surface évalué visuellement comme « sec »

Mesure de la couche picturale

Contrairement au verre, l'angle de contact n'a pas pu être mesuré sur la CP car les inscriptions peintes sont trop éloignées du bord et n'offraient pas de surface plane. L'évaluation de la mouillabilité des solvants s'est donc basée sur l'étalement d'une goutte de solvant sur la surface et de son évolution visuelle en vue frontale.

LM-2831.6 – mesure mouillabilité sur la CP, face A					
	Éthanol	Isopropanol	Acétone	Éthanol-acétone (1 :1)	Éthanol-isopropanol (1 :1)
	Mouillage ++ Absorb. :30 sec Évap. : 1 min Pas de modification de surface	Mouillage +++ Absorb. :30 sec Évap. : 1 min Pas de modification de surface	Mouillage ++ Absorb. :10 sec Évap. : 1 min Pas de modification de surface	Mouillage +++ Absorb. :10 sec Évap. : 1 min Pas de modification de surface	Mouillage +++ Absorb. :1. min Évap. : 1.20 min Pas de modification de surface
Temps 0					
30 secondes					

Tableau 44 : LM2831.6, mesure mouillabilité de la CP, face A

LM-2831.6 – mesure mouillabilité sur la CP, face B					
	Éthanol	Isopropanol	Acétone	Éthanol-acétone (1 :1)	Éthanol-isopropanol (1 :1)
	Mouillage +/+++ Absorb. :2.30min Évap. : 3 min Pas de modification de surface	Mouillage +++ Absorb. : <5 sec Évap. : 1 min Pas de modification de surface	Mouillage ++ Absorb. :30 sec Évap. : 1 min Pas de modification de surface	Mouillage ++ Absorb. :10 sec Évap. : 1.30 min Pas de modification de surface	Mouillage +++ Absorb. :1 min Évap. : 1.30 min Pas de modification de surface
Temps 0					

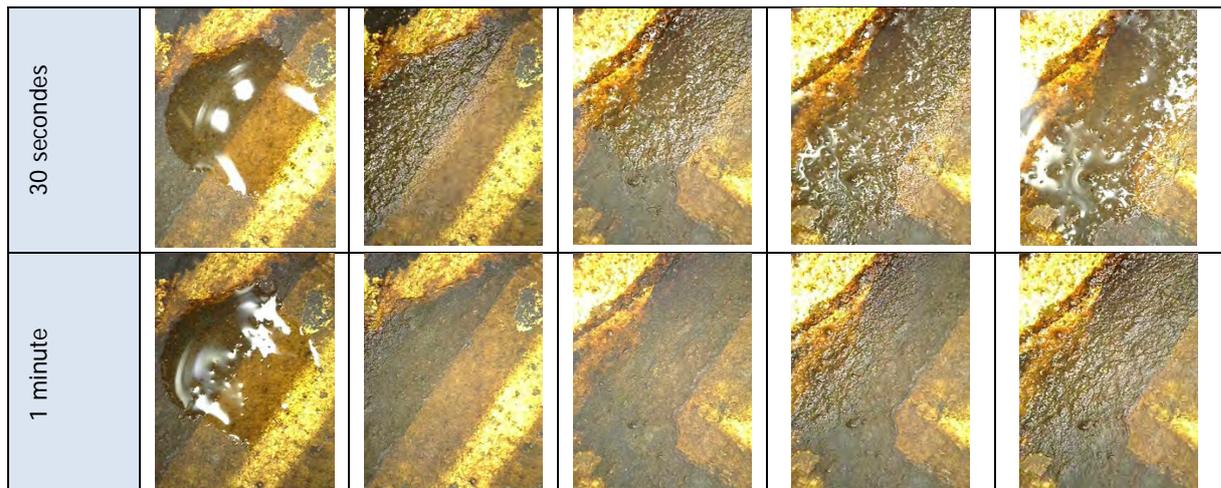


Tableau 45 : LM2831.6, mesure mouillabilité de la CP, face B

Résultat : la face B présente une couche picturale plus épaisse. De manière générale, le temps d'absorption est plus grand que sur la CP de la face A. L'isopropanol et les mélanges éthanol-acétone, éthanol-isopropanol présentent une très bonne mouillabilité. L'éthanol est le solvant s'étant le moins bien étalé sur la surface et ayant été absorbé le plus lentement.

7. Tests et résultats

Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas pu trouver, ni obtenir des objets d'exercices similaires. Afin de mener nos séries de tests, nous avons donc créé des échantillons qui se rapprochent autant que possible de l'état de surface des objets étudiés.

7.1. Test de viscosité et de brillance

Dans un premier temps, l'objectif de ce test est d'évaluer la viscosité des adhésifs choisis et de réaliser une pré-sélection des paramètres pour les tests d'adhésifs et de pénétration. Dans un deuxième temps, l'objectif de ce test est de mesurer la viscosité adaptée au nébuliseur et d'évaluer l'effet de brillance après nébulisation.

7.1.1. Création des échantillons tests

Pour ce test, nous avons utilisé des plaques de verres de microscope sur lesquelles nous avons appliqué quatre bandes de couleurs peintes à la gouache, composée de pigments de terre. La gouache a été choisie pour plusieurs raisons. Elle présente des caractéristiques similaires à celles de la CP, notamment une sensibilité à l'eau, une finition mate et une concentration élevée de pigments. Les mêmes teintes de couleur que les inscriptions peintes ont été sélectionnées.

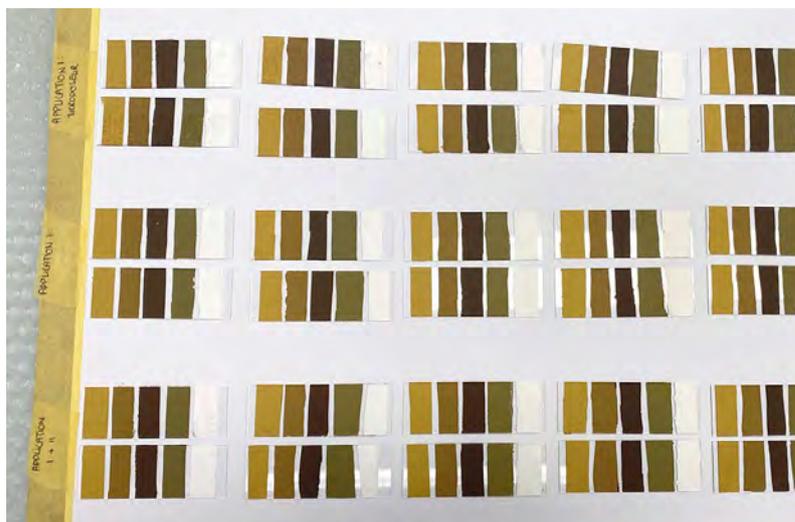


Fig. 97 : plateau avec une partie des plaquettes colorées créées



Fig. 98 : détail d'une application à la seringue microdosée sur la gouache

Une fois les échantillons préparés, plusieurs solutions à différentes concentrations d'adhésifs ont été appliquées à l'aide de la seringue microdosée et du nébuliseur à ultrason directement sur les plages de couleurs.

7.1.2. Déroulement du test et résultats obtenus

Refixage

Adhésif et solvant	Refixage - Concentration testée en % (w/w)						
	2%	4%	8%	10%	15%	20%	25%
Aquazol™ 200 – éthanol							
Aquazol™ 200 – isopropanol							
Aquazol™ 500 – éthanol							
Aquazol™ 500 – isopropanol							
Aquazol™ 200-500 (1 :1) – éthanol							
Paraloid™ B72 – acétone							
Paraloid™ B72 – acétone-éthanol (1:1)							

Tableau 46 : test de brillance et de viscosité - résultat des solutions testées pour le refixage

Trop fluide : la goutte déposée s'étalement et débordait sur la surface. Étalement incontrôlé.

Très et moyennement fluide : la goutte déposée s'étalement, mais débordait moins.

Bonne viscosité : la goutte d'eau présentait une bonne tenue, étalement plus ou moins contrôlé.

Résumé des résultats pour l'Aquazol™ : l'adhésif présente une viscosité plus élevée avec l'éthanol qu'avec l'isopropanol. Les concentrations de 10% et 15% (w/w) ont donné des résultats satisfaisants, en particulier pour la solution d'Aquazol™500 et d'éthanol.

Résumé des résultats pour le Paraloid™B72 : cet adhésif présente une faible viscosité. Par conséquent, des solutions à des concentrations plus élevées que l'Aquazol™ ont été testées. Seules les concentrations de 20% à 25% (w/w) ont montré une viscosité satisfaisante, permettant un contrôle plus précis de l'étalement de surface. Les essais réalisés avec le mélange acétone-éthanol ont permis de réduire la brillance obtenue avec l'acétone seul. De manière générale, le Paraloid™ a présenté une brillance de surface plus importante que l'Aquazol™.

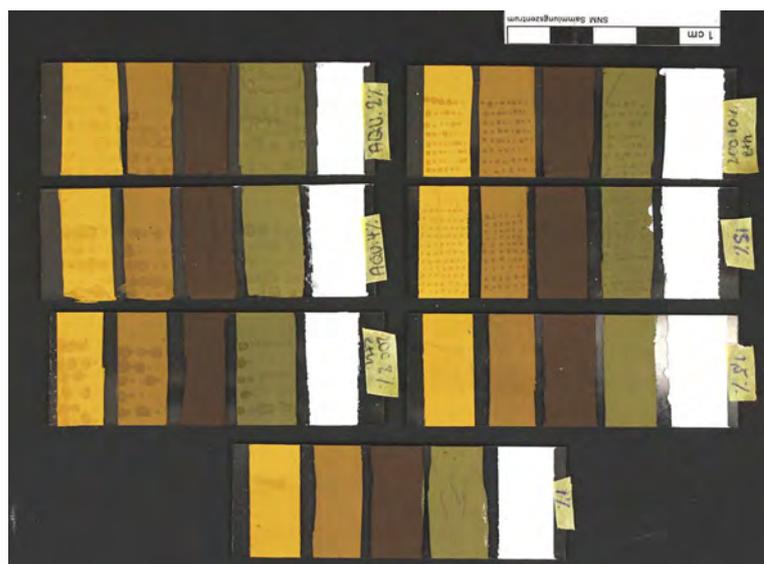


Fig. 99 : exemple de résultats obtenus pour la solution d'Aquazol™200 dans l'éthanol. Les 1.5% et 1% correspondent aux concentrations nébulisées

Nébulisation

Adhésifs et solvant	Consolidation - Concentrations testée en % (w/w)		
	1%	1.5%	2%
Aquazol™200 – éthanol			
Aquazol™200 – isopropanol			
Aquazol™500 - éthanol			
Aquazol™500 - isopropanol			
Aquazol™200-500 (1 :1) – isopropanol			

Tableau 47 : test de brillance et de viscosité – résultats des solutions testées pour la nébulisation

Pas de brillance observée, mais nécessite beaucoup plus de temps sur une zone

Pas de brillance observée

Concentration trop élevée, aucune gouttelette d'adhésif ne semble sortir

Dans l'ensemble, aucune brillance n'a été observée. Pour évaluer la quantité d'adhésif obtenue, la solution a été nébulisée sur une plaquette de verre vierge pendant 1 min. Les différentes plaquettes ont ensuite été comparées entre elles. Le but était de déterminer la concentration maximale pouvant être utilisée avec l'appareil de nébulisation à disposition. A une concentration de 2% (w/w), la concentration semble trop élevée pour le nébuliseur car aucune modification d'aspect de surface n'a été observée sur le verre. **La concentration idéale semble donc être de 1.5% (w/w).**

7.2. Test de l'adhésif et des méthodes d'applications sélectionnées

Dans un premier temps (phase I), l'objectif de ce test était d'évaluer les adhésifs sélectionnés (Paraloid™B72 et Aquazol™) à différentes concentrations et méthodes d'applications sur un verre altéré et recouvert de sel.

Dans un deuxième temps (phase II), afin d'évaluer leur comportement à l'humidité, une partie des échantillons a été exposée à des variations quotidiennes d'hygrométrie pendant 3 semaines, avec des niveaux allant de 35% à 65%.

