

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ CONSTANTINE 3  
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

N° d'ordre .....  
N° de série .....



**THESE**

Présentée En vue de L'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences  
Option : Génie Chimique

Par : Redha AMRI

Encadré par : Pr Hénia MOUSSER

**ETUDES ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DE LA SURFACE  
D'OBJETS METALLIQUES EN VUE D'UNE RESTAURATION**

Devant le jury:

<b>Président</b>	Nawel OUTILI	MCA	Université Constantine 3
<b>Rapporteur</b>	Hénia MOUSSER	Professeur	Ecole Normale Supérieure Constantine
<b>Examineur</b>	Tahar DOUADI	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
<b>Examineur</b>	Ahmed ZOUAOU	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif
<b>Examineur</b>	Slimane MEROUANI	MCA	Université Constantine 3
<b>Examineur</b>	El Amine NOUCER	MCA	Université Constantine 1

Soutenue le ...../..... / 2017

# SOMMAIRE

<b>Liste des figures</b>	VI
<b>Liste des tableaux</b>	XIV
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I Etude bibliographique sur la corrosion et les methodes de traitement des objets antiques en plomb</b>	
I.1 Généralites sur le plomb	6
I.2 Bref aperçu historique	7
I.3 La corrosion du plomb	10
I.3.1 Principes de base	10
I.3.3 Cinetique de la reaction de corrosion	13
I.3.4 Les types de corrosions observees sur les objets archéologiques a base de plomb	15
I.3.4.1 La corrosion généralisee	15
I.3.4.2 La corrosion localisee	16
I.4 Les procedures de traitement	18
I.4.1 Néttoyage	19
I.4.2 Stabilisation	22
<b>Chapitre II Theorie et introduction aux methodes d'analyses</b>	
II.1 Méthodes physico-chimiques et spectroscopique	31
II.1.1 Diffraction des rayons X	31
II.1.2 Fluorescence des rayons X, analyse XRF	33
II.1.3 Microscopie electronique a balayage (meb) couplee a la spectroscopie x a dispersion d'energie (spectroscopie EDS)	33
II.1.4 Microspectroscopie raman	35
II.2 Méthodes électrochimiques	40

II.2.1 Voltammétrie cyclique	40
III.2.2 Chronoampérométrie	42
III.3 Mesures du gain de masse	43

**Chapitre III Comportement électrochimique du plomb obtenu par électrodeposition dans des bains électrolytiques de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$**

III.1 Introduction	46
III.2 Expérimentales	48
III.2.1 Réactifs	48
III.2.2 Mesures électrochimiques	50
III.2.3 Caractérisation	50
III.3 Résultats et discussions	51
III.3.1 Électrodeposition du plomb sur acier inoxydable à partir des solutions de $\text{KOH}$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	51
III.3.2 Comportement électrochimique du dépôt du plomb sur substrat d'inox dans les bains de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{NaCl}$	
III.3.2.1 Comportement anodique du plomb dans des solutions de carbonates à différents pH	65
III.3.2.2 Bain de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	73
III.3.2.3 Bain de $\text{NaCl}$	76
III.3.3 Conclusion	77

**Chapitre IV Étude du comportement électrochimique de la cerussite, l'hydrocérusite, la litharge, le massicot et la plattérite dans un électrolyte de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M**

IV.1 Introduction	81
IV.2 Expérimentales	83
IV.2.1 Synthèse	83
IV.2.2 Mesures électrochimiques	84
IV.2.3 Caractérisations des poudres	85
IV.2.4 Micrographie	85

IV.3 Résultats et discussions	85
IV.3.1 Analyse des produits de synthèse	85
IV.3.2 Comportement électrochimique des carbonates de plomb	89
IV.3.3 Comportement électrochimique des oxydes de plomb	97
IV.3.4 Effet du traitement électrochimique sur la structure chimique	103
IV.3.5 Effet du traitement électrochimique sur la morphologie	106
IV.4 Conclusion	108

**Chapitre V Etude spectroscopique et électrochimique des pièces en Pb et alliage Pb- 5 % Sn  
altérées par des vapeurs d'acides organiques**

V.1 Introduction	112
V.2 Experimentale	115
V.2.1 Préparation des échantillons	115
V.2.2 Préparation des solutions corrosives	115
V.2.3 Analyse du gain en masse	116
V.2.4 Analyse par spectroscopie Raman	116
V.2.5 Analyse par diffraction des rayons X	117
V.2.6 Mesures électrochimiques	117
V.3 Résultats et discussions	118
V.3.1 Gain en masse	118
V.3.2 Spectroscopie Raman	121
V.3.2.1 Spectres de références	121
V.3.2.2 Pièces altérées par vapeur d'acide formique	128
V.3.2.3 Pièces altérées par vapeur d'acide acétique	130
V.3.2.4 Pièces altérées par les vapeurs d'acide propanoïque	130
V.3.2.4 Pièces altérées par les vapeurs de l'éthanal	132

V.3.3 Analyse par DRX	132
V.3.4 Traitement électrolytique des échantillons de plomb corrodés	141
V.3.4.1 Réduction électrochimique dans le bain de 0.5M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	142
V.3.4.2 Réduction électrochimique dans le bain de 0.5M Na <sub>2</sub> SO	147
V.3.4.3 Réduction électrochimique dans le bain éthanol / KOH 0.2 M	148
V.3.4.3 .1 Electrochimie du bain éthanol / KOH 0.2 M	149
V.3.4.3 Effet du bain sur la solubilité des produits de corrosion	154
V.3.4.4 Réduction dans le bain de éthanol/ KOH 0.2 M	155
V.4 Conclusion	159

## **Chapitre VI Caractérisation et étude électrochimique des pièces de monnaies antiques numide**

VI.1 Introduction	164
VI.2 Description des pièces de monnaies numide	165
VI.3 Expérimentale	167
VI.3.1 Analyse par diffraction des rayons X	167
VI.3.2 Etude MEB/EDS et XRF	167
VI.3.3 Mesures électrochimiques	168
VI.3.4 Micrographie	169
VI.4 Résultats et discussions	169
VI.4.1 Etude spectroscopiques et morphologiques	169
VI.4.1 .1 Observation optique	169
VI.4.1 .2 Analyse DRX	169
VI.4.1 .3 Analyse MEB couplé à l'EDS	174
VI.4.1 .4 Analyse XRF	181
VI.4.2 Etude électrochimique	183
VI.4.2 .1 Effet de la corrosion sur les Pièces étudiées	183

VI.4.2 .2 Etude électrochimique de la patine de la pièce M <sub>2</sub>	183
VI.4.2 .3 Etude du processus électrolytique de restauration des pièces M <sub>1</sub> et M <sub>2</sub>	186
VI.4.3 Changement morphologique et structural après traitement électrochimique	191
VI.4.3.1 Analyse DRX/EDS	191
VI.4.4 Conclusion	191
<b>Résumé et conclusion générale</b>	195
<b>Annexe</b>	198

## Introduction générale

Les techniques électrochimiques, en particulier la potentiométrie et la voltammétrie, sont recommandées dans les analyses de pointe des propriétés d'espèces électroactives en solution et de phases solides de divers matériaux conducteurs. Les concepts électrochimiques sont entrés dans les domaines de la biochimie et la biophysique et permettent de comprendre certaines réactions de transfert de charge, tel que le développement de biocapteurs électrochimiques, des outils qui permettent de transformer un signal biologique en signal électrique [1]. En outre, les systèmes électrochimiques, comme les batteries, les condensateurs et les piles à combustible, sont partie prenante de la technologie moderne. Le 20<sup>ème</sup> siècle a été caractérisé par une expansion continue de nouvelles applications de l'électrochimie dans différents domaines des sciences et des technologies. Parmi ces applications l'archéométrie, la conservation et la restauration. L'électrochimie est une discipline bien adaptée à ce type d'opérations, puisqu'elle peut être utilisée pour étudier les métaux et les alliages, et pour analyser des systèmes en phase solide [2, 3]. En effet, grâce à l'électrochimie, les informations thermodynamiques et cinétiques des systèmes redox en général et des constituants des objets archéologiques en particulier, sont accessibles.

L'examen de pièces archéologiques est, incontestablement, une tâche nécessaire pour l'archéométrie et pour les sciences de conservation. Bien qu'elle soit essentiellement axée sur les problèmes de la corrosion des métaux, l'électrochimie a été l'une des premières méthodes scientifiques appliquées dans ces domaines, dans ses deux aspects, analytiques et conservateurs/réparateurs [3]. Au cours des dernières décennies, la portée de la capacité des méthodes électrochimiques, en interaction avec l'archéométrie, la conservation et la restauration a été assez importante et ce, grâce à l'application de nouvelles approches en particulier, la voltammétrie des microparticules [4,5].

La corrosion des objets archéologiques ou artefacts métalliques est fondamentalement la même que celle qui affecte les métaux et qui peut être résumée par une réaction électrochimique qui se produit entre le métal (sa surface) et son environnement. Le principal facteur initiateur de cette réaction c'est la présence d'un film d'eau, sur la surface métallique, généralement invisible et qui peut provenir de la pluie, du brouillard ou d'une condensation de l'eau, lorsque l'humidité est relativement élevée. Dans les conditions ambiantes, un tel film peut rester sur la surface pendant un certain temps, fournissant ainsi le milieu idéal pour la dissolution des polluants

atmosphériques ce qui leur permet d'atteindre facilement la surface métallique. Le taux et la gravité de l'attaque sont habituellement déterminés par la conductivité électrolytique, qui dépend du niveau des contaminants dissous. En outre, dans le cas d'une humidité relative élevée, les particules de poussière ou de sable adhèrent facilement aux surfaces métalliques, générant ainsi des variations locales de la pression partielle de l'oxygène et, par conséquent, une différence de potentiel [3].