7.2.1. Création des échantillons tests

Verre

Pour ce test, nous avons utilisé le verre plat d'un cadre datant du début du XX^e siècle, qui avait été exposé à des composés organiques volatils (COV) pendant de nombreuses années. Les 10 coupons d'une dimension de 6 cm x 5 cm x 0.3cm (Hauteur ; Largeur ; Profondeur) ont été coupés à l'aide d'un coupe-verre. Selon les analyses effectuées, le verre est à base de sodium et présente des sels de formiate de sodium en surface (Cf. Annexe 4.2, Analyse de la composition des verres échantillons tests, p. 111). Les coupons ont ensuite été vaporisés avec du sulfate de potassium à 5% dans de l'eau purifiée. Bien que la composition du verre modèle ne soit pas exactement la même que celle des objets de la

collection, le critère principal était d'obtenir un verre altéré présentant des sels aux anions similaires : des formiates et des sulfates.

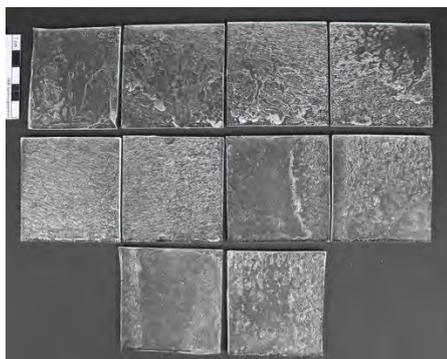


Fig. 100 : test de l'adhésif, coupons tests après vaporisation de sulfate de potassium à 5%

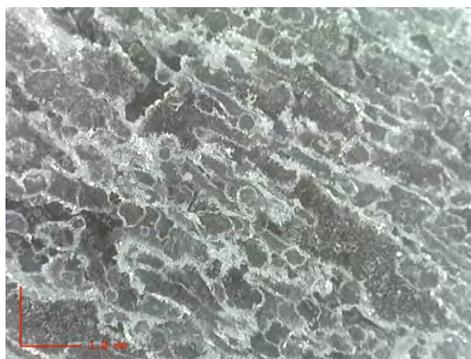


Fig. 101 : test de l'adhésif, photo détail de la surface d'un coupon après vaporisation de sulfate de potassium à 5%

Selon le protocole établi dans la thèse encore non publiée de Deepshikha Sharma²⁶⁵, les coupons ont ensuite été placés dans un four Nabertherm™ à 100°C avec chauffage sur deux côtés afin de provoquer des microfissures dans le verre. Si les essais décrits dans la littérature étaient concluants après 15 minutes pour des verres à composition instable, aucun changement n'a été observé sur nos coupons après deux jours d'essais. Pour des raisons de temps, et pour pouvoir mettre en place cette première série de tests, nous avons dû abréger nos essais. Les microfissures étant cependant un paramètre important pour la détermination de nos choix de traitements, nous avons décidé de continuer nos tentatives sur un autre type verre, décrit dans les tests suivants : annexe 7.1, Test de viscosité, p. 142-144 et annexe 7.3, Test de pénétration de l'adhésif, p. 153-156.

Couche picturale

Afin d'obtenir des échantillons représentatifs, il est important d'utiliser des échantillons de peinture ayant des caractéristiques similaires à celles présentes sur les objets. Étant donné la difficulté d'obtenir rapidement des échantillons de peinture à l'huile altérée et non vernie homogènes, nous avons choisi d'utiliser des écailles de peinture qui se sont détachées des objets. L'utilisation de ce matériau d'origine peut être justifiée pour plusieurs raisons. Premièrement, aucun prélèvement n'a été effectué, car il s'agit d'écailles de peinture s'étant détachées de leur support. Deuxièmement, les écailles sélectionnées ne pouvaient être rattachées précisément à un objet, car elles étaient dispersées sur les étagères où sont conservés les flacons.

Choix des paramètres et mise en œuvre sur échantillons

Dans le cadre de cette étude, il n'a pas été possible de tester tous les paramètres existants et de fournir une étude complètement exhaustive. Cette démarche aurait nécessité un travail laborieux, sans pour

²⁶⁵ Thèse intitulée « *Analysis and monitoring of degradation of historical glasses* », menée au sein du SNM dans le cadre du projet Change, cultural heritage analysis for new generations.

autant garantir des résultats qualitatifs. Des choix ont été réalisés pour pouvoir établir des tendances générales et répondre à notre principale question : quels sont les paramètres potentiellement intéressants pour notre problématique ?

Pour les solvants, nous avons sélectionné l'isopropanol et l'éthanol pour l'Aquazol™ car ils permettent un très bon mouillage de surface (cf. Annexe 6.3, Test de mouillabilité du support et de la CP, p. 138-141) sur un verre recouvert de sels. L'isopropanol n'a pas été utilisé pour tous les poids moléculaires de l'Aquazol™, car un exemple nous était suffisant pour réaliser des mises en comparaisons. Pour le Paraloid™, nous avons pris un mélange acétone-éthanol, car l'utilisation de l'acétone seule engendre la formation de nombreuses bulles dans le film adhésif.

En ce qui concerne les poids moléculaires de l'Aquazol, nous avons choisi de prendre les types 200 (pour 200 000) et 500 (pour 500 000) pour leurs brillances moindres et leur meilleure résistance à l'humidité relative par rapport au type 50²⁶⁶.

Pour les méthodes d'applications, nous avons choisi d'appliquer l'adhésif sous plusieurs formes pour évaluer l'apparence de l'adhésif, sa viscosité, sa mouillabilité, son adhérence au support et son comportement à l'humidité :

- Goutte appliquée au microdoseur
- Écaille de peinture fixée avec solution adhésive appliquée au microdoseur
- Écaille de peinture consolidée par nébulisation et fixée avec solution adhésive appliquée au microdoseur
- Adhésif étalé au pinceau en silicone pour former un film adhésif

Récapitulatif des paramètres testés :

Adhésif	Poids moléculaire	Solvant	Concentration (w/w)			Application
			8%	10%	15%	
Aquazol	200	Isopropanol	8%	10%		Goutte (8 et 10%), film (8 et 10%), nébulisation (1%)
Aquazol	200	Éthanol	8%	10%		Goutte (8 et 10%), film (8 et 10%), nébulisation (1%)
Aquazol	500	Éthanol	8%	10%	15%	Goutte (8, 10, 15%), film (10 et 15%), nébulisation (1%)
Aquazol	200-500 (1 : 1)	Éthanol	10%		15%	Goutte (10 et 15%), film (10 et 15%), nébulisation (1%)
Paraloid B72	-	Acétone- Éthanol (1 : 1)	15 %	20%	25%	Goutte (15, 20, 25%), film (25%), nébulisation (1%)

Tableau 48 : test de l'adhésif, récapitulatif des paramètres testés

²⁶⁶ Muros, 2012, p. 10

Au total, 10 échantillons ont été préparés :

- 6 sont placés en enceinte climatique après 10 jours de séchage
- 4 servent d'échantillons témoins

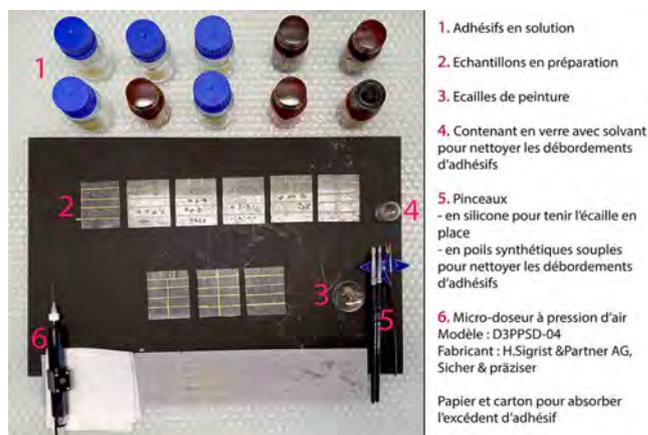


Fig. 102 : test de l'adhésif, outils utilisés pour la préparation des échantillons, sans le nébuliseur

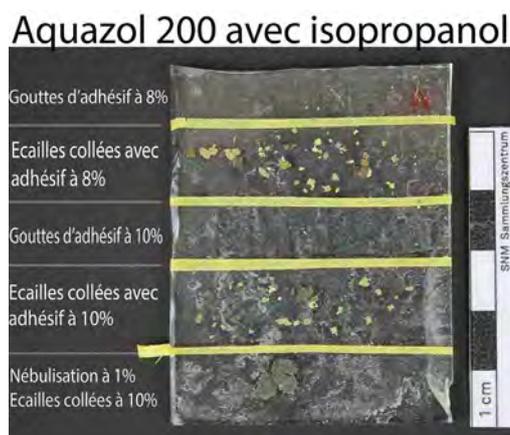


Fig. 103 : test de l'adhésif, exemple de l'échantillon Aquazol 200 avec de l'isopropanol. Le film d'adhésif est sur un autre échantillon

7.2.2. Déroulement du test et résultats obtenus

Critère d'évaluation :

Pour les tests phase I et II, plusieurs critères ont été considérés : l'adhésion au substrat (goutte d'adhésif seule et écailles de peinture refixées), l'aspect de l'adhésif (goutte) et le niveau de brillance observée sur l'écaille de peinture (refixage et nébulisation).

- Évaluation de l'adhésion : surface frottée avec le doigt et une spatule métallique. Observations sous microscope.
- Évaluations de l'aspect et de la brillance : observations sous microscope.

Phase I : tests des paramètres

Goutte et écailles refixées

- - - - : Aucune adhérence, aucune brillance / + + + + : beaucoup d'adhérence, beaucoup de brillance

Aquazol™				
Type	Solvant	Concentration (w/w)		
		8%	10%	15%
200	Isopropanol	Adhésion : Goutte : - - - + Écaille : - - + + Aspect : transparent Brillance : - - + +	Adhésion : Goutte : - - - + Écaille : - - + + Aspect : transparent Brillance : - - + +	-
200	Éthanol	Adhésion :	Adhésion :	-

		Goutte : - - + + Écaille : - - + + Aspect : transparent Brillance : - - - -	Goutte : - - + + Écaille : - - + + Aspect : transparent Brillance : - - - +	
500	Éthanol	Adhésion : Goutte : - - + + Écaille : - + + + Aspect : transparent Brillance : - - - +	Adhésion : Goutte : - + + + Écaille : + + + + Aspect : transparent Brillance : - - + +	Adhésion : Goutte : - + + + Écaille : + + + + Aspect : transparent Brillance : - - + +
200 /500 (1 :1)	Éthanol	-	Adhésion : Goutte : - - - + Écaille : - - + + Aspect : transparent Brillance : - - + +	Adhésion : Goutte : - - + + Écaille : - + + + Aspect : transparent Brillance : - - + +

Tableau 49 : test adhésif, phase I, évaluation de la goutte et de l'écaille refixée, Aquazol™

Remarque : Toutes les solutions d'Aquazol™ sont transparentes et sans bulles. Parmi les types de solutions testés, le type 200 montre de meilleurs résultats d'adhésion et de brillance avec l'éthanol par rapport à l'isopropanol. Le type 500 se distingue des autres solutions car il présente une très bonne adhésion (fig. 104). De manière générale, une augmentation de la concentration entraîne une meilleure adhésion et une plus grande brillance. Cependant, il convient de noter que la brillance est localisée et peut être atténuée en passant une ouate légèrement imbibée d'un mélange d'eau et d'éthanol (1 :1). Les solutions d'Aquazol™ 200 dans l'isopropanol et les concentrations à 8% (w/w) montrent les résultats les moins satisfaisants (fig. 105).



Fig. 104 : test adhésif, phase 1, Aquazol™200 à 8% (w/w) dans isopropanol



Fig. 105 : test adhésif, phase 1, Aquazol™500 à 15%(w/w) dans éthanol

Paraloid™B72			
Solvant	Concentration (w/w)		
	15%	20%	25%
Éthanol - acétone (1:1)	Adhésion : Goutte : - - + + Écaille : - + + + Aspect : Transparent, bulles Brillance : - + + +	Adhésion : Goutte : - - + + Écaille : - + + + Aspect : Transparent, bulles Brillance : - + + +	Adhésion : Goutte : - - + + Écaille : - + + + Aspect : Transparent, bulles Brillance : + + + +

Tableau 50 : test adhésif, phase I, évaluation de la goutte et de l'écaille refixée, Paraloid™B72

Remarque : Les solutions de Paraloid™ testées ont une bonne adhésion. Néanmoins, sous contraintes mécaniques (doigt et spatule métallique), elles se détachent entièrement du substrat. Elles présentent une grande viscosité et s'étalent difficilement sous l'écaille. La brillance est moyenne à très importante.

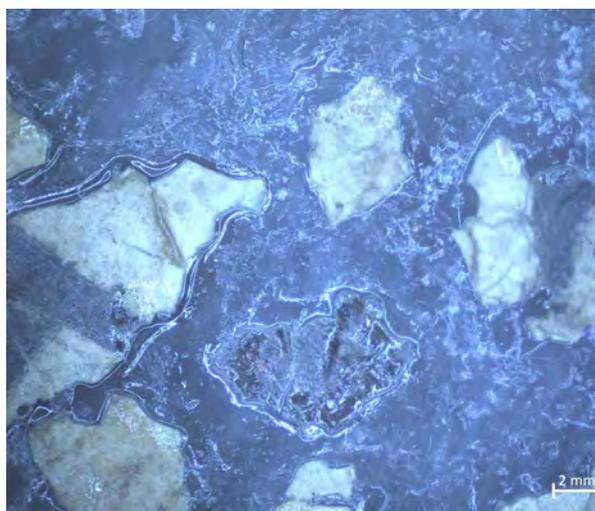


Fig. 106 : test de l'adhésif, phase I, Paraloid™B72 à 15% (w/w) dans mélange éthanol-acétone (1 : 1)

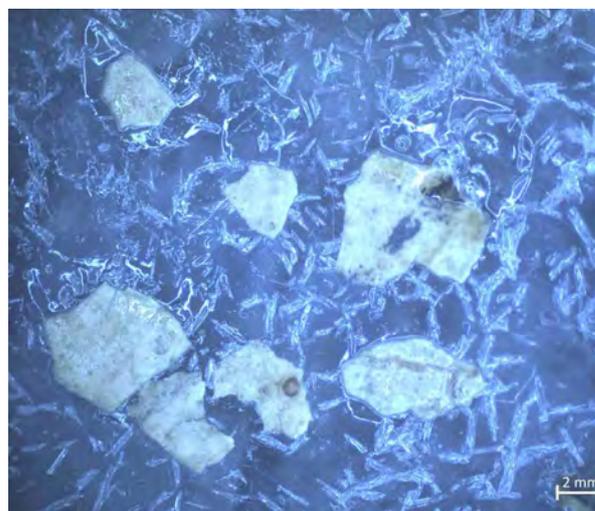


Fig. 107 : test de l'adhésif, phase I, Paraloid™B72 à 25% (w/w) dans mélange éthanol-acétone (1 : 1)

Résultats de gouttes et écailles refixées : L'Aquazol™ présente une meilleure adhérence au substrat que le Paraloid™, probablement en raison de ses propriétés plastiques plus élevées²⁶⁷. Lorsqu'une écaille de peinture est fixée avec du Paraloid™, elle se détache d'elle-même complètement du support, tandis qu'avec l'Aquazol™, elle se détache partiellement, laissant ainsi une partie encore adhérente au support. De plus, l'Aquazol™ présente une brillance réduite et une meilleure capacité d'étalement, même à une concentration de 15% (w/w). En règle générale, il a été observé que plus la quantité de cristaux de sels est élevée sur une surface, moins bonne est l'adhérence.

²⁶⁷ Wolbers *et al.*, 1994, p. 524; Wolbers, 2008, p. 115; Down, 2015, p.112-113

Film adhésif			
- - - - : Aucune adhérence, aucune brillance / + + + + : beaucoup d'adhérence, beaucoup de brillance			
Aquazol™200			
Isopropanol		Éthanol	
8%	10%	8%	10%
Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +	Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +	Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +	Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +
Aquazol™500		Aquazol™200/500 (1:1)	
Éthanol		Éthanol	
10%	15%	10%	10%
Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +	Mêmes observations. Difficile à enlever, mais lorsqu'il se détache c'est en plus grandes zones que les autres solutions testées.	Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +	Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +
Paraloïd™B72			
Éthanol-acétone (1 :1)			
20%			
Adhésion : - - + + Adhérent au départ. Se soulève ensuite sur les bords, se détache du support par grande plaque et se fragmente. Présente de nombreuses zones d'air entre le film et le support. Aspect : transparent Brillance : + + + +			

Tableau 51 : test adhésif, phase I, évaluation des films d'adhésifs

Résultats du film adhésif: les films réalisés à partir de l'Aquazol™ présentent une adhérence supérieure à celui réalisé avec le Paraloïd™. Ils ne se détachent que dans de très petites zones sous une pression mécanique (doigt et spatule métallique), contrairement au film de Paraloïd™ qui se décolle spontanément du support et présente des soulèvements plus étendus. De plus, les films à base d'Aquazol™ ont une brillance considérablement réduite par rapport à celui au Paraloïd™. Bien que les films d'Aquazol™ ne présentent pas de différence significative entre eux, ils offrent tous des résultats nettement meilleurs que le Paraloïd™. Les deux photos ci-dessous illustrent certaines de nos observations (fig. 108 et 109, p. 151).

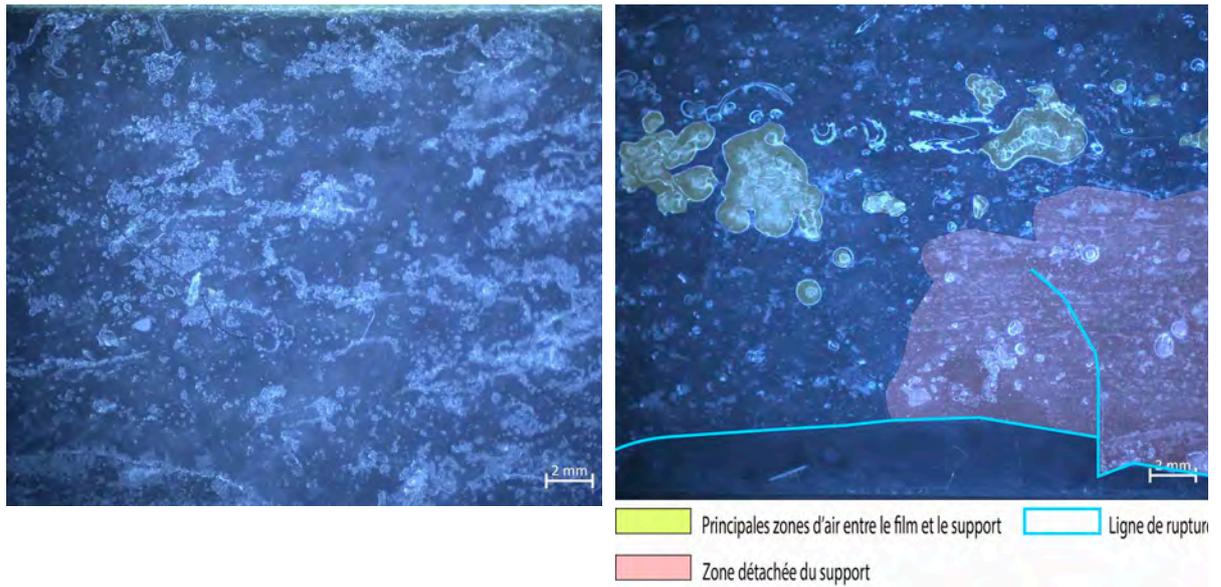


Fig. 108 : test de l'adhésif, film Aquazol™ 200 à 10%. Les zones d'air entre le film sont beaucoup plus petites que le film de Paraloid™ et comprennent des aspérités qui n'emprisonnent pas les cristaux de sels

Fig. 109 : test de l'adhésif, film Paraloid™ à 20%, les zones d'air sont beaucoup plus étendues que celles observées avec l'Aquazol™. Il n'y a pas d'aspérité dans le film, les cristaux de sels sont complètement recouverts. Des zones de détachements sont observées avec des lignes de ruptures, là où le film s'est brisé

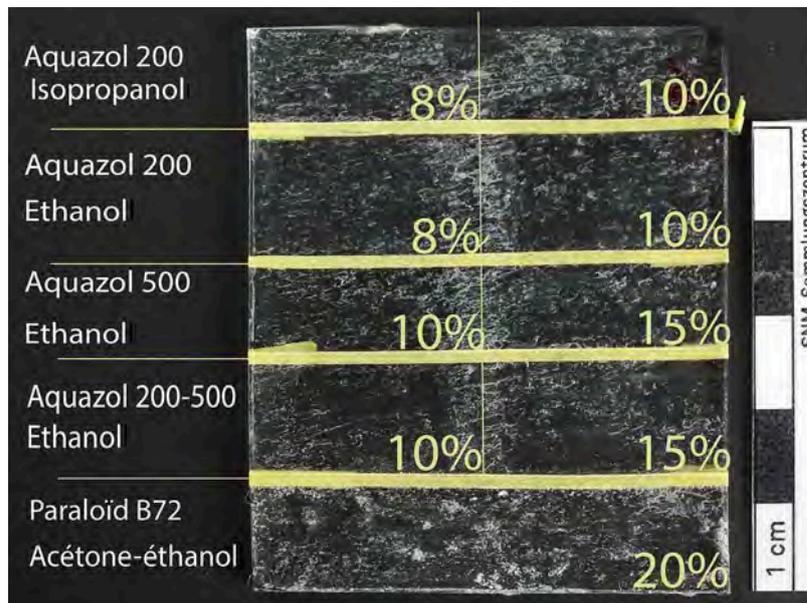


Fig. 110 : test de l'adhésif, phase I, échantillon avec les différents films d'adhésifs

Nébulisation

- - - - : Aucune adhérence, aucune brillance / + + + + : beaucoup d'adhérence, beaucoup de brillance

Aquazol™200	Aquazol™500	Aquazol™200-500 (1 : 1)
1.5% (w/w) dans isopropanol		
Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - -	Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +	Adhésion : + + + + Aspect : Transparent Brillance : - - - +

Tableau 52 : test adhésif, phase I, nébulisation

Résultat de la nébulisation : l'adhérence des écailles consolidées est supérieure à celles non consolidées. Les différences entre les solutions ne sont pas significatives, hormis peut-être la brillance plus légèrement prononcée pour les solutions contenant de l'Aquazol™ 500.

Phase II : échantillons soumis à des variations d'hygrométrie



Fig. 111 : test de l'adhésif, enceintes climatiques,

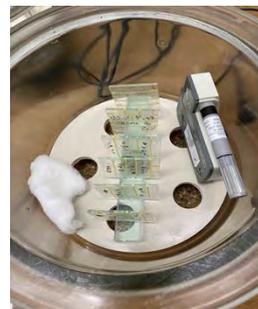


Fig. 112 : test de l'adhésif, agencement à l'intérieur de l'enceinte climatique

Pour procéder à des changements d'humidité relative, nous avons conçu deux enceintes climatiques avec des taux d'humidité relative différents : 35% et 65%. Ces valeurs ont été choisies car elles correspondent à la réalité des conditions de conservation des dépôts et des ateliers du Musée national suisse avec une marge d'erreur de 5%.

Pour la réalisation des enceintes climatiques, nous avons utilisé deux dessiccateurs en verre et du gel de silice Pro-Sorb™ conditionnés par nos soins aux taux d'hygrométrie souhaités. Nous avons placé une sonde thermo-hygrométrique ElPro™ dans chaque enceinte afin de contrôler ponctuellement la température et l'humidité relative et d'ajuster les conditions si besoin.

Durée du temps de séchage de l'adhésif avant placement dans l'enceinte : 10 jours

Durée du test dans l'enceinte climatique : 21 jours

Taux d'hygrométrie testés : 35% et 65%

Fréquence des changements d'hygrométrie : 2x par jour (sans les weekends),

Total de 30 changements

Résultats après mise sous enceinte
Aquazol™ Adhésion : tous les échantillons avec des solutions d'Aquazol™ ont présentés une <u>meilleure adhésion après leur mise sous enceinte</u> . L'adhésif a montré de bonnes propriétés plastiques qui semble avoir été bénéfiques lors des changements d'hygrométrie. Apparence : restée inchangée.
Paraloïd™B72 Adhésion : l'adhésion au support semble avoir diminuée pendant et après le test. Deux écailles de peinture se sont détachées des échantillons après seulement 1 semaine de test. Le film d'adhésif appliqué au pinceau a également montré des défaillances. Après une semaine, un début de soulèvement a été observé. A la fin du test, la moitié de la surface était soulevée et n'adhérait plus du tout au support. Apparence : restée inchangée.