Néanmoins, malgré des règles générales similaires régissant les événements survenant entre le métal et son environnement, la corrosion des objets antiques, de matrice métallique, est évidente. L'une des explications est inhérente à la spécificité de l'objet en lui-même lequel est chimiquement et structurellement hétérogène, si l'on se réfère aux techniques anciennes de fabrication des objets et de leur traitement, comme c'est décrit dans la littérature [3]. En outre, le milieu et la durée de l'exposition ou de conservation de l'objet influencent grandement l'évolution et la vitesse de corrosion.

L'électrochimie est utilisée depuis plus d'un siècle dans le traitement des objets métalliques [6]. Idéalement, cette technique devrait être capable d'inverser les processus de corrosion, qui ont progressivement transformé le métal en un composé ionique, en régénérant le métal à l'état massif. Parmi les traitements électrochimiques existants, la consolidation, ou de réduction électrochimique qui est une technique efficace pour conserver les objets métalliques altérés par la corrosion [7,8]. Cette méthode est utilisée lorsque l'objet métallique est fragilisé par une corrosion avancée, où tous les détails de la surface sont sous la forme d'une masse de produits de corrosion. Le contrôle de la réduction électrochimique est possible en utilisant une configuration à trois électrodes conduite à l'aide d'un potentiostat. Cet équipement permet de maintenir un potentiel constant, en permettant l'exécution d'une réaction bien définie [9].

Dans l'histoire d'une nation, la valeur et l'importance des objets antiques nécessitent une attention particulière lors de leur conservation pour une meilleure préservation. Ainsi, la mise au point de moyens de protection, pour sauvegarder le patrimoine national, pour assurer son transfert aux générations futures, s'avère être nécessaire. Cependant, la mise en œuvre de la réduction électrochimique requiert l'exploration et la connaissance des couches superficielles d'oxydes présents sur les objets, quelle que soit leur provenance, des musées ou directement issus des fouilles archéologiques. Les investigations nous renseignent sur l'état de dégradation, sur l'impact des milieux d'enfouissement et sur la nature des matériaux de base. Des moyens techniques, de plus en plus sophistiqués, sont utilisés et tout particulièrement la plupart des

méthodes modernes de la chimie analytique. Cependant, une méthode unique ne peut fournir une documentation complète de l'œuvre d'art et, généralement plusieurs méthodes d'examen et d'analyse des objets sont associées. Le choix des méthodes dépend du type de l'œuvre, de la nature des matériaux et du contexte de l'étude, mais surtout des moyens existants.

A notre connaissance, la réduction électrochimique n'a jamais été mise en œuvre dans les musées nationaux. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre contribution à travers, l'expérimentation de cette technique et son application pour quelques pièces métalliques antiques à base de plomb du patrimoine national (collections exposées ou stockées dans les musées nationaux). En préalable, nous avons entrepris l'analyse physicochimique de pièces métalliques, préparées au laboratoire, ou des pièces de monnaie archéologiques appartenant à l'époque Numide de l'histoire de l'Algérie (environ 300 ans Av. J. C.). La nécessité de préserver l'intégrité de l'œuvre nous a conduits à privilégier les méthodes d'étude non destructives. Nous avons effectué les études de la surface des pièces au moyen de clichés photographiques, de la microscopie optique, de la microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie dispersive d'énergie (MEB-EDS), de la fluorescence X (XRF) et de la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer les phases de la patine recouvrant les surfaces des pièces. Pour les études électrochimiques, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique pour élucider le comportement électrochimique du plomb, dans quelques milieux corrosifs, ainsi que celui des oxydes et des carbonates de plomb. Enfin, la chronoampérométrie a été utilisée pour l'étude de la cinétique de la réaction d'électrodéposition et du processus de réduction électrochimique des pièces altérés par la corrosion.

Dans cette thèse, la quasi-totalité des investigations sont consacrées au métal plomb, étant donné que depuis l'antiquité, son utilisation était très répandue et que les collections d'artefacts métalliques sont, dans un grand nombre, en plomb ou en alliages de plomb.

Notre travail et les résultats obtenus sont décrits dans six chapitres :

- Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur la corrosion et les méthodes de traitement des objets antiques en plomb est présentée.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes d'analyse et des méthodes électrochimiques utilisées.
- Une étude du comportement électrochimique du plomb obtenu par électrodéposition, dans quelques milieux corrosifs, fait l'objet du troisième chapitre.

- Le quatrième chapitre est consacré à l'application de la voltammétrie des microparticules de quelques oxydes et carbonates de plomb dans l'électrolyte support  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M.
- Le chapitre cinq est subdivisé en deux parties. Les effets des quelques polluants atmosphériques (vapeurs de quelques acides organiques), couramment présents dans les musées sur le plomb et alliage plomb-étain, sont présentés dans la première partie et l'effet du traitement électrochimique (réduction électrochimique) sur des substrats en plomb altérés par la corrosion active constitue la seconde partie de ce chapitre.
- Dans le chapitre six, une application du traitement de restauration électrochimique sur des pièces antiques (pièces de monnaie de l'ère numide à base de plomb) est exposée.

Enfin, nous regroupons en annexe les publications parues et les tracés des courbes de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH établis en complément pour le chapitre III de la thèse.

## Références

1. I.Hafaid, « Etudes physico-chimiques de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales », thèse présentée devant l'Université Claude Bernard Lyon 1, France, 2009
2. P.J.Gellings (1997) The CRC handbook of solid state electrochemistry, CRC press, USA
3. D.C.Antonio, D.C.Maria Teresa, V.Costa (2009) Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restoration, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
4. L.Nitschke, G.Henrion, F.Damaschun , F.Scholz (1989) A new technique to study the electrochemistry of minerals. *Naturwiss* 76: 167–168
5. F.Scholz, B.Lange (1992) Abrasive stripping voltammetry – an electrochemical solid state spectroscopy of wide applicability. *Trends Anal Chem* 11: 359–367
6. F. Rathgen (1924) Die konservierung von altertumsfunden: II und III teil. Berlin: Walter de Gruyter
7. R. Organ (1963) The consolidation of fragile metallic objects. In G. Thomson, editor, Contributions to the IIC Rome conference, pages. *Recent Advances in Conservation*, Butterworks, pp 128–134
8. C. Degringy, R. Le Gall (1999) Conservation of ancient lead artefacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilisation/consolidation, *Stud Conserv* 44: 157-169
9. I. Carradice, D. Campbell (1994) The conservation of lead communion tokens by potentiostatic reduction, *Stud Conserv* 39: 100–106

## **Chapitre I**

# **Étude bibliographique sur la corrosion et les méthodes de traitement des objets antiques en plomb**

## Résumé

Ce chapitre commence par une présentation générale sur le plomb ainsi que ces diverses applications dans la vie humaine. Ceci est suivi d'une discussion sur la corrosion du plomb dans tous ses aspects, à partir des principes de base aux différentes formes de corrosion observées sur les substrats de plomb. Le chapitre se termine par un aperçu des méthodes de traitement appliquées aux objets en plomb corrodés.

### I.1 Généralités sur le plomb

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Étymologie du nom: vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. Le plomb possède un éclat argenté qui ternit rapidement à l'air par suite de la formation d'une couche d'oxyde pour donner une couleur gris bleutée. C'est un métal mou, malléable, ductile et peu résistant au fluage. De masse atomique  $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$  et masse volumique à  $20^\circ\text{C}$  de  $11,35 \text{ g.cm}^{-3}$ . Son point de fusion est situé à  $327,4^\circ\text{C}$ . Le plomb possède une mauvaise conductivité thermique et électrique par rapport à l'argent et le cuivre. Il peut être facilement allié avec de nombreux métaux, formant des alliages à faible point de fusion, qui peuvent être coulés dans de nombreuses formes [1].

Le plomb est peu abondant dans la croûte terrestre (16 ppm). Il existe peu à l'état natif, en de très rares endroits où ont été réunies naturellement des conditions très réductrices (Suède). Ses minerais sont essentiellement des sulfures, la galène ( $\text{PbS}$ ) allié à d'autres sulfures comme  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{S}$  et  $\text{ZnS}$  (blende), mais aussi des carbonates, la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), des oxydes  $\text{PbO}$  (litharge) et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (minium) Il est intéressant de noter que 50 kilogrammes de plomb raffiné nécessitent 3 tonnes de minerai. Le plomb est bien recyclé, ce qui limite son impact sur l'environnement. Son recyclage est de plus moins onéreux que le raffinage du minerai [2].

Le plomb cristallise dans le système cubique Face centré (CFC). Il est peu réactif et très résistant à la corrosion acide (phosphorique, sulfurique ou chromique). Le caractère protecteur est apporté plus généralement par les oxydes (II) les carbonates et les sulfates. En milieu atmosphérique ou aqueux, les principaux polluants (carbonate, sulfates, chlorures) corrodent le plomb. L'action des

carbonates forme des produits peu solubles,  $\text{PbCO}_3$  (cérusite) et  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (hydrocérusite). Les ions sulfates forment, des sulfates de plomb  $\text{PbSO}_4$  et les ions chlorures forment,  $\text{PbCl}_2$  (cotunnite) et  $\text{PbClOH}$  (laurionite) [2,3].