Tableau 53 : test adhésif, phase II, résultats après mise sous enceinte

Conclusion des tests des phases I et II :

Plusieurs observations ont démontré que l'Aquazol™ offre une adhérence au support supérieure par rapport au Paraloïd™B72. De plus, lors des variations d'hygrométrie, l'Aquazol™ a démontré une adhérence accrue, tandis que le Paraloïd™B72 a présenté des défauts d'adhérence, se détachant par plaque par endroits. La consolidation des écailles semble avoir renforcé la cohésion au sein de la CP et amélioré l'adhésion au support. L'Aquazol™ semble ainsi correspondre aux exigences définies pour la conservation-restauration des inscriptions peintes. Dans l'ensemble, les différentes solutions d'Aquazol™ testées ont présenté une bonne adhérence, une brillance acceptable et un bon comportement face à différentes hygrométries. Pour la consolidation, les solutions d'Aquazol™200 se sont particulièrement distinguées, tandis que pour le refixage l'Aquazol™500 aux concentrations de 10% et 15% se sont avérées le plus efficaces. Enfin, il convient enfin de noter que, selon nos observations, l'adhérence au support est généralement meilleure lorsque la surface présente moins de cristaux de sels. Par conséquent, un léger nettoyage des sels en surface avant l'application de l'adhésif serait bénéfique pour assurer la durabilité à long terme de l'adhésion de la CP au support.

7.3. Test de pénétration de l'adhésif

Ce test a pour but d'évaluer la pénétration de l'adhésif en solution dans le substrat. Il vise à tester plusieurs concentrations d'adhésif dans différents solvants.

7.3.1. Création des échantillons tests

A la suite des résultats non concluants sur nos premiers coupons (cf. annexe 7.2.1, p. 145), nous avons décidé de réitérer l'expérience avec un verre à pied de fabrication moderne, récupéré à la déchèterie

en 2022. Lors de son acquisition, le verre présentait une opacification de surface et une légère irisation. Pour favoriser son altération et obtenir des microfissures, plusieurs mesures ont été prises :

- Exposition au climat extérieur durant 7 mois, entre septembre 2022 et avril 2023.
- Immersion dans une solution concentrée d'acide citrique durant 72 heures à température ambiante.
- 9 jours dans un four Nabertherm™ à 100°C. Pour augmenter les facteurs d'altérations, nous avons procédé plusieurs fois à des changements de température brusques, 100°C à 5°C en alternance.
- En nous basant sur la méthodologie d'altération du verre historique et moderne développée par A. Tournié *et al.*²⁶⁸, le verre a été immergé dans de l'acide sulfurique à 95-97% durant 24 heures. Pour des raisons de sécurité et de logistique, l'acide n'a pas été chauffé à 338°C comme indiqué. Nous avons fragmenté le verre, puis placé les fragments dans un flacon borosilicaté Schott Duran™ rempli d'acide sulfurique. L'ensemble a été chauffé au bain marie à 100°C dans une cuve Salvis™ pendant 5 heures et laissé ensuite 19 heures à température ambiante.



Fig. 113 : test de pénétration, verre à pied fragmenté, avant son immersion dans l'acide sulfurique



Fig. 114 : test de pénétration, verre à pied immergé dans l'acide sulfurique

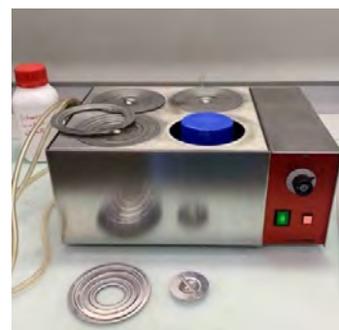


Fig. 115 : test de pénétration, mise en place pour le bain-marie

Malgré les précautions prises, aucun changement significatif n'a pu être observé. Plusieurs facteurs pourraient être à l'origine de cette situation, tels que la composition du verre (cf. annexe 4.2, p. 111), le temps et les moyens probablement insuffisants pour engendrer davantage d'altérations sur les échantillons.

Faute de pouvoir obtenir l'état de surface souhaité, nous avons décidé dans un premier temps de remonter les fragments de verre et d'utiliser les joints des cassures pour simuler les fissures des flacons pharmaceutiques. Les fragments ont été assemblés et collés ponctuellement, sur une longueur de 0.5 cm à chaque extrémité, en utilisant une résine acrylique Paraloid™ B44 à 40% (w/w) dans de l'acétone. Dans un second temps, avec l'aide de l'équipe de recherche du Musée national, il a été possible de récupérer un échantillon de 3.5 cm x 2.5 cm x 0.15 cm (H ; L ; P) du projet Change²⁶⁹. Cet échantillon

²⁶⁸ Tournié *et al.*, 2008, p. 2142-2154

²⁶⁹ Site internet du projet : <https://change-itn.eu>

a été altéré artificiellement durant 12 mois par une exposition à des COV et à des variations d'humidité relative (33-75%). Il présente aujourd'hui des microfissures et des délaminations. Étant donné que le verre à pied comprend une plus grande surface, il a été utilisé pour une première série de tests, tandis que l'échantillon de plus petite taille a été réservé aux tests finaux.



Fig. 116 : test de pénétration, verre à pied fragmenté après remontage

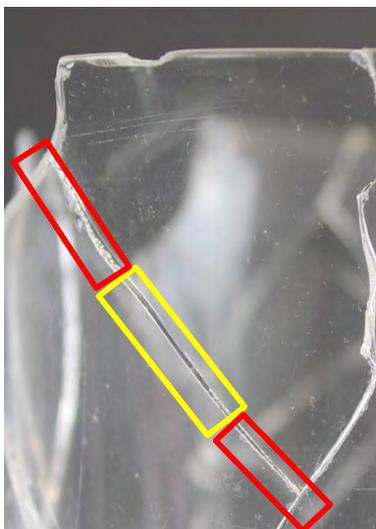


Fig. 117 : test de pénétration, exemple avec délimitations en rouge des zones collées au Paraloid™ B44, et en jaune des espaces disponibles pour le test



Fig. 118 : test de pénétration, échantillon réalisé dans le cadre du projet Change

7.3.2. Déroulement du test et résultats obtenus

Test 1 : verre à pied

Les observations ont été faites à l'œil nu, en faisant varier le verre à la lumière pour voir le niveau de comblement des fissures. Les deux adhésifs utilisés ayant un indice de réfraction proche de celui du verre, les zones de scellement sont facilement observables du reste de la fissure remplie d'air.

Paraloid™B72						
- - - : beaucoup de pénétration / + + + : peu de pénétration						
S.	Éthanol – acétone (3 :1)		Éthanol– acétone (2 :1)		Acétone– éthanol (3 :1)	
%	20%	25%	25%	30%	25%	30%
Pénétr.	- - -	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +

Tableau 54 : test de pénétration, test 1 avec le verre à pied, paraloid™B72

Remarque Paraloid™ : l'adhésif en solution a tendance à pénétrer dans la fissure. Il est nécessaire d'utiliser des concentrations autour de 25% et 30% pour réduire la pénétration. Les résultats les plus concluants sont obtenus avec une concentration à 30% dans une solution acétone-éthanol (3 :1) qui ne rentre que très légèrement dans la fissure. Ce mélange a néanmoins le désavantage d'être relativement visqueux et brillant sur la surface d'une écaille de peinture.

Aquazol™ 500						
- - - : beaucoup de pénétration / + + + : peu de pénétration						
S	Isopropanol		Éthanol- isopropanol (1 :1)		Éthanol	
%	10%	15%	10%	15%	10%	15%
Pénétr.	- - +	- - +	- ++	- ++	+ + +	+ + +

Tableau 55 : test de pénétration, test 1 avec le verre à pied, Aquazol™

Remarque Aquazol™ : de manière générale, l'adhésif en solution a tendance à pénétrer dans la fissure au début, puis après 30 secondes, la solution ne reste qu'en surface. Une faible pénétration est observée pour le mélange éthanol-isopropanol et une pénétration très faible pour les mélanges à base d'éthanol. Une différence notable a été constatée entre le paraloid™B72 et l'Aquazol™, l'Aquazol™ ayant montré de résultats nettement supérieurs.

Test 2 : verre avec microfissures et délamination

Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope. En raison de la finesse et de la taille des fissures, l'évaluation a présenté plus de difficultés. Les solutions appliquées sur le verre sont celles à base d'Aquazol™. Le Paraloid™B72 n'a pas été retenu pour ce test.

Aquazol™		
- - - : beaucoup de pénétration / + + + : peu de pénétration		
S	Éthanol	
Pénétr.	10%	15%
	+++	+ + +

Tableau 56 : test de pénétration, test 2 avec verre microfissuré, Aquazol™ 500 dans éthanol, 10% et 15%

Remarque test finaux :

Les deux solutions ont présenté de très bons résultats. Grâce aux observations sous microscope, il a été possible de voir que l'adhésif ne pénétrait que très faiblement dans le substrat. Ces bons résultats assurent une meilleure adhésion de la couche picturale sur le support, puisque l'adhésif reste en surface.

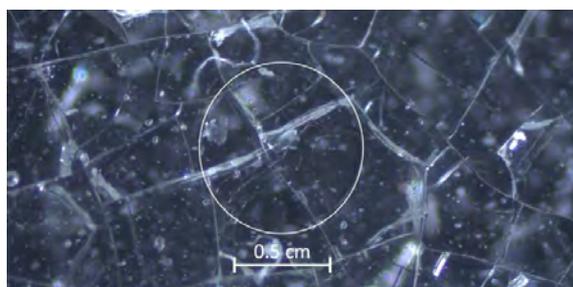


Fig. 119 : test de pénétration, test 2 avec verre microfissuré, goutte d'Aquazol™ à 15% observée sous microscope

8. Test de polluants sur coupons métalliques

L'objectif de ce test est de pouvoir évaluer si les couvercles en papier des objets dégagent des COV. Il s'agit plus particulièrement d'une adaptation du test d'Oddy proposé par le British Museum.

Ce test est empirique et n'a pas pour vocation d'identifier la nature des substances libérées mais plutôt d'identifier leur présence, ainsi que d'évaluer leur impact potentiel sur le verre altéré.

Dans un contenant en polypropylène (PP), nous avons placés un couvercle en papier, trois coupons de trois métaux différents (argent, cuivre et plomb) et un béccher rempli d'eau. Chaque métal détecte un ensemble différent d'agents corrosifs. L'argent réagit à la présence de composés soufrés²⁷⁰. Le plomb est particulièrement sensible aux acides carboxyliques et aux aldéhydes²⁷¹. Le cuivre détecte les composés soufrés, les acides organiques et les chlorures. La présence de l'eau permet d'augmenter l'humidité relative à l'intérieur des contenants et de favoriser les réactions chimiques. Contrairement au test d'Oddy, nous n'avons pas pu conjuguer l'humidité relative à la température pour augmenter la cinétique des réactions chimiques. Ceci pour limiter l'altération des couvercles, mais également pour des raisons de logistiques. Ainsi, à la place des 30 jours habituellement comptés pour le test d'Oddy, nous avons menés nos tests sur une période de deux mois, afin d'obtenir suffisamment de temps de réaction.

Au total, nous avons préparé 3 contenants : 2 contenants avec des couvercles en papier (LM-2831.36 et LM-2831.42) et un contenant faisant office de test témoin.

Matériel :

- Contenant propre en polypropylène (PP) pouvant être fermé (7x15x20 cm)
- Coupon métallique en argent (2 cm)
- Coupon métallique en cuivre (2 cm)
- Coupon métallique en plomb (2 cm)
- Structure portative pour les coupons métalliques
- Béccher pour contenir de l'eau
- Film de sellage : ParaFilm™ et film alimentaire en polyéthylène (PE)

Procédure :

1. Nettoyage du contenant en PP avec de l'éthanol
2. Préparation des coupons métalliques. Afin de garantir le bon fonctionnement du test, en évitant tout dépôt de graisse, de transpiration, etc., le port de gants (nitrile, latex, vinyle) est obligatoire pour la manipulation des plaquettes de métal.

²⁷⁰ Tétreault, 1999, p. 39

²⁷¹ Tétreault, 1999, p. 39

La préparation des coupons a été réalisée par le laborantin de chimie du Musée national, selon la méthodologie suivie par l'institution pour les Test d'oddy.