Le plomb est toxique. Il pénètre dans l'organisme par voie orale ou respiratoire et ne s'élimine que très lentement, il a donc tendance à s'accumuler. Il provoque le saturnisme (anémie, urémie, névrite) [2]. Les principales sources de contamination par le plomb étaient la peinture blanche contenant la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et l'eau du robinet contaminée par les tuyauteries en plomb. Si ces problèmes sont en voie d'éradication dans les pays développés, il n'en est pas de même dans les pays en voie de développement. Le plomb pourrait aussi être mis en cause dans les cancers de l'estomac, de la thyroïde et des poumons chez les travailleurs du plomb. C'est pourquoi cette étude sera menée dans des conditions sévères de sécurité avec le port obligatoire de gants et d'un masque filtrant lors de l'utilisation de poudres de plomb.

Les applications contemporaines de plomb et ses alliages sont notamment leurs utilisations dans le domaine énergétique pour la fabrication des accumulateurs en plomb (principale utilisation), associé à l'industrie automobile. Un composé du plomb (tétra-éthyle de plomb,  $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_4$ ) fut également préféré à l'éthanol (pourtant plus efficace) comme antidétonant dans l'essence. Il est aussi utilisé comme matériau de blindage contre les ondes électromagnétiques, dans la fabrication des gaines de câble, des munitions, et dans les matériaux de construction (Tôles, tuyaux, files à soudeuse, de la laine pour le calfatage). Il est utilisé comme réfrigérant à haute température, seul, ou fréquemment allié au bismuth qui permet d'abaisser sa température. [2,3].

## I.2 Bref aperçu historique

Le plomb est l'un des premiers métaux utilisés dans l'histoire de l'être humain, en raison de son bas point de fusion et son extraction facile [4]. En effet, les pièces archéologiques en plomb sont parmi les plus anciens objets métalliques découverts. La plus ancienne pièce en plomb trouvée c'était en Turquie, elle date de 6500 av. J.-C. vu de ces propriétés ductiles et malléables les anciens Égyptiens, ont utilisé le plomb pour la fabrication des statues et les conduites, mais aussi pour les glaçures. Les produits dérivés du plomb tels que les oxydes et les carbonates de plomb ont été utilisés comme des pigments [5,6].

L'extraction du plomb à partir de son minerai à la Grèce antique est bien décrite dans la littérature. Il était utilisé dans plusieurs applications, essentiellement dans l'étanchéité des toitures et pour la construction des canalisations pour réseaux d'eau [7,8].

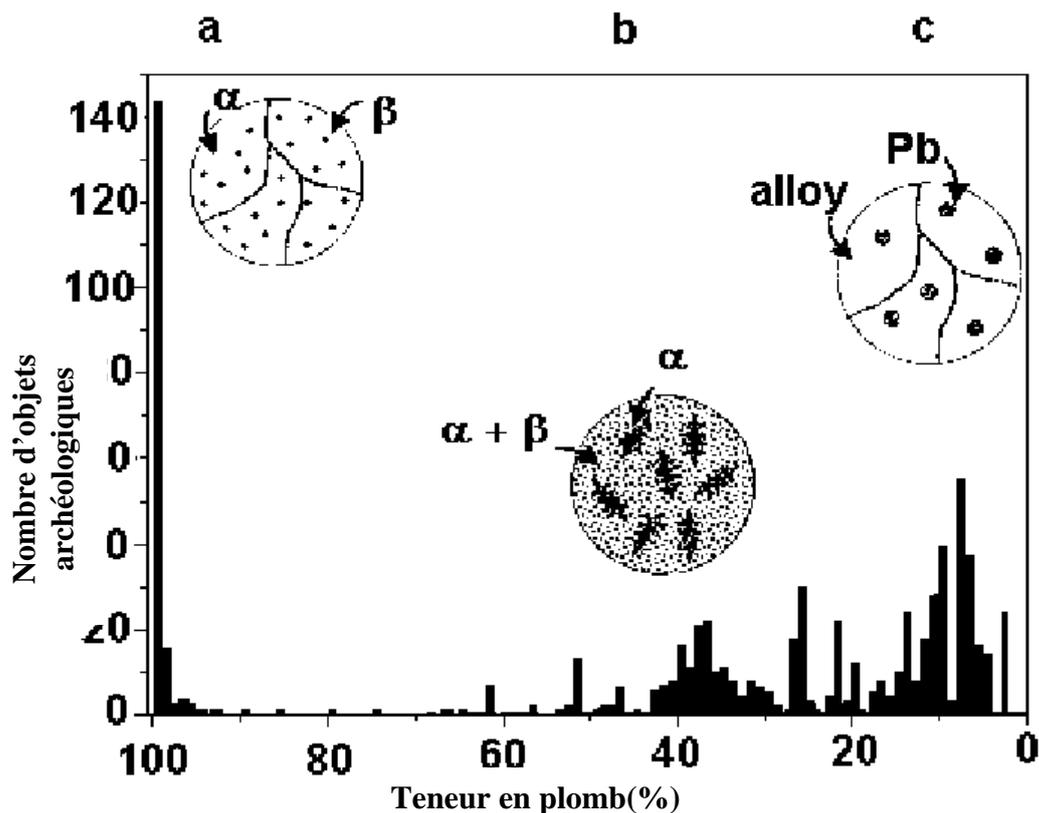
En Numidie (Algérie), des pièces de monnaie en plomb sont frappées pendant les deux premiers siècles av. J.-C. Les rois émetteurs sont Masinissa (-201 à -148) et son successeur Micipsa (-148 à -118). Pendant l'Antiquité, cette région était réputée pour ses mines de plomb [9].

Les Romains ont produit des quantités importantes de plomb pour la fabrication des petits objets tels que les tasses en étain, assiettes, pichets, des pots et des casseroles et des objets ménagers, mais aussi pour la fabrication des conduites pour le transport et la distribution d'eau potable, ils étaient conscients que le plomb pourrait causer des problèmes de santé graves, voire la folie et la mort. Cependant, ils étaient friands de ses diverses utilisations [7].

Au Moyen Âge, le plomb est utilisé pour des petits outils à main, mais aussi pour la construction des sarcophages et les canalisations. Le vitrail ou le verre au plomb était installé nombreux cathédrales et églises. Le métal était également allié avec d'autres éléments tels que l'étain pour la production de médaillons, jetons de présence et des pièces de monnaie et pour les glaçures. Du 15<sup>e</sup> au 19<sup>e</sup> siècle, le plomb était utilisé comme matériau de construction. Une autre utilisation importante du plomb c'était la fabrication des tuyaux d'orgue en étain et plomb en raison de leurs excellentes caractéristiques acoustiques [8,10].

Les antiquités ont été généralement faites de plomb très impur. Cependant, une revue de littérature non exhaustive montre que le communiqué des données de composition doit être considéré de façon critique, comme dans la plupart des cas, les échantillons ne sont pas représentatifs, ou la procédure de détermination de la teneur en plomb n'est pas spécifiée [4].

Il est néanmoins intéressant d'examiner les tendances générales, de la distribution statistique des antiquités, en fonction de leurs teneuses en plomb. La figure 1 présente trois principaux groupes de compositions distinctes [4]. La plupart des objets analysés sont situés dans le groupe de haute teneur en plomb, dans la littérature, ils sont souvent dénommés «plomb pur», bien que, comme c'est indiqué précédemment, ils contiennent certainement des éléments mineurs, formant un précipité, donc une deuxième phase (Fig. 1-a).



**Figure 1 :** Répartition des objets archéologiques en plomb en fonction de leur teneur en plomb. Trois groupes de composition peuvent être observés: (a) haute teneur en plomb (b) teneur en plomb intermédiaire (c) faible teneur en plomb [4].

Un autre groupe comprend des objets contenant environ 40% de plomb, ce qui correspond généralement aux alliages à bas point de fusion: des dendrites de la phase  $\alpha$  (riche en plomb) entourée par l'eutectique, qui inclut naturellement la phase  $\beta$  (riche par l'autre élément), est une structure très commune dans ces cas (Fig. 1-b). Enfin, les alliages de plomb, plus particulièrement le bronze, dont le plomb est ajouté en faible quantité pour améliorer les propriétés de coulée et les opérations de façonnage, et en raison de la non-miscibilité des éléments, le plomb est normalement trouvé comme des fines bulles dispersées dans la matrice d'alliage (Fig. 1-c).

Un exemple concret d'effets d'élément d'alliage est récemment observé, la corrosion des tuyaux d'orgue dans les églises en Belgique, France, Italie, Pays-Bas et le Portugal [8,10]. Ces tubes contiennent un petit pourcentage d'étain (1,5-2%) ce qui a durci les tuyaux et augmenter leurs éclats. Le phénomène n'est pas observé avec les tuyaux d'orgue de la même période dans les églises britanniques, qui contiennent jusqu'à 20% d'étain.