Cuivre

Les coupons de cuivre ont d'abord été trempés dans un bécher rempli de toluène. Ils ont ensuite été retirés du toluène à l'aide d'une pince, puis séchés avec un mouchoir en papier. Ensuite, ils ont été placés en immersion dans des béchers contenant de l'acide citrique à 2 % pendant 30 secondes à une minute. Après leur immersion, les coupons ont été nettoyés 15 à 20 fois avec de l'eau pure. Ils ont ensuite été retirés du bécher et séchés avec un mouchoir en papier. Avant l'utilisation, les coupons sont une dernière fois immergés dans du toluène.

Argent

La même procédure a été appliquée que pour le cuivre. A la place de l'acide citrique, du Silver Dip Cleaner a été utilisé. Le nettoyage final a été effectué avec du toluène.

Plomb

Les coupons ont été immergés dans du toluène, puis nettoyés mécaniquement à l'aide d'une brosse en fibre de verre. Les résidus de fibres ont ensuite été enlevés à l'aide d'un mouchoir en papier. Une immersion finale du coupon dans du toluène a été réalisée.

3. Réalisation d'un support pour les plaquettes métalliques. Nettoyage du support avec une immersion dans l'éthanol, puis de l'acétone. Les plaquettes métalliques sont enfilées sur une tige d'acier modélisée, celles-ci sont suspendues et ne sont ni en contact direct avec le matériau de test, ni en contact entre elles. Le choix du métal comme tige de suspension s'explique par le fait que celui-ci est inerte. Même si des phénomènes de corrosion galvaniques pourraient survenir, ceux-ci seraient uniquement localisés aux points de contact.

4. Placement des couvercles en papier dans le contenant.

5. Avant de renfermer le contenant, 20 ml d'eau dé-ionisée sont ajoutés dans le bécher afin d'obtenir une saturation d'eau maximale (100%).

6. Fermeture du contenant et le scellement avec du ParaFilm™, puis du film alimentaire. Afin d'assurer une bonne étanchéité, l'ensemble a été maintenu à l'aide d'une bande adhésive.

7. Les différents constituants ont été placés pendant un total de 73 jours, soit du 17 avril jusqu'au 28 juin, afin de laisser un temps suffisant pour détecter l'éventuelle présence de polluants.



Fig. 120 : test COV, exemple de disposition des différents éléments dans le contenant



Fig. 121 : test COV, scellage du couvercle du contenant et indication de la date et n° de couvercle

Résultats



Fig. 122 : test COV, aspect des coupons métalliques après 2 mois

Après deux mois, l'aspect des coupons métalliques est peu modifié. Seul le plomb exposé aux couvercles en papier présente une légère réaction. Néanmoins, cette dernière est trop faible pour pouvoir considérer les couvercles comme étant une source de polluants importante et à risque pour les verres. Nous considérons donc les résultats comme négatifs.

9. Liste des produits utilisés

9.1. Liste des fournisseurs

Principaux produits et outils utilisés

Produit	Fournisseur
Aquazol™	Kremer pigmente https://www.kremer-pigmente.com
Paraloid™ B72	Lascaux Colours & Restauro https://lascaux.ch/de/startseite
Lunette loupe MEGAVIEW	Tempora GmbH Uhrmacherwerkzeuge https://www.uhrmacherwerkzeuge.com/
Seringue couplée à un microdoseur à pression d'air	H. Sigrist & Partner AG https://shop.dosiersysteme.ch
Mini-Vernebler WAV	Günter-Engelbrecht GmbH Gräfin Justitiastrasse 3 82544 Thanning Deutschland
Pinceaux (divers)	Lachenmeier Farbe Bern Aarberggasse 56 3011 Bern
Brucelles métalliques	Sandoz fils & Cie SA Avenue Léopold-Robert 104/106 2300 La Chaux-de-Fonds

9.2. Liens vers les fiches toxicologiques des solvants utilisés

Acétate d'éthyle : https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_18

Acétone : https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_3

Éthanol : https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_48

Isopropanol : https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_66

Shellsol T : <https://www.kremer-pigmente.com/fr/shop/dissolvants-produits-chimiques-additifs/70460-shellsol-t.html>

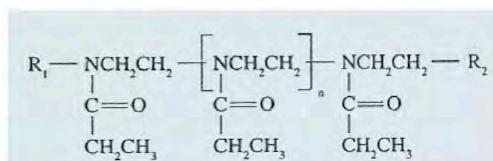
9.3. Fiches techniques



63901 - 63905 Aquazol®

General Characteristics

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) AQUAZOL®
 CAS Number: 25805-17-8



Product Grade	Target Molecular Weight	Poly-Dispersity Range	Kinematic Viscosity Range
63901 Aquazol® 50	50,000	3 – 4	5 – 7 cSt
63902 Aquazol® 200	200,000	3 – 4	18 – 24 cSt
63905 Aquazol® 500	500,000	3 – 4	60 – 80 cSt

Physical Data

Appearance:	Light yellow solid
Specific gravity:	1.14
pH of aqueous solutions:	neutral
Solubility:	freely soluble in water
Glass temperature, TG:	69 – 71°C (amorphous)
Melt viscosity at 200°C:	130 Sec-1 shear rate, 400,000 CPS (mPa.S)
Refractive Index:	1.52
Degradation Onset:	> 380°C (TGA in air)

Solubility of Aquazol® in Various Solvents

Aquazol® has unusually broad solubility in water and polar organic solvents.
 A few solvents and their solubility parameter are listed below.

Solubility Parameter (cal/cm ³) ^{1/2}	Solvent	Solubility* of Aquazol®
7.0	n-Pentane	P
8.9	Toluene	P
9.3	Methyl ethyl ketone	S
9.7	Methylene chloride	S
9.9	Acetone	S
12.0	Propylene chloride	S
12.7	Ethanol	S
14.5	Methanol	S
23.4	Water	S

*P < 2% by wt S > 25% by wt



Properties

Water soluble:	Recyclability: Reduced need for organic solvents.
Polymer compatibility:	Broad ability to promote adhesion and lamination.
Low viscosity:	Fewer deformities in ceramics.
Thermoplastic:	Forms a good film.
Thermal & Shear Stability:	Retains good performance and aesthetic characteristics at typical processing temperatures.
Plasticization:	Softening temperature can be readily controlled.
Low Hazard:	U.S. FDA approval for Indirect Food Additives: Adhesives under 21. CFR 175.105. Also, not found to be in any hazard category defined by SARA Title III, Sections 311 and 312.

Applications

Aquazol's excellent water solubility and thermal stability makes it a preferred substitute for PVOH and PVP in high temperature applications. Currently, it is used in a variety of hot-melt and pressure-sensitive adhesive products. In addition, it is gaining acceptance in the ceramics industry as a greenware binder because of the clean burn-out and non-ionic nature of this polymer.

Other applications include, but are not limited to: coatings, textile and fibreglass sizing, lubricants, plasticizers, compatibilizers and films.



67400 Paraloid™ B-72

Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin

Summary

Paraloid™ B-72 is an excellent general purpose acrylic resin, supplied as a 100 % solid grade or as a 15 % solution.

It can be applied in either clear or pigmented coatings by a variety of application methods and can be air-dried or baked. Paraloid™ B-72 has a very low reactivity with sensitive phosphorescent and luminescent pigments. The durability and non-yellowing characteristics also make it valuable for use with these pigments.

Paraloid™ B-72 is compatible with other film forming materials such as vinyls, cellulose, chlorinated rubbers, and silicones and can be used in combination with them to produce coatings with a wide variety of characteristics.

Paraloid™ B-72 is very resistant against water, alkalis, acids, oils and chemical fumes. The coverings are very elastic and adhere on many different surfaces, e.g. also on light metals.

Paraloid™ B-72 is unique in possessing a high tolerance for ethanol. The property allows its use in applications in which strong solvents cannot be tolerated. The alcohol dispersions may be cloudy or milky; however, clear, coherent films are formed.

Melting Point

Paraloid™ B-72 is an acrylic resin with a high molar mass, thus, it doesn't have a defined melting point. It starts to melt at 70 - 75°C; the flowing point is at 145 - 150°C. TG: 40°C

Physical Properties

(Not to be used as specifications)

Physical form	Pellets
Bulk density, 25°C, lb/gal	9.6
Solubility parameter	9.3
Transition temperature, T _g , °C	40
Ultimate hardness of clear films, KHN	10 to 11
Chemical composition	EMA Copolymer



Solubility of PARALOID™ -Acrylic Thermoplastic Resins

(Values given are Viscosity, cps, at 25°C of a 40% solids solution, except as noted)

Solvents	PARALOID™ Types				
	B-44 No. 67460	B-66 No. 67480	B-67 No. 67420	B-72 No. 67400	B-82 No. 67440
Alkohols					
2B Alcohol	- ^c	- ^c	- ^c	De	PS ^d
Isopropanol	-	-	2 800	-	-
n-Butanol	-	94 ^e	2 500	130 ^e	-
Isobutanol	-	5 600 ^{f,g}	3 200	-	-
n-Amyl alcohol	-	-	3 200	-	-
Diacetone alcohol	10 000	6 200	2 300	3 500	3 000
Chlorinated Hydrocarbons					
Methylene chloride	2 700	850	520	960	1 200
Carbon tetrachloride	860 ^g	280 ^e	20 000	280 ^e	6 000 ^f
Ethylene dichloride	5 500	1 200	640	1 300	1 800
Trichloroethylene	12 000	7 200	2 100	4 800	3 400
Esters					
Ethyl acetate	1 800	940	240	500	610
n-Propyl acetate	1 800	570	180	550 ^g	580
n-Butyl acetate	2 600	875	250	700	630
Isobutyl acetate	3 100	960	240	660 ^g	700
Amyl acetate	5 600	1 110	320	850	980
1-Ethyl hexyl acetate	-	6 900	770	-	-
Ethers					
Dioxane	5 600	880	830	1 300	1 700

c. Code for used letters: - = Insoluble; D = Dispersed; PS = Partially soluble

d. Results when using pure 2B alcohol. Paraloid™ B-82 is soluble in different alcohol/water-mixtures.

e. Viscosity determined at 20 % solids.

f. Viscosity determined at 30 % solids.

g. Hazy solution.

Dossier photographique

Appartenant au mémoire :

**Développement d'une méthodologie de restauration pour des inscriptions
peintes sur du verre altéré :**

Étude, concept de restauration et mesures de conservation préventive pour la
collection de verres pharmaceutiques n° LM-2831.1-44 du Musée national suisse

Réalisé par :

Annick Simon

Pour l'obtention du

Master of Arts HES-SO in Conservation-restoration
Orientation objets archéologiques et ethnographiques

Année académique 2022-2023

Remise du travail : 17.07.2023

Jury : *30/31.08.2023*

Nombre de pages de ce document : 47

Table des matières

Note au lecteur :	2
LM-2831.1	3
LM-2831.2	4
LM-2831.3	5
LM-2831.4	6
LM-2831.5	7
LM-2831.6	8
LM-2831.7	9
LM-2831.8	10
LM-2831.9	11
LM-2831.10	12
LM-2831.11	13
LM-2831.12	14
LM-2831.13	15
LM-2831.14	16
LM-2831.15	17
LM-2831.16	18
LM-2831.17	19
LM-2831.18	20
LM-2831.19	21
LM-2831.20	22
LM-2831.21	23
LM-2831.22	24
LM-2831.23	25
LM-2831.24	26
LM-2831.25	27
LM-2831.26	28
LM-2831.27	29
LM-2831.28	30
LM-2831.29	31
LM-2831.31	32
LM-2831.32	33
LM-2831.33	34
LM-2831.34	35
LM-2831.36	36
LM-2831.37	37

LM-2831.38	38
LM-2831.39	39
LM-2831.42	40
LM-2831.43	41
LM-2831.44	42
Liste des figures	43

Note au lecteur :

Toutes les photographies ont été réalisées avant la restauration des objets. Elles sont la propriété du Musée national et de la Haute Ecole Arc. Elles portent le copyright suivant : © SNM et He-Arc CR, Annick Simon, 2023

LM-2831.1



Fig. 1 : LM-2831.1, face A



Fig. 2 : LM-2831.1, face B



Fig. 3 : LM-2831.1, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 4 : LM-2831.1, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.2