### I.3 La corrosion du plomb

La corrosion du plomb se manifeste généralement par des dépôts blanchâtres qui minent progressivement le métal. Si le plomb résiste bien aux polluants atmosphériques, il se détériore sous l'effet des solutions ou des vapeurs d'acides organiques, comme les acides acétiques et formiques. Les produits de corrosion les plus couramment observés sur les objets en plomb sont illustrés dans la liste suivante [8,11-12] :

**Tableau 1** : Produits de corrosion observés sur des objets en plomb corrodés.

Produit	Formule chimique
Cérusite	PbCO <sub>3</sub>
Hydrocérusite	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>
Plumbonacrite	6PbCO <sub>3</sub> .3Pb(OH) <sub>2</sub> PbO
Litharge	α-PbO
Massicot	β- PbO
Cotunnite	PbCl <sub>2</sub>
Sulfate de plomb	PbSO <sub>4</sub>
Acétate de plomb oxyde hydraté	Pb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2PbO.H <sub>2</sub> O
Formiate de plomb	Pb(CHO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

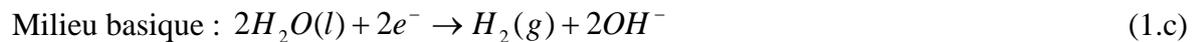
#### I.3.1 Principes de base de la corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui attaque le métal dans un environnement humide. Les effets les plus visibles de la corrosion sont dus à l'oxydation du métal (M). Cependant, ceci, ce n'est que la réaction anodique nette de l'ensemble du processus de corrosion. La réaction d'oxydation doit être compensée par une réaction de réduction, qui capte les électrons libérés dans la réaction d'oxydation pour qu'elle réagisse cathodiquement. Les réactions d'oxydoréductions possibles d'un métal sont représentées respectivement comme suit :

L'oxydation de métal M:



Réactions de réduction possibles:



Les ions métalliques observés sur les objets corrodés, sont pour la plupart des cas sous forme d'ions complexes hydratés ou des composés métalliques insolubles.

Une réaction de corrosion n'est spontanée sauf si l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  est inférieure à 0. Les changements d'énergie libre sont liés au potentiel d'équilibre correspondant ( $E_0$ ) de la réaction de corrosion.

$$\Delta G = -nFE_0 < 0 \quad (2)$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons transférés dans la réaction,  $F$  est la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>).  $E_0$  devrait être supérieure à 0 pour un processus spontané. Le potentiel standard d'équilibre est défini comme le potentiel d'un métal M dans une solution de ses ions M<sup>n+</sup> d'activité égale à l'unité, à 298 K et à la pression atmosphérique. Les potentiels standards d'électrode de quelques réactions électrochimiques du plomb sont présentés dans le tableau. 2

Puisque les réactions indiquées par (a) et (b) ont un potentiel standard plus positif que la réaction de corrosion du plomb (c) (voir le tableau. 2), ils peuvent conduire à l'oxydation du plomb [8,13-15].

### I.3.2 Diagramme Potentiel- pH

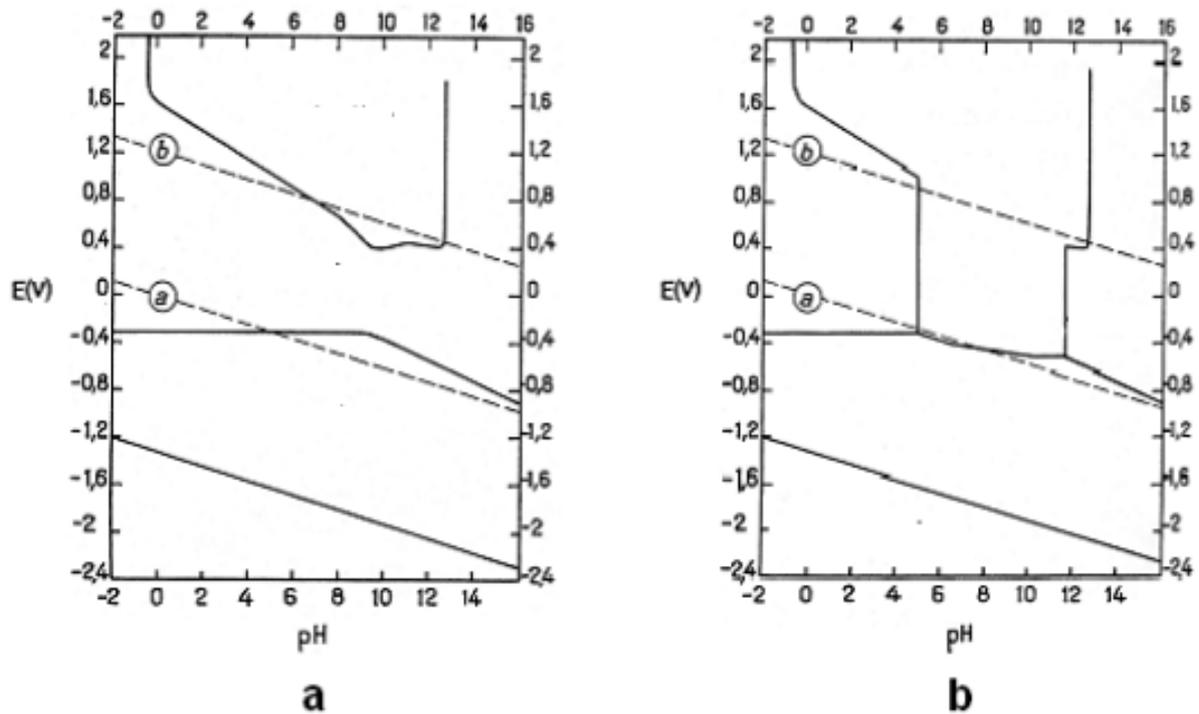
L'exploitation des données thermodynamique peut, indiqué que s'il existe une tendance à la corrosion ou non. Une méthode classique qui présente le comportement possible à la corrosion d'un métal est l'exploitation des diagrammes potentiel- pH. Sur la base des équations de la thermodynamique (l'équation de Nernst), que les diagrammes potentiel-pH appelé diagrammes de Pourbaix peuvent être construits. Ces diagrammes montrent la stabilité des espèces en fonction du potentiel et le pH. Bien que de nombreuses hypothèses de base doivent être prises en compte dans leur calcul. Plusieurs régions peuvent être distinguées sur le schéma: l'immunité, ce qui signifie que le métal est stable, la corrosion, ce qui signifie qu'un composé de métal soluble

est stable et la passivation, ce qui signifie que la faible solubilité d'un composé métallique est stable forme ainsi un film passif sur la surface [14].

**Tableau 2 :** Potentiels Standards d'électrode dans H<sub>2</sub>O à 298 K [14].

Réaction d'électrode	E <sub>0</sub> (V) /ESH
$Pb^{4+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^{2+}$	<b>1,700</b>
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	<b>1,685</b>
$PbO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	<b>1,455</b>
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$ (a)	<b>1,229</b>
$PbO_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow PbO + 2OH^{-}$	<b>0,248</b>
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ (b)	<b>00,000</b>
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	<b>-0,126</b>
$PbCl_2 + 2e^{-} \rightarrow Pb + 2Cl^{-}$	<b>-0,268</b>
$PbSO_4 + 2e^{-} \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	<b>-0,356</b>
$Pb(OH)_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow Pb + 2H_2O$	<b>-0,408</b>
$PbCO_3 + 2e^{-} \rightarrow Pb + CO_3^{2-}$	<b>-0,506</b>
$PbO + H_2O + 2e^{-} \rightarrow Pb + 2OH^{-}$	<b>-0,580</b>

Les diagrammes de Pourbaix ci-dessous représentent le système plomb-l'eau (Fig.2-a) et plomb-eau –carbonate (Fig. 2-b) à la température ambiante. Les lignes pointillées indiquent la région de stabilité de la solution aqueuse. La figure 2-a montre qu'en absence du film passive le plomb peut se corroder. En présence des carbonates (Fig.2-b), le métal peut être passif dans la région de pH de 5 à 12. Cela implique que la corrosion atmosphérique sera très limitée [14]. Certaines limitations de tels diagrammes notamment, le fait qu'aucune information sur la cinétique de la corrosion n'est fournie et que les diagrammes ne sont valables que pour des températures et pressions bien déterminées, elles sont également construites pour les concentrations des espèces ioniques sélectionnées et pour des substances pures [14].



**Figure 2 :** Diagrammes de Pourbaix :(a) système plomb/ l'eau et (b) système plomb/eau/carbonate.

### I.3.3 Cinétique de la réaction de corrosion

L'approche théorique de la réaction de corrosion peut être fondée sur l'équation de Butler-Volmer (BV). Une situation simplifiée décrit un système qui contient un métal et un accepteur d'électrons. Les équations BV du métal (M) et l'accepteur d'électrons (EA) sont respectivement donnés dans les équations 3 et 4 et graphiquement présentés sur la figure 3.

$$\text{M: } I_M = I_{0,M} \left\{ e^{\alpha_{a,M}} - e^{-\alpha_{c,M} f \eta_M} \right\} \quad (3)$$

$$\text{EA: } I_{EA} = I_{0,EA} \left\{ e^{\alpha_{a,EA}} - e^{-\alpha_{c,EA} f \eta_{EA}} \right\} \quad (4)$$

$$\eta = E - E_e \quad (5)$$

$$f = F / RT \quad (6)$$

Avec  $I_M / I_{EA}$  courant de l'oxydation / réduction,  $I_{0,M/EA}$  est la densité de courant d'échange.  $\alpha_{a,M/EA}$  et  $\alpha_{c,M/EA}$  coefficients de transfert anodique et cathodique respectivement,  $E_{e,M/EA}$  est le potentiel d'équilibre du métal/accepteur d'électrons.