Fig. 5 : LM-2831.2, face A



Fig. 6 : LM-2831.2, face B

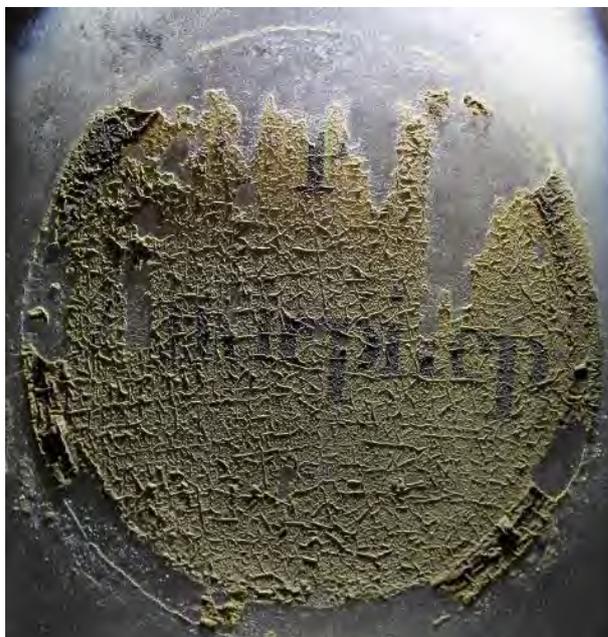


Fig. 7 : LM-2831.2, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 8 : LM-2831.2, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.3



Fig. 9 : LM-2831.3, face A



Fig. 10 : LM-2831.3, face B



Fig. 11 : LM-2831.3, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 12 : LM-2831.3, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.4



Fig. 13 : LM-2831.4, face A



Fig. 14 : LM-2831.4, face B



Fig. 15 : LM-2831.4, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 16 : LM-2831.4, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.5



Fig. 17 : LM-2831.5, face A



Fig. 18 : LM-2831.5, face B



Fig. 19 : LM-2831.5, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 20 : LM-2831.5, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.6



Fig. 21 : LM-2831.6, face A



Fig. 22 : LM-2831.6, face B



Fig. 23 : LM-2831.6, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 24 : LM-2831.6, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.7



Fig. 25 : LM-2831.7, face A



Fig. 26 : LM-2831.7, face B



Fig. 27 : LM-2831.7, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 28 : LM-2831.7, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.8



Fig. 29 : LM-2831.8, face A

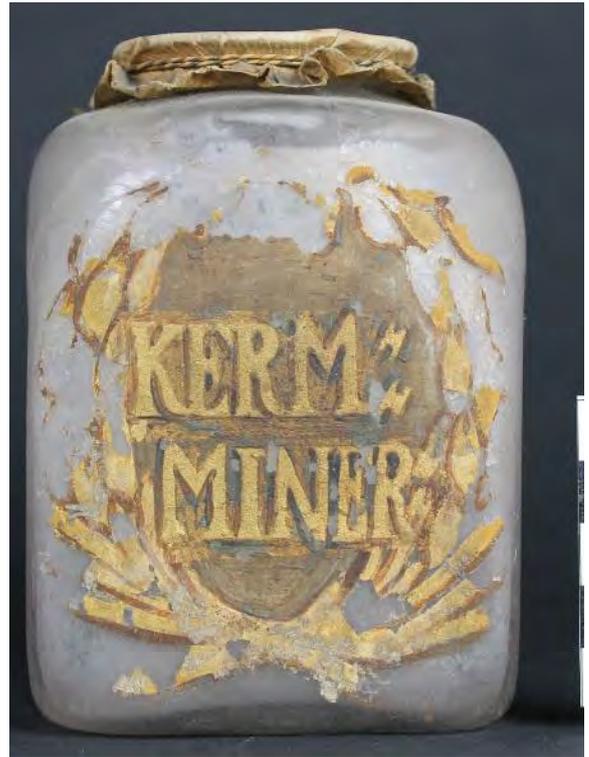


Fig. 30 : LM-2831.8, face B



Fig. 31 : LM-2831.8, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 32 : LM-2831.8, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.9



Fig. 33 : LM-2831.9, face A



Fig. 34 : LM-2831.9, face B



Fig. 35 : LM-2831.9, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 36 : LM-2831.9, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.10



Fig. 37 : LM-2831.10, face A



Fig. 38 : LM-2831.10, face B



Fig. 39 : LM-2831.10, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 40 : LM-2831.10, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.11



Fig. 41 : LM-2831.11, face A



Fig. 42 : LM-2831.11, face B



Fig. 43 : LM-2831.11, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 44 : LM-2831.11, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.12



Fig. 45 : LM-2831.12, face A



Fig. 46 : LM-2831.12, face B



Fig. 47 : LM-2831.12, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 48 : LM-2831.12, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.13



Fig. 49 : LM-2831.13, face A



Fig. 50 : LM-2831.13, face B



Fig. 51 : LM-2831.13, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 52 : LM-2831.13, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.14



Fig. 53 : LM-2831.14, face A



Fig. 54 : LM-2831.14, face B



Fig. 55 : LM-2831.14, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 56 : LM-2831.14, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.15



Fig. 57 : LM-2831.15, face A

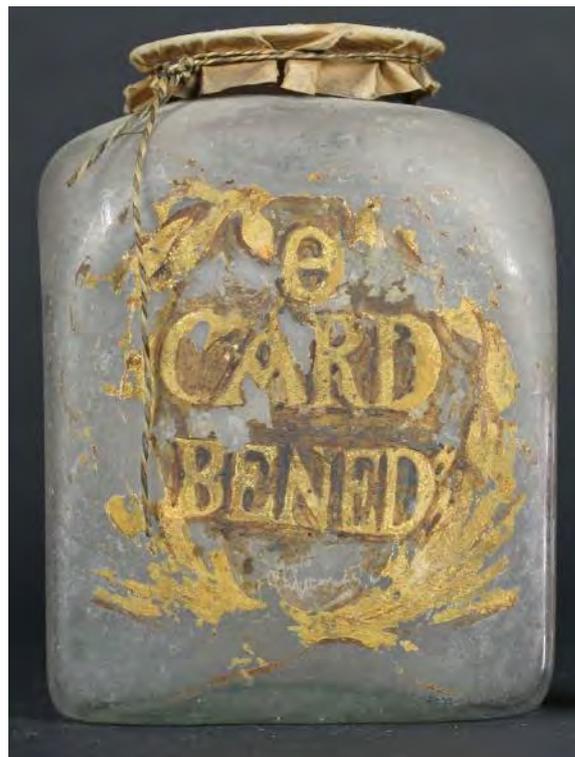


Fig. 58 : LM-2831.15, face B



Fig. 59 : LM-2831.15, face A, inscription peinte en lumière rasante

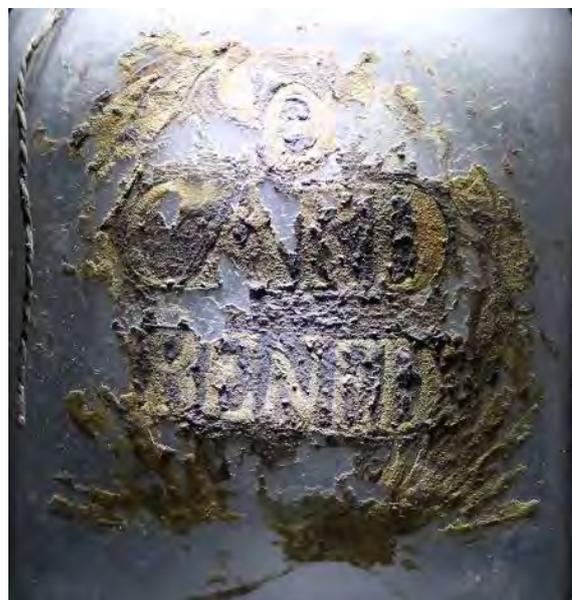


Fig. 60 : LM-2831.15, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.16



Fig. 61 : LM-2831.16, face A



Fig. 62 : LM-2831.16, face B



Fig. 63 : LM-2831.16, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 64 : LM-2831.16, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.17



Fig. 65 : LM-2831.17, face A

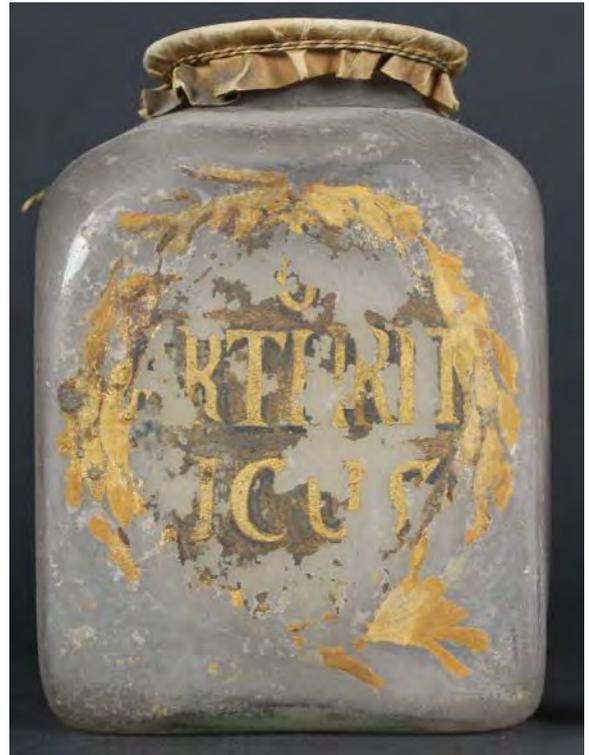


Fig. 66 : LM-2831.17, face B



Fig. 67 : LM-2831.17, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 68 : LM-2831.17, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.18



Fig. 69 : LM-2831.18, face A



Fig. 70 : LM-2831.18, face B



Fig. 71 : LM-2831.18, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 72 : LM-2831.18, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.19



Fig. 73 : LM-2831.19, face A



Fig. 74 : LM-2831.19, face B



Fig. 75 : LM-2831.19, face A, inscription peinte en lumière rasante

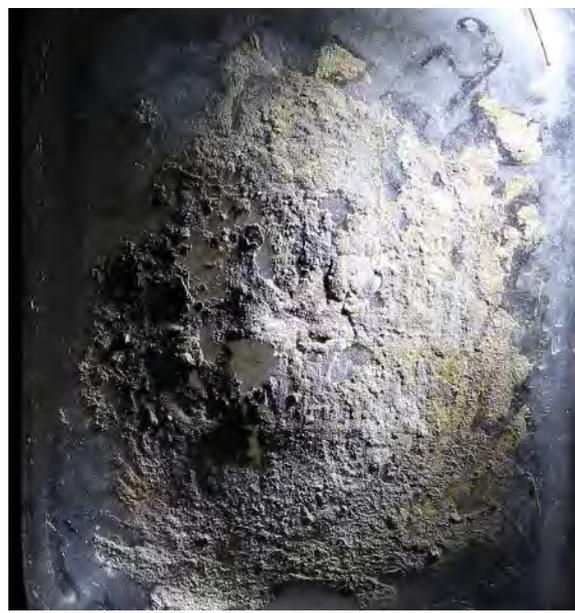


Fig. 76 : LM-2831.19, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.20



Fig. 77 : LM-2831.20, face A



Fig. 78 : LM-2831.20, face B

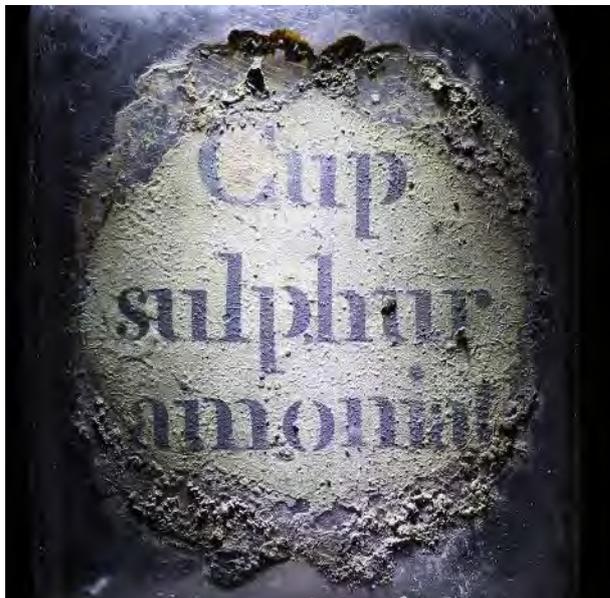


Fig. 79 : LM-2831.20, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 80 : LM-2831.20, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.21



Fig. 81 : LM-2831.21, face A

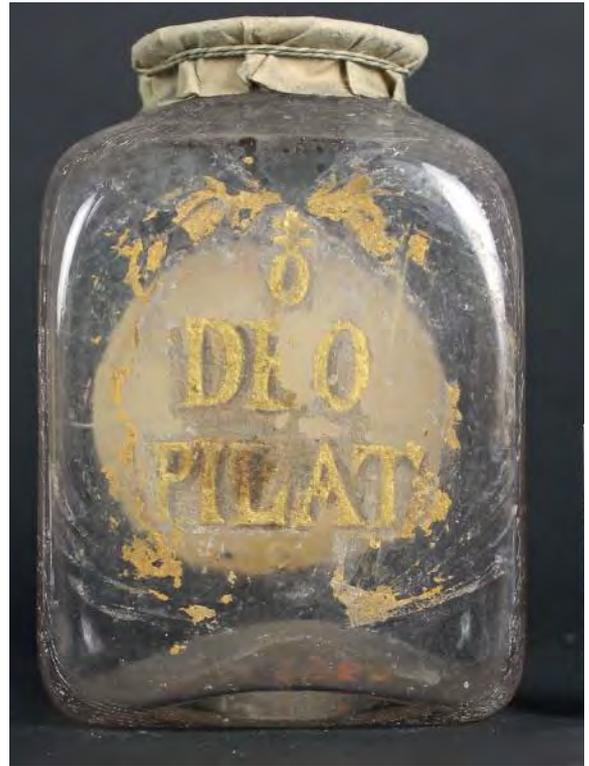


Fig. 82 : LM-2831.21, face B



Fig. 83 : LM-2831.21, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 84 : LM-2831.21, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.22



Fig. 85 : LM-2831.22, face A

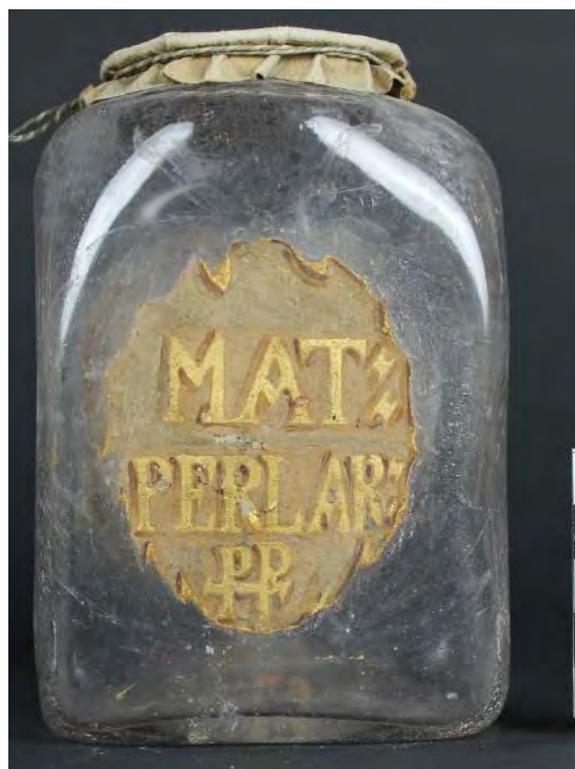


Fig. 86 : LM-2831.22, face B

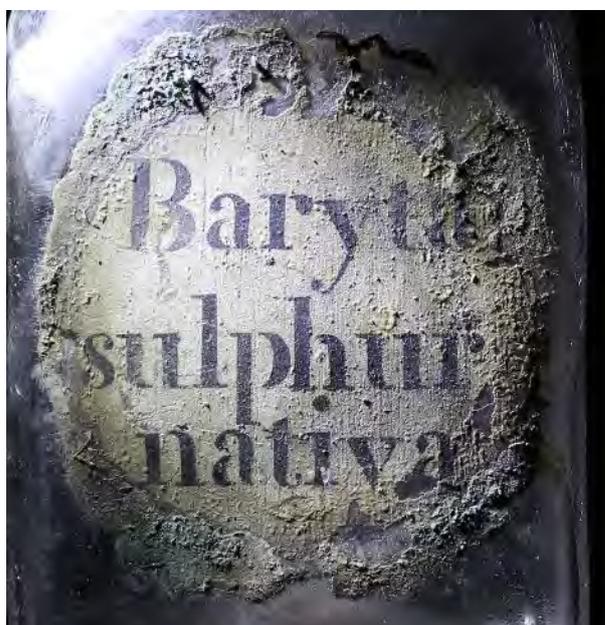


Fig. 87 : LM-2831.22, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 88 : LM-2831.22, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.23



Fig. 89 : LM-2831.23, face A



Fig. 90 : LM-2831.23, face B



Fig. 91 : LM-2831.23, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 92 : LM-2831.23, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.24



Fig. 93 : LM-2831.24, face A



Fig. 94 : LM-2831.24, face B



Fig. 95 : LM-2831.24, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 96 : LM-2831.24, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.25



Fig. 97 : LM-2831.25, face A



Fig. 98 : LM-2831.25, face B



Fig. 99 : LM-2831.25, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 100 : LM-2831.25, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.26



Fig. 101 : LM-2831.26, face A



Fig. 102 : LM-2831.26, face B



Fig. 103 : LM-2831.26, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 104 : LM-2831.26, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.27



Fig. 105 : LM-2831.27, face A



Fig. 106 : LM-2831.27, face B

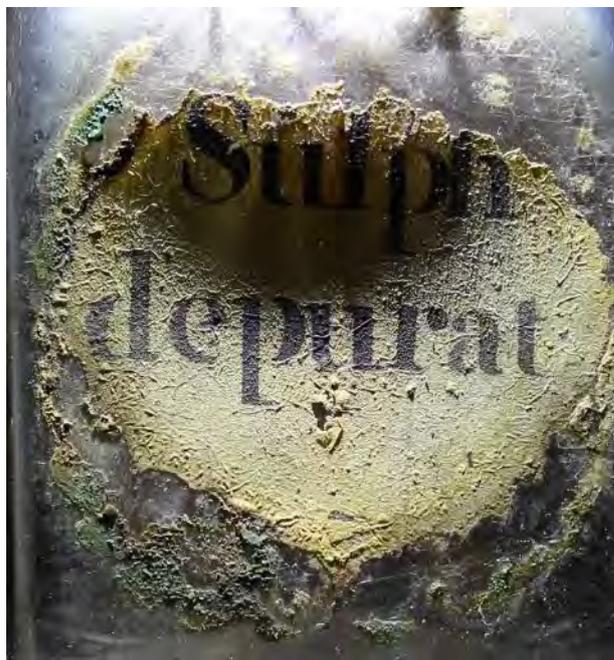


Fig. 107 : LM-2831.27, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 108 : LM-2831.27, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.28



Fig. 109 : LM-2831.28, face A



Fig. 110 : LM-2831.28, face B



Fig. 111 : LM-2831.28, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 112 : LM-2831.28, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.29



Fig. 113 : LM-2831.29, face A



Fig. 114 : LM-2831.29, face B



Fig. 115 : LM-2831.29, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 116 : LM-2831.29, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.31



Fig. 117 : LM-2831.31, face A



Fig. 118 : LM-2831.31, face B



Fig. 119 : LM-2831.31, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 120 : LM-2831.31, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.32



Fig. 121 : LM-2831.32, face A



Fig. 122 : LM-2831.32, face B



Fig. 123 : LM-2831.32, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 124 : LM-2831.32, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.33



Fig. 125 : LM-2831.33, face A

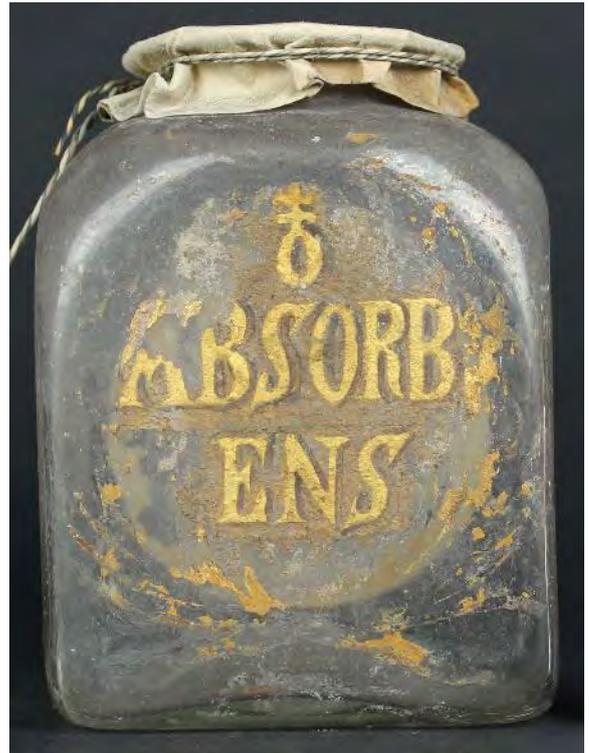


Fig. 126 : LM-2831.33, face B



Fig. 127 : LM-2831.33, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 128 : LM-2831.33, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.34



Fig. 129 : LM-2831.34, face A



Fig. 130 : LM-2831.34, face B



Fig. 131 : LM-2831.34, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 132 : LM-2831.34, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.36



Fig. 133 : LM-2831.36, face A

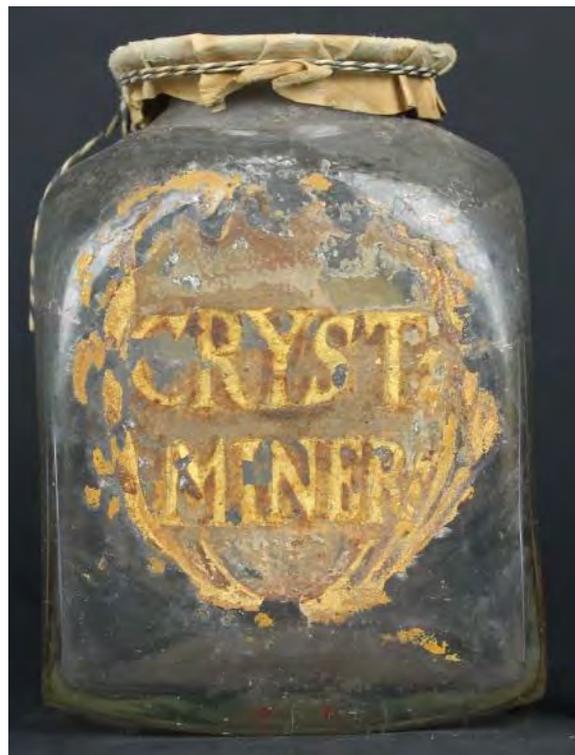


Fig. 134 : LM-2831.36, face B



Fig. 135 : LM-2831.36, face A, inscription peinte en lumière rasante

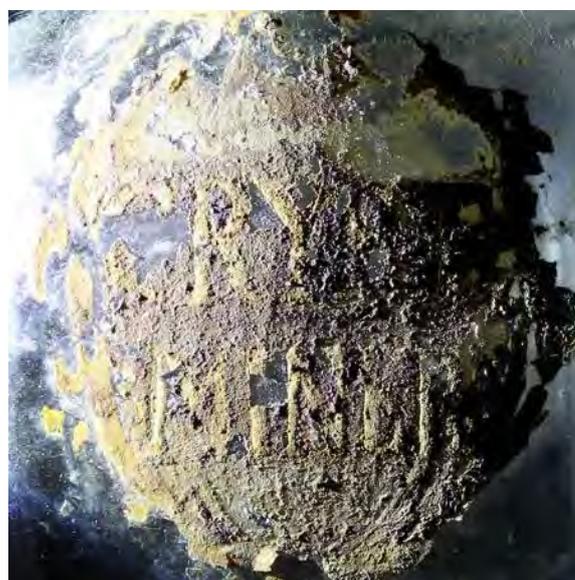


Fig. 136 : LM-2831.36, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.37



Fig. 137 : LM-2831.37, face A



Fig. 138 : LM-2831.37, face B

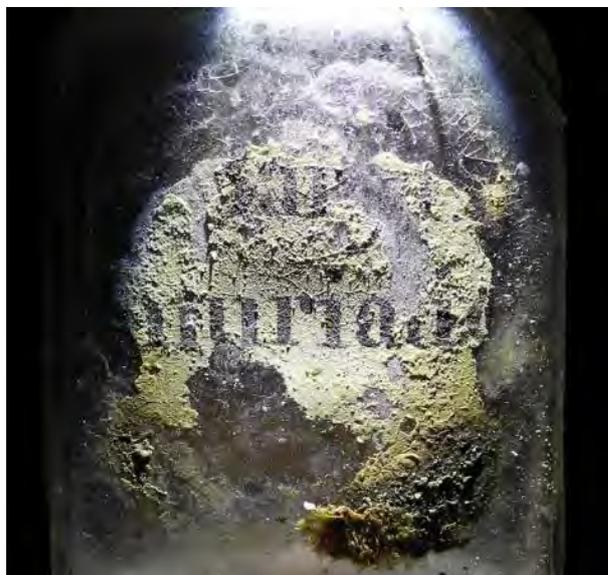


Fig. 139 : LM-2831.37, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 140 : LM-2831.37, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.38