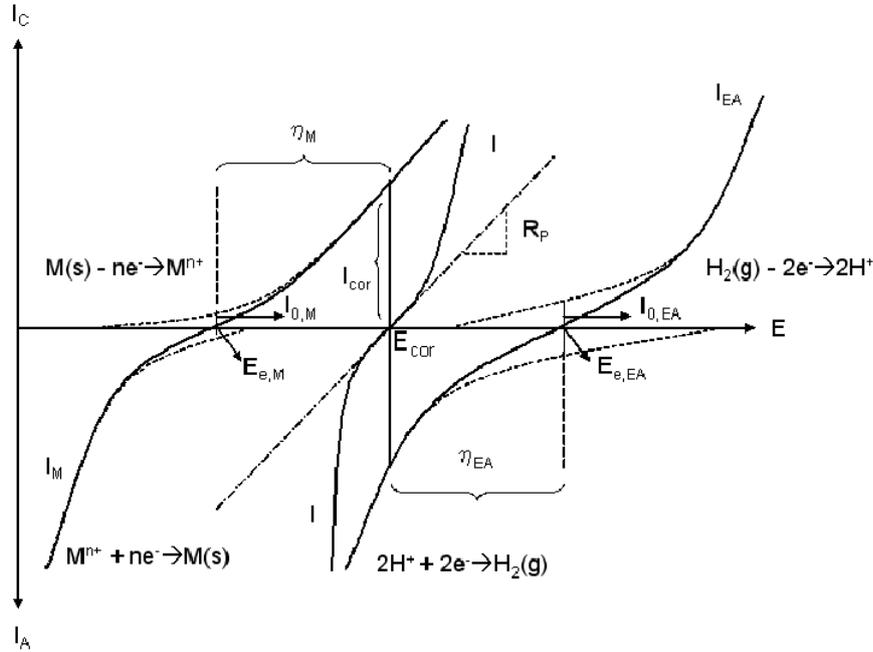


Figure 3 : Courbes courant-potential pour le système  $M \leftrightarrow n/2H^+ + ne^-$ .

Le potentiel global du système de corrosion est un potentiel mixte, c'est le potentiel de corrosion  $E_{cor}$ . À ce potentiel, la réaction de l'oxydation compense la réaction de réduction et vis versa, donc aucun flux net de courant n'aura lieu (Fig .3). Cela implique que le courant de corrosion ( $I_{cor}$ ), visualisé dans la Figure 3, peut être écrit comme suit:

$$I_{Corr} = I_M = -I_{EA} \quad (7)$$

$$I_{Corr} = I_{0,M} \left\{ e^{\alpha_{a,M}(E_{Corr}-E_{e,M})} - e^{-\alpha_{c,M}f(E_{Corr}-E_{e,M})} \right\} \quad (8)$$

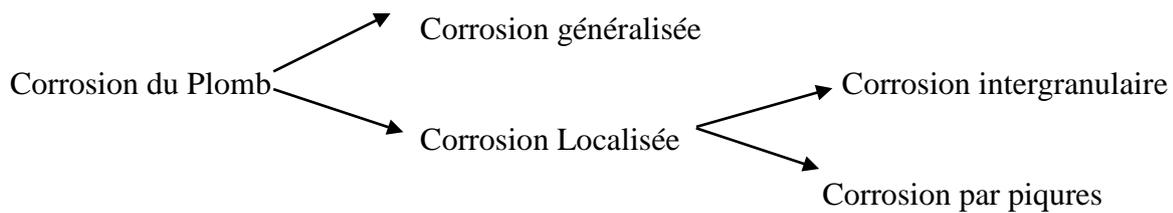
$$I_{Corr} = I_{0,EA} \left\{ e^{\alpha_{a,EA}(E_{Corr}-E_{e,EA})} - e^{-\alpha_{c,EA}f(E_{Corr}-E_{e,EA})} \right\} \quad (9)$$

Dans le cas spécifique du plomb, l'oxydation conduit le plus souvent à la formation des ions  $Pb^{2+}$ . Les réactions de réduction sont principalement la conversion d' $O_2$  et de l'eau. La réduction des protons de l'hydrogène gazeux, même dans un environnement acide fort, est cinétiquement défavorable sur des substrats de plomb. La corrosion localisée peut être le résultat de la corrosion intergranulaire, en raison de la partition non uniforme de l'énergie sur les joints des grains. La corrosion localisée du plomb peut être aussi le résultat des conditions spécifiques d'humidité

relative et la présence des composés organiques. Ces conditions sont souvent présentes dans les armoires d'exposition, ou dans les salles de stockage des musées [8, 15,17].

### I.3.4 Les types de corrosions observées sur les objets archéologiques à base de plomb

Les types de corrosion les plus observés sur les objets en plomb sont illustrés à la Figure 4. Il est possible de distinguer deux types de corrosion: la corrosion généralisée et la corrosion localisée [16].



**Figure 4 :** Différentes formes de corrosion observées sur les objets en plomb

Les substances organiques décrites dans la littérature sont généralement des vapeurs d'acides organiques libérées à partir de nombreux types de bois à une humidité relative supérieure à 50%. Il est connu que le bois de chêne est parmi les plus forts émetteurs d'acide organique, pour les bois fabriqués tels que le contreplaqué, les vapeurs sont produits par l'oxydation de la colle durcisseurs comme le formaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ). Aussi les matières collantes contiennent souvent des composés organiques qui peuvent s'évaporer. Dans des endroits bien aérés, la corrosion du plomb est limitée cependant dans des endroits fermés tels que les vitrines, des microclimats avec des concentrations élevées en vapeurs organiques peuvent avoir lieu [17,18].

#### I.3.4.1 La corrosion généralisée

La corrosion générale est également appelée corrosion uniforme. Le métal est consommé d'une manière uniforme sur toute la surface, et il peut se précipiter sous forme de sels insolubles, comme la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et l'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$ ) [8,19]. Cette couche protège la surface métallique et limite la vitesse de corrosion. La formation de cette couche protectrice est la principale raison pour laquelle les objets en plomb ont été bien préservés durant de longues périodes. La corrosion généralisée est observée quand un objet est exposé à l'atmosphère ou il est enterré [20].



**Figure 5 :** Corrosion généralisée développée sur une pièce de Monnaie en plomb, les détails de l'objet original, même si recouvertes par la couche de corrosion, reste visible.

Dans la plupart des cas, elle est associée à d'autres types de corrosion. Dans la figure 5, un exemple typique d'un objet corrodé uniformément. Cet exemple correspond à une pièce de monnaie qui date du Moyen Âge trouvé dans la région de Hertfordshire en Angleterre La surface est couverte d'une manière uniforme par une couche de corrosion, d'aspect blanc. Cette couche de corrosion est souvent appelée patine, ce qui signifie qu'elle a une valeur esthétique.

#### **I.3.4.2 La corrosion localisée**

##### *a. Corrosion intergranulaire*

La corrosion intergranulaire est observée aux joints des grains du métal. Il s'agit d'un phénomène commun dans les métaux [15]. La figure 6-a. Présente schématiquement ce phénomène. La différence de la composition entre la matrice du grain et les joints des grains engendre une corrosion préférentielle le long des frontières. L'énergie des joints est plus élevée que celle de la matrice [15]. Un exemple concret de la corrosion intergranulaire est illustré dans la figure 6-b, où les joints de grain sont couverts par les produits de corrosion. La corrosion intergranulaire est généralement le début d'une corrosion sévère avec la formation des structures volumineuses de corrosion.

##### *b. Corrosion par piqûres dues à l'humidité relative élevée en présence d'acides organiques*

La corrosion par piqûres, initiée par les acides organiques comme l'acide formique, acétique et propanoïque souvent se réfère à la corrosion active [21]. Le processus le plus clair connu est celui de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), dont il se déroule en trois étapes [8, 21,22].

### 1. Début de piqûres

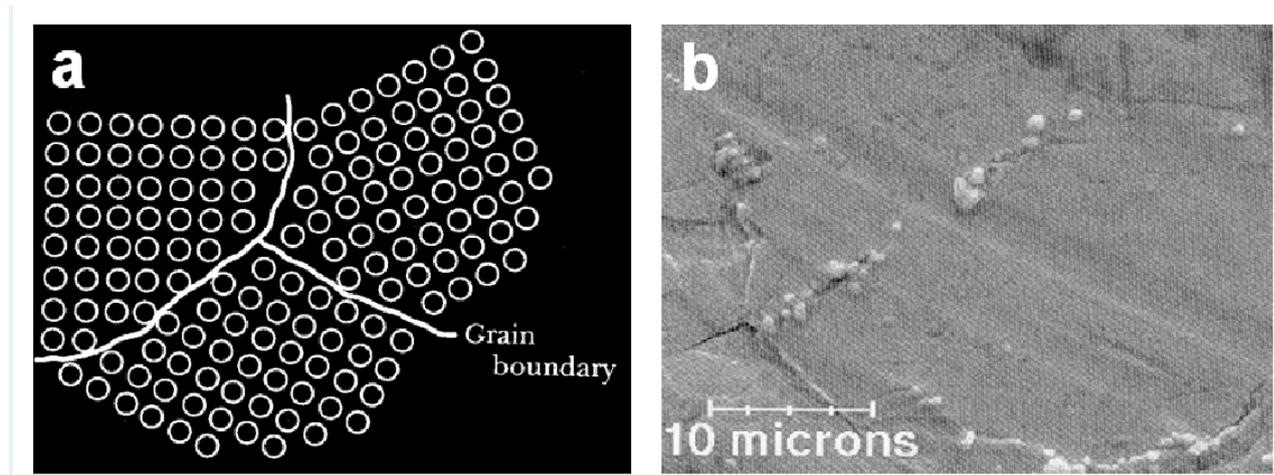
Sur les surfaces nues du plomb, les piqûres se produisent sur les sites énergiquement préférables tels que les inclusions et les joints de grains [15]. D'autre part, les parties du plomb corrodé formant une couche de corrosion, la dégradation de cette couche est nécessaire pour que les piqûres aient lieu. La dégradation se développe dans les conditions de fort taux d'humidité et en présence d'acides organiques, les acides se condensent sur la surface, créant ainsi un milieu agressif local, dans lesquels les produits de corrosion (principalement carbonates du plomb) se dissolvent [8, 21].

### 2. Croissance des piqûres

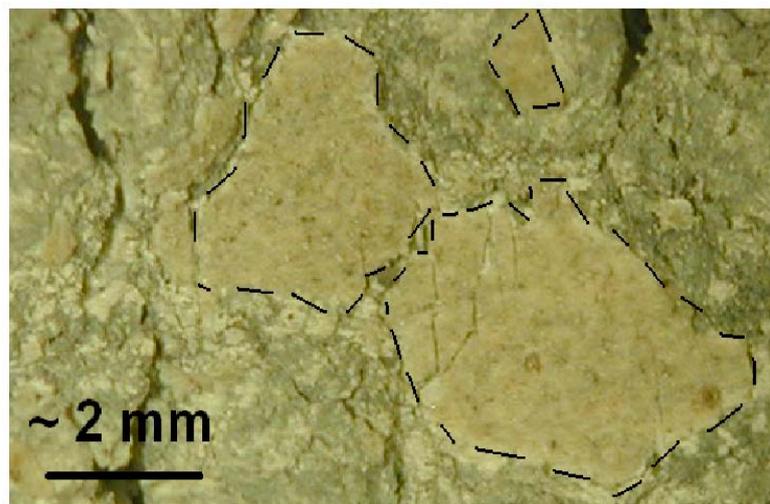
Indépendante de début de piqûre, elle se développera par l'accélération de la corrosion du métal [15]. L'oxydation rapide produit un excès de charges positives locales, provoquant une migration des ions négatifs dans les piqûres. Ces réactions se produisent toutes dans la phase liquide [15, 21]. Le développement des piqûres dans les objets corrodés uniformément, commence, à partir de la surface métallique est la couche (uniforme) de corrosion. Les produits de corrosion, formés suite à la croissance des piqûres, sont formés sous la couche homogène [21].

### 3. Détérioration

Les résultats instance de la croissance des piqûres sont la formation des épaisses taches de corrosion à l'interface du métal. La couche uniforme de corrosion, qui est toujours en dessus, peut se fissurer due à l'expansion volumineuse des piqûres et par conséquent perdre son adhérence sur la nouvelle couche de corrosion. Ce phénomène est bien observé dans la figure 7, qui présente l'aspect de la surface d'un objet corrodé avec plusieurs piqûres. Quelques résidus de la couche de corrosion uniforme sont indiqués par des pointillés. L'expansion volumineuse des piqûres est observée, où la couche uniforme prend la forme de cratère (entouré par des lignes en pointillé). Si le processus n'est pas stabilisé, l'objet va se désintégrer complètement [21].



**Figure 6 :** **a** Représentation schématique des grains et les joints de grains dans un métal et image **b** MEB illustrant la corrosion granulaire observée sur les objets en plomb [4].



**Figure 7 :** Résultat de la corrosion par piqûres observées sur les objets en plomb. La nouvelle forme de corrosion à l'interface métal/corrosion provoque des fissures dans la couche origine de la corrosion uniforme, quelques résidus de la couche initiale sont entourés par des pointillés [8].

#### **I.4 Les procédures de traitement**

Les procédures de traitement des objets en plomb décrits dans la littérature peuvent être classées soit par des traitements de nettoyage ou des traitements de stabilisation. Bien que le nettoyage vise à révéler le métal restant couvert par une mince couche de corrosion, les traitements de

stabilisation sont effectués pour préserver une partie de la couche de corrosion et maintenir l'originalité de la surface.

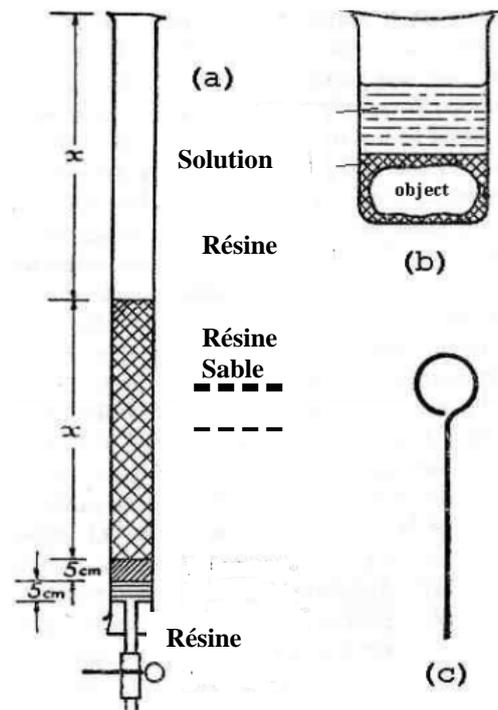
#### I.4.1 Nettoyage

En 1924, Jenkinson [23] a décrit la corrosion sur les bulles des bulles papales de plomb, qui sont des sceaux de plomb attaché à un document pour l'authentifier, constitués d'un produit appelé plomb blanc ou l'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{P}(\text{OH})_2$ ). Les conditions de stockage humide riche en vapeurs acides des bulles de plombs semblaient être la cause de la formation de la cérusite, qui est un produit de la corrosion active. Le traitement consistait à un brossage mécanique approfondi avec du l'white spirit (liquide incolore dérivé de la distillation du



**Figure 8** : Sceau en plomb (Bulle papale) [24].

pétrole, il est utilisé comme solvant dans les peintures et les vernis) et de l'éther pour dégraisser la surface, puis avec HCl dilué (8%), puis avec  $\text{NH}_3$  dilué (8%) pour la neutralisation, suivie d'un rinçage avec de l'eau distillée, et le séchage final par le biais de white spirit. Depuis ce traitement est un protocole de nettoyage, le but principal était l'élimination des produits de corrosion. Bien que l'acide chlorhydrique soit un solvant efficace pour éliminer la plupart des produits de corrosion, il peut engendrer la dissolution du plomb de la surface. En 1953, une autre méthode de nettoyage a été proposée par Organ [25]. Selon l'auteur, la méthode est progressive dans le sens où aucune action solvant n'est nécessaire. Le traitement était fondé sur l'échange ionique entre une résine synthétique (Amberlite IR 120 ou Zeo-Karb 225) et l'hydrocérusite (produits de la corrosion).



**Figure 9** : Configuration de la méthode de traitement de nettoyage proposé par Organ: **a** la régénération de la résine; **b** le traitement d'un objet corrodés **c** agitateur de cuivre [25].

Dans un récipient la pièce de plomb corrodé entouré de résine remplie d'eau distillée chaude (Fig. 9). Les produits de corrosion se dissolvent et la résine capte les ions  $Pb^{2+}$ , et la surface par conséquent est nettoyée, les ions  $CO_3^{2-}$  disparaissent sous forme de  $CO_2$ . Une agitation est appliquée durant le traitement qui pourrait durer trois jours à l'aide d'une tige de cuivre, pour éliminer les bulles de gaz formées. Il ne sera pas souhaitable de laisser l'objet dans la solution pendant la nuit, il est préférable de le retirer et le sécher à l'air.

L'étape finale du traitement est le séchage à fond, soit dans un four à  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et pour l'égayer l'objet est brossé avec une brosse en verre. Un avantage de la méthode est la possibilité de régénérer la résine échangeur d'ions. Pour cela, la résine est lavée avec une solution de  $NaNO_3$ , qui échange l'ion  $Pb^{2+}$  par des ions  $Na^+$ . Ensuite, les ions  $Na^+$  seront substitués par les ions  $H^+$  à l'aide d'une solution de  $HCl$ . Cette méthode simple a été utilisée avec succès pour éliminer du carbonate de plomb, mais elle n'a jamais été prouvée pour être utile à la suppression d'autres composés de corrosion du plomb.

Caley (1955) [26] a examiné et nettoyé 56 objets de l'Agora d'Athènes. Les objets étudiés ont été protégés par une couche stable de corrosion. Il a étudié les produits de corrosion il a conclu que

les principales composantes trouvées sont les carbonates de plomb. Il a proposé un processus de nettoyage suivant : Les objets devaient être trempés dans une solution diluée froide de HCl (1/10 diluée avec de l'eau distillée) et laissés dans la solution jusqu'à aucun changement visuel n'est apparent sur leurs états. Ce solvant est utilisé pour la conversion des carbonates de plomb et les oxydes en chlorures de plomb. Ensuite, les objets sont trempés dans l'eau distillée chaude pendant quelques minutes, pour laver les chlorures de plomb formé, et pour éliminer l'acide résiduel dans la couche de corrosion. Ensuite les objets sont placés dans une solution diluée chaude (60C°) à 10% d'acétate d'ammonium (NH<sub>4</sub>OAc) pour enlever les oxydes (oxyde et dioxyde de plomb), qui ne sont pas éliminés dans la solution de HCl. L'utilisation de NH<sub>4</sub>OAc visait également à neutraliser l'acide résiduel. Ensuite, les objets sont plongés dans l'eau distillée froide et séchée à l'air, ou imbibée d'alcool à 95% avant le séchage. La méthode a été scientifiquement prouvée, et le nettoyage est efficace.