Fig. 141 : LM-2831.38, face A



Fig. 142 : LM-2831.38, face B



Fig. 143 : LM-2831.38, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 144 : LM-2831.38, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.39



Fig. 145 : LM-2831.39, face A



Fig. 146 : LM-2831.39, face B



Fig. 147 : LM-2831.39, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 148 : LM-2831.39, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.42



Fig. 149 : LM-2831.42, face A



Fig. 150 : LM-2831.42, face B



Fig. 151 : LM-2831.42, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 152 : LM-2831.42, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.43



Fig. 153 : LM-2831.43, face A



Fig. 154 : LM-2831.43, face B



Fig. 155 : LM-2831.43, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 156 : LM-2831.43, face B, inscription peinte en lumière rasante

LM-2831.44



Fig. 157 : LM-2831.44, face A



Fig. 158 : LM-2831.44, face B



Fig. 159 : LM-2831.44, face A, inscription peinte en lumière rasante



Fig. 160 : LM-2831.44, face B, inscription peinte en lumière rasante

Liste des figures

Fig. 1 : LM-2831.1, face A	3
Fig. 2 : LM-2831.1, face B	3
Fig. 3 : LM-2831.1, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	3
Fig. 4 : LM-2831.1, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	3
Fig. 5 : LM-2831.2, face A	4
Fig. 6 : LM-2831.2, face B	4
Fig. 7 : LM-2831.2, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	4
Fig. 8 : LM-2831.2, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	4
Fig. 9 : LM-2831.3, face A	5
Fig. 10 : LM-2831.3, face B	5
Fig. 11 : LM-2831.3, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	5
Fig. 12 : LM-2831.3, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	5
Fig. 13 : LM-2831.4, face A	6
Fig. 14 : LM-2831.4, face B	6
Fig. 15 : LM-2831.4, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	6
Fig. 16 : LM-2831.4, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	6
Fig. 17 : LM-2831.5, face A	7
Fig. 18 : LM-2831.5, face B	7
Fig. 19 : LM-2831.5, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	7
Fig. 20 : LM-2831.5, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	7
Fig. 21 : LM-2831.6, face A	8
Fig. 22 : LM-2831.6, face B	8
Fig. 23 : LM-2831.6, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	8
Fig. 24 : LM-2831.6, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	8
Fig. 25 : LM-2831.7, face A	9
Fig. 26 : LM-2831.7, face B	9
Fig. 27 : LM-2831.7, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	9
Fig. 28 : LM-2831.7, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	9
Fig. 29 : LM-2831.8, face A	10
Fig. 30 : LM-2831.8, face B	10
Fig. 31 : LM-2831.8, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	10
Fig. 32 : LM-2831.8, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	10
Fig. 33 : LM-2831.9, face A	11
Fig. 34 : LM-2831.9, face B	11
Fig. 35 : LM-2831.9, face A, inscription peinte en lumière rasante.....	11
Fig. 36 : LM-2831.9, face B, inscription peinte en lumière rasante.....	11

Fig. 37 : LM-2831.10, face A.....	12
Fig. 38 : LM-2831.10, face B.....	12
Fig. 39 : LM-2831.10, face A, inscription peinte en lumière rasante	12
Fig. 40 : LM-2831.10, face B, inscription peinte en lumière rasante	12
Fig. 41 : LM-2831.11, face A.....	13
Fig. 42 : LM-2831.11, face B.....	13
Fig. 43 : LM-2831.11, face A, inscription peinte en lumière rasante	13
Fig. 44 : LM-2831.11, face B, inscription peinte en lumière rasante	13
Fig. 45 : LM-2831.12, face A.....	14
Fig. 46 : LM-2831.12, face B.....	14
Fig. 47 : LM-2831.12, face A, inscription peinte en lumière rasante	14
Fig. 48 : LM-2831.12, face B, inscription peinte en lumière rasante	14
Fig. 49 : LM-2831.13, face A.....	15
Fig. 50 : LM-2831.13, face B.....	15
Fig. 51 : LM-2831.13, face A, inscription peinte en lumière rasante	15
Fig. 52 : LM-2831.13, face B, inscription peinte en lumière rasante	15
Fig. 53 : LM-2831.14, face A.....	16
Fig. 54 : LM-2831.14, face B.....	16
Fig. 55 : LM-2831.14, face A, inscription peinte en lumière rasante	16
Fig. 56 : LM-2831.14, face B, inscription peinte en lumière rasante	16
Fig. 57 : LM-2831.15, face A.....	17
Fig. 58 : LM-2831.15, face B.....	17
Fig. 59 : LM-2831.15, face A, inscription peinte en lumière rasante	17
Fig. 60 : LM-2831.15, face B, inscription peinte en lumière rasante	17
Fig. 61 : LM-2831.16, face A.....	18
Fig. 62 : LM-2831.16, face B.....	18
Fig. 63 : LM-2831.16, face A, inscription peinte en lumière rasante	18
Fig. 64 : LM-2831.16, face B, inscription peinte en lumière rasante	18
Fig. 65 : LM-2831.17, face A.....	19
Fig. 66 : LM-2831.17, face B.....	19
Fig. 67 : LM-2831.17, face A, inscription peinte en lumière rasante	19
Fig. 68 : LM-2831.17, face B, inscription peinte en lumière rasante	19
Fig. 69 : LM-2831.18, face A.....	20
Fig. 70 : LM-2831.18, face B.....	20
Fig. 71 : LM-2831.18, face A, inscription peinte en lumière rasante	20
Fig. 72 : LM-2831.18, face B, inscription peinte en lumière rasante	20
Fig. 73 : LM-2831.19, face A.....	21

Fig. 74 : LM-2831.19, face B.....	21
Fig. 75 : LM-2831.19, face A, inscription peinte en lumière rasante	21
Fig. 76 : LM-2831.19, face B, inscription peinte en lumière rasante	21
Fig. 77 : LM-2831.20, face A.....	22
Fig. 78 : LM-2831.20, face B.....	22
Fig. 79 : LM-2831.20, face A, inscription peinte en lumière rasante	22
Fig. 80 : LM-2831.20, face B, inscription peinte en lumière rasante	22
Fig. 81 : LM-2831.21, face A.....	23
Fig. 82 : LM-2831.21, face B.....	23
Fig. 83 : LM-2831.21, face A, inscription peinte en lumière rasante	23
Fig. 84 : LM-2831.21, face B, inscription peinte en lumière rasante	23
Fig. 85 : LM-2831.22, face A.....	24
Fig. 86 : LM-2831.22, face B.....	24
Fig. 87 : LM-2831.22, face A, inscription peinte en lumière rasante	24
Fig. 88 : LM-2831.22, face B, inscription peinte en lumière rasante	24
Fig. 89 : LM-2831.23, face A.....	25
Fig. 90 : LM-2831.23, face B.....	25
Fig. 91 : LM-2831.23, face A, inscription peinte en lumière rasante	25
Fig. 92 : LM-2831.23, face B, inscription peinte en lumière rasante	25
Fig. 93 : LM-2831.24, face A.....	26
Fig. 94 : LM-2831.24, face B.....	26
Fig. 95 : LM-2831.24, face A, inscription peinte en lumière rasante	26
Fig. 96 : LM-2831.24, face B, inscription peinte en lumière rasante	26
Fig. 97 : LM-2831.25, face A.....	27
Fig. 98 : LM-2831.25, face B.....	27
Fig. 99 : LM-2831.25, face A, inscription peinte en lumière rasante	27
Fig. 100 : LM-2831.25, face B, inscription peinte en lumière rasante	27
Fig. 101 : LM-2831.26, face A.....	28
Fig. 102 : LM-2831.26, face B.....	28
Fig. 103 : LM-2831.26, face A, inscription peinte en lumière rasante	28
Fig. 104 : LM-2831.26, face B, inscription peinte en lumière rasante	28
Fig. 105 : LM-2831.27, face A.....	29
Fig. 106 : LM-2831.27, face B.....	29
Fig. 107 : LM-2831.27, face A, inscription peinte en lumière rasante	29
Fig. 108 : LM-2831.27, face B, inscription peinte en lumière rasante	29
Fig. 109 : LM-2831.28, face A.....	30
Fig. 110 : LM-2831.28, face B.....	30

Fig. 111 : LM-2831.28, face A, inscription peinte en lumière rasante	30
Fig. 112 : LM-2831.28, face B, inscription peinte en lumière rasante	30
Fig. 113 : LM-2831.29, face A	31
Fig. 114 : LM-2831.29, face B	31
Fig. 115 : LM-2831.29, face A, inscription peinte en lumière rasante	31
Fig. 116 : LM-2831.29, face B, inscription peinte en lumière rasante	31
Fig. 117 : LM-2831.31, face A	32
Fig. 118 : LM-2831.31, face B	32
Fig. 119 : LM-2831.31, face A, inscription peinte en lumière rasante	32
Fig. 120 : LM-2831.31, face B, inscription peinte en lumière rasante	32
Fig. 121 : LM-2831.32, face A	33
Fig. 122 : LM-2831.32, face B	33
Fig. 123 : LM-2831.32, face A, inscription peinte en lumière rasante	33
Fig. 124 : LM-2831.32, face B, inscription peinte en lumière rasante	33
Fig. 125 : LM-2831.33, face A	34
Fig. 126 : LM-2831.33, face B	34
Fig. 127 : LM-2831.33, face A, inscription peinte en lumière rasante	34
Fig. 128 : LM-2831.33, face B, inscription peinte en lumière rasante	34
Fig. 129 : LM-2831.34, face A	35
Fig. 130 : LM-2831.34, face B	35
Fig. 131 : LM-2831.34, face A, inscription peinte en lumière rasante	35
Fig. 132 : LM-2831.34, face B, inscription peinte en lumière rasante	35
Fig. 133 : LM-2831.36, face A	36
Fig. 134 : LM-2831.36, face B	36
Fig. 135 : LM-2831.36, face A, inscription peinte en lumière rasante	36
Fig. 136 : LM-2831.36, face B, inscription peinte en lumière rasante	36
Fig. 137 : LM-2831.37, face A	37
Fig. 138 : LM-2831.37, face B	37
Fig. 139 : LM-2831.37, face A, inscription peinte en lumière rasante	37
Fig. 140 : LM-2831.37, face B, inscription peinte en lumière rasante	37
Fig. 137 : LM-2831.38, face A	38
Fig. 138 : LM-2831.38, face B	38
Fig. 139 : LM-2831.38, face A, inscription peinte en lumière rasante	38
Fig. 140 : LM-2831.38, face B, inscription peinte en lumière rasante	38
Fig. 145 : LM-2831.39, face A	39
Fig. 146 : LM-2831.39, face B	39
Fig. 147 : LM-2831.39, face A, inscription peinte en lumière rasante	39

Fig. 148 : LM-2831.39, face B, inscription peinte en lumière rasante	39
Fig. 149 : LM-2831.42, face A	40
Fig. 150 : LM-2831.42, face B	40
Fig. 151 : LM-2831.42, face A, inscription peinte en lumière rasante	40
Fig. 152 : LM-2831.42, face B, inscription peinte en lumière rasante	40
Fig. 153 : LM-2831.43, face A	41
Fig. 154 : LM-2831.43, face B	41
Fig. 155 : LM-2831.43, face A, inscription peinte en lumière rasante	41
Fig. 156 : LM-2831.43, face B, inscription peinte en lumière rasante	41
Fig. 157 : LM-2831.44, face A	42
Fig. 158 : LM-2831.44, face B	42
Fig. 151 : LM-2831.44, face A, inscription peinte en lumière rasante	42
Fig. 152 : LM-2831.44, face B, inscription peinte en lumière rasante	42