Une autre méthode a été étudiée par Kuhn (1960) et réévalué par Watson (1976) [8], la méthode est basée sur l'utilisation du d'éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA). Dans ce cas particulier, une solution EDTA (10%) est utilisée pour la complexations de Pb<sup>2+</sup>, provenant des produits de corrosion. La méthode est décrite pour des bulles de plomb et une plaque de plomb, couvert par des carbonates de plomb issu de la corrosion active. Les objets sont trempés dans une solution de l'EDTA jusqu'à ce que toute la corrosion visible soit dissoute. Cela pourrait durer de quelques heures jusqu'à une journée. Si est nécessaire la solution pourrait être rafraîchie, dans le cas où les objets sont gravement corrodés. Ensuite sont trempés dans l'eau de robinet pendant une journée. Les tests de laboratoire démontrent qu'il est préférable d'utiliser l'eau de robinet au lieu de l'eau distillée, car il provoque la dissolution du plomb indésirable. Ensuite les objets seront plongés dans l'éthanol et recouverts par une couche mince d'huile de lin. Ensuite, une couche de paraffine est appliquée sur les objets traités. L'auteur a également mentionné que toute couche de protection existante doit être dissoute dans l'alcool ou dans le benzol avant de procéder au traitement de nettoyage (si les objets ont déjà été traités, par exemple recouverts par un revêtement). Cette méthode est très efficace pour la corrosion présentant des croûtes complexes. Un inconvénient de la procédure de l'EDTA est, toutefois, que la solution attaque également le métal, donc c'est un aspect négatif dans le cas où les objets à nettoyer présentent une corrosion non uniforme.

Watson a travaillé avec des solutions plus diluées d'EDTA (5%) [27]. Dans le cas où la corrosion est sévère, il a utilisé des solutions plus concentrées (jusqu'à 10%). Il a montré que l'EDTA ne peut pas dissoudre tous les produits de corrosion, tels que la litharge (PbO). Dans le

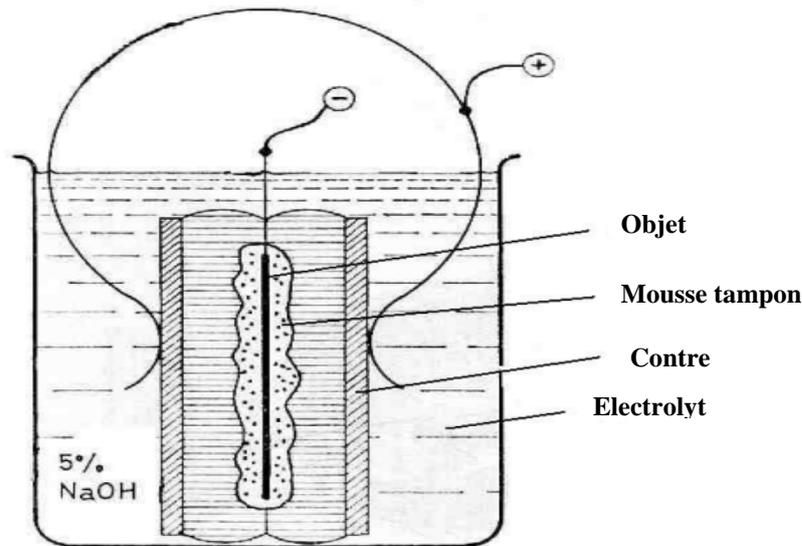
cas où la suppression de litharge est nécessaire, l'objet peut-être traité par une solution de (10%)  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , comme c'était proposé par Caley. La facilité et le faible coût de ce traitement sont de solides avantages qui impliquent leur utilisation potentielle pour des objets plus volumineux [28, 29]. Il convient de mentionner que l'utilisation des objets activement corrodés pour étudier les effets de l'EDTA est inappropriée. L'EDTA dissout les couches de corrosion existantes, et par conséquent nettoie la surface, il ne doit être utilisé que pour l'enlèvement des couches de corrosion uniforme et stable.

Spier [30] a étudié l'utilisation de nettoyage par ultrasons. Ce traitement est basé sur les vibrations ultrasoniques de la solution, qui attaque mécaniquement les croûtes existantes de la corrosion, selon la nature de la solution utilisée, elle peut avoir une action dissolvante aussi. Il semble que dans ce traitement les produits de corrosion fortement attachée peuvent rester sur la surface provoquant la re-corrosion de la surface nettoyée. Les auteurs estiment qu'il n'est pas souhaitable d'utiliser cette technique pour traiter les objets sévèrement corrodés, puisque toutes les informations dans la surface seront perdues.

#### I.4.2 Stabilisation

Les traitements antérieurs ont porté sur le nettoyage de la surface. Lorsque des couches épaisses de corrosion seront traités ces protocoles de nettoyage détruiront toute la croûte de la corrosion, perdant ainsi, tous les détails et les informations historiques existant dans les couches de corrosion. Dans ce qui suit, un aperçu sera donné sur les différents procédés utilisés pour la restauration (stabilisation) des couches épaisses de la corrosion active.

En 1926, Rathgen [8] décrit une procédure pour la conservation de différentes pièces en plomb. Les pièces corrodées ont été mises dans un béccher, dans lequel ils sont entourés par des granules de zinc, et traités avec de l'acide nitrique dilué. Rathgen n'a pas mentionné l'effet de l'évolution des bulles de  $\text{H}_2$  formées. L'idée était de transformer les produits de corrosion du plomb ( $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$  accepteur d'électrons) en plomb, et d'oxyder les granules de zinc ( $\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ , donneur d'électrons).



**Figure 10 :** Mise en place de la réduction électrolytique proposée par Organ [31].

L'absence de contrôle de la réduction électrolytique et le manque de la visibilité de l'objet durant le traitement sont de grands inconvénients de la méthode. En outre, l'acide nitrique dilué dissout les produits de corrosion et attaque le métal, ce qui est probablement la cause apparente de l'efficacité de cette méthode qui est due à l'action dissolvante de l'acide, et non au processus de réduction attendue. D'autres techniques comptaient sur l'utilisation d'un courant électrique destiné à réduire la croûte de corrosion. Ces méthodes n'éliminent pas les produits de corrosion, mais les convertissent vers un état métallique. Le traitement a d'abord été utilisé pour conserver les objets métalliques en cuivre et alliages, généralement elle n'est pas favorable pour le traitement des objets en plomb [8]. La première application de ce traitement sur les objets en plomb a été par Organes dans le début des années soixante [31].

Des bulles de plomb activement corrodées ont été réduites séparément en utilisant un générateur de courant. Durant trois jours, un courant de  $100 \text{ mA.dm}^{-2}$  a été appliqué sur l'objet dans une solution d'hydroxyde de sodium (10 %). La contre-électrode, qui ferme le circuit électrique, est en titane platiné. L'objet est maintenu par un tampon de mousse poreuse (Fi.10). Après la réduction dans l'électrolyte alcalin, les objets seront trempés dans une solution diluée d'acide sulfurique (0.001 M) jusqu'à ce que le pH de la solution reste inchangé pendant 30 minutes, puis un lavage avec de l'eau distillée est effectué. De cette façon les ions hydroxyde seront éliminés de la surface de l'objet traité. Ensuite, l'objet est séché et éclairé avec une brosse à poils en verre ensuite imprégnés avec de la cire paraffinée chaude. Il convient de mentionner que la deuxième

étape est plutôt destructive et devrait être évitée après l'application d'une méthode de conservation. Toutefois, il est bien connu que lorsqu'il a coupure de courant, l'objet sera attaqué par la solution de NaOH, ce qui engendre la corrosion de la surface. À cet égard d'autres solutions pourraient être utilisées. Le traitement des objets en plomb corrodés par réduction électrochimique a été profondément étudié dans les laboratoires de recherche du British Museum dans le milieu des années soixante [8]. Il est constaté que, le traitement selon la procédure d'Organes [31], engendre la réapparition de la corrosion après une certaine durée. Il n'était pas indiqué si les objets traités étaient stockés dans les mêmes conditions initiales de stockage. Tout d'abord, l'utilisation potentielle d'une solution d'acide sulfurique a été examinée pour remplacer la solution agressive d'hydroxyde de sodium. L'objet à traiter est placé à la cathode dans une solution à 10% d'acide sulfurique, tandis que l'anode sera en plomb, acier inoxydable ou en titane platiné. L'auteur n'a pas mentionné que si la corrosion a lieu sur la contre-électrode ou non [32]. La densité de courant peut être choisie comme suite :

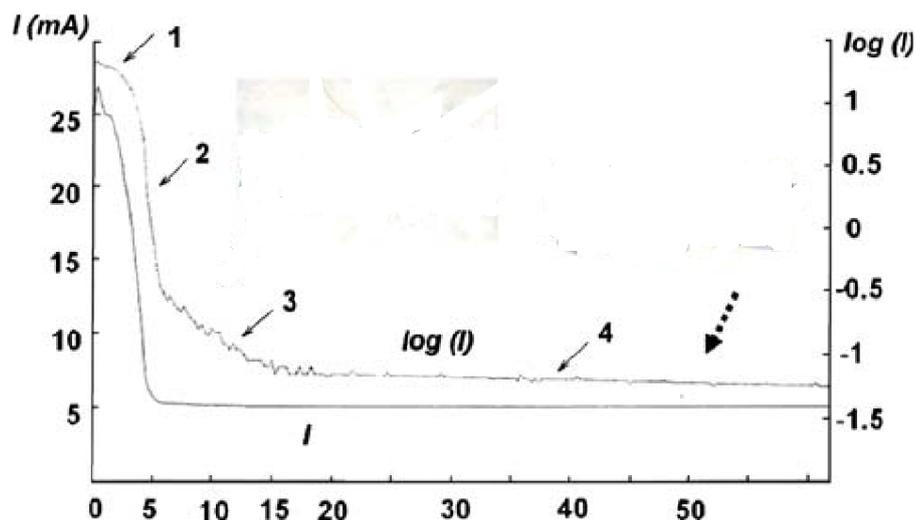
Une réduction normale, qui se réfère à la configuration des réductions appliquées à d'autres métaux, ce qui nécessite  $2-5 \text{ A.dm}^{-2}$ , et une réduction de consolidation ce qui implique la conservation de la croûte de la corrosion, ce qui nécessite  $100 \text{ mA.dm}^{-2}$ .

Une attention est nécessaire pour déterminer la fin du traitement par l'observation du dégagement des bulles d'hydrogène. Pour cette raison, il n'est pas favorable de laisser le traitement en cours d'exécution durant la nuit. Lorsque la réduction est jugée presque terminée (par inspection visuelle), ce qui pourrait durer plusieurs semaines, un courant d'oxydation est appliqué pendant 30 s ( $2 - 5 \text{ A.dm}^{-2}$ ) dans la même solution, ce qui engendre la formation d'une couche de dioxyde de plomb. Le protocole de lavage est la même décrite par Organes [31]. Toutefois, il est recommandé d'appliquer un revêtement de protection supplémentaire, par exemple de paraffine ou de la cire microcristalline (Cosmolloid 80H). Toutefois, la cire est inappropriée d'être appliquée ici, car il est presque impossible de l'enlever de la couche de corrosion réduite. Il faut noter que le dioxyde de plomb est un produit noir, et la formation d'une telle couche donne à l'objet une couleur très sombre, ce qu'était inacceptable pour certaines personnes. Il est clair que l'utilisation de différents électrolytes et l'application de divers revêtements offrent beaucoup de procédures pour avoir une surface finie. Le choix d'une méthode particulière est gouverné par l'état de l'objet de plomb et les résultats qui seront souhaités.

Quelques années plus tard, Lane [33] a décrit plus en détail l'application de la réduction consolidatrice sur les objets plombs corrodés ainsi que le mode opératoire utilisé. En particulier, la connexion électrique avec l'objet, pour fournir le courant, a été vécue comme une question difficile. L'utilisation des fils de titane et de fer platinisés a présenté une couche de plomb sur la surface provenant de l'objet. En outre, il n'est pas souhaitable d'utiliser une contre-électrode en plomb, car le plomb se dissout anodiquement et peut migrer vers la cathode (l'objet à traiter). Différentes densités de courant sont étudiées (30, 100, 200 et 300 mA.dm<sup>-2</sup>) et les résultats ont montré que plus élevé est le courant, plus courte est la durée de réduction, à 300 mA.dm<sup>-2</sup>. À 300 mA.dm<sup>-2</sup>, des minuscules bulles d'hydrogène sont apparues à la surface, mais les résultats étaient bons. La formation des bulles d'hydrogène doit être évitée cependant une densité de courant de 100 – 200 mA.dm<sup>-2</sup> semble être idéal, mais la fin de l'opération de réduction ne pouvait pas être bien définie. Des solutions électrolytiques de NaOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont utilisées pour la réduction, il est constaté que les objets traités dans l'acide sulfurique portent une couleur plus mate après le traitement. De nombreux professionnels de la conservation ont décrit des processus de réduction appliqués pour les objets en plomb, qui sont devenus des traitements standards [34-37].

Un meilleur contrôle de la réduction électrolytique est devenu possible en utilisant une configuration à trois électrodes conduite par un potentiostat. Cet équipement permet de maintenir un potentiel constant, en permettant l'exécution d'une réaction définie. Par exemple, la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) peut être réduite en plomb métallique à -1.2 V par rapport à l'Électrode au Calomel Saturé (ECS). Grâce au contrôle parfait du potentiel, la décomposition de la solution électrolytique n'aura pas lieu et par conséquent la formation des bulles d'hydrogène est évitée.

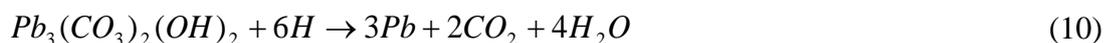
Le premier article sur la réduction et la consolidation des objets en plomb, décrite par la méthode précédente est présenté par Carradice et Campbell [38]. A -1,2 V /ECS, une collection de jetons de présence en plomb a été réduite dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre 30 à 40 minutes. A -1.0 V /ECS la couche de la corrosion active (épaisse couche blanche et poudreuse) sur les Jetons est réduite pendant plusieurs heures. Avant le traitement de réduction, les jetons ont été dégraissés par trempage dans le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes, lavé ensuite à l'eau distillée et séchée. Après le traitement de réduction, les jetons sont lavés deux fois dans l'eau distillée dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes.

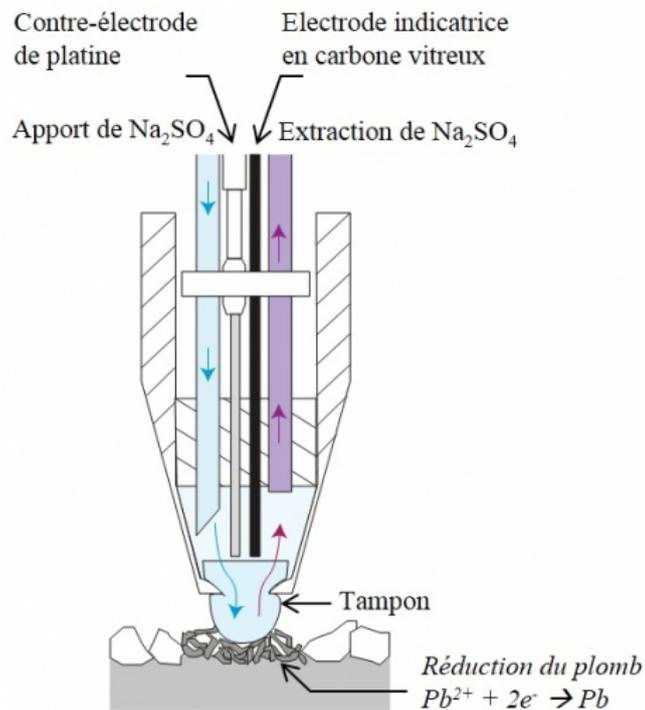


**Figure 11** : Courbe de réduction d'un objet de plomb altéré par la corrosion active ( $I = f(t)$  courbe en bas). L'interprétation a été réalisée sur le logarithme de la courbe de réduction ( $\text{Log}(I) = f(t)$  courbe du haut), où quatre régions a pu être observée (I-IV), Adaptée de [21].

En 1999, Degriigny et Le Gall [21] ont étudié la conservation des pièces antiques en plomb activement corrodées. Ils ont étudié l'effet de divers électrolytes ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sur le résultat du traitement. Ils ont conclu que la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est une solution relativement inactif, ce qui implique qu'elle est donc un électrolyte sûr et efficace. Le potentiel utilisé pour la réduction était  $-0.90 \text{ V/ECS}$  et le temps de traitement a duré environ cinq jours. Pour la première fois, une courbe de réduction est analysée en traçant le logarithme du courant de réduction en fonction du temps (Fig. 11). La courbe présente quatre différentes étapes. La première étape (I) montre un petit plateau dû à la polarisation progressive de l'échantillon. Une forte diminution du courant indique une réduction progressive sur l'épaisseur totale (II).

Elle est accompagnée par une diminution de pH de la solution de 7 vers une valeur comprise entre 3.5 et 4 en raison de la production des ions  $\text{H}^+$  à l'anode sans être compensé par les ions  $\text{OH}^-$ . La troisième étape (III) est la réduction de la couche du carbonate de plomb. Puis le courant reste stable dans la quatrième étape (IV), ce qui indique la fin du processus de la réduction électrochimique. Une autre méthode relativement récente est l'utilisation d'un plasma d'hydrogène pour convertir la croûte de corrosion en plomb métallique [39]. La réaction de l'hydrocérusite est indiquée ci-dessous (Eq. 10).





**Figure 12 :** Vue en coupe du principe de fonctionnement du Pleco lors de la réduction des produits de corrosion de plomb [40].

La conversion des produits de corrosion commence à partir de la surface extérieure, et le plomb converti empêche le processus de réduction supplémentaire et par conséquent, la couche a réduit a une épaisseur maximum entre 0,1 à 0,2 mm, ce qui limite cette méthode pour des objets couverts par de fines couches corrosion le traitement par plasma est décrit dans les références [39].

Récemment, une nouvelle technique est utilisée pour la réduction électrolytique localisée par l'application d'un pinceau électrolytique (le PLECO) [40]. Le montage électrolytique comprend trois électrodes en contact avec l'électrolyte. Au sein du Pleco sont logées l'électrode de référence en carbone vitreux CV et là-contre électrode de platine. Leur extrémité située dans l'embout de l'outil est immergée dans l'électrolyte dont l'apport et l'extraction se fait par deux pompes à membranes. La solution passe au travers du tampon (mousse en formal polyvinylique) et mouille les produits de corrosion de l'électrode de travail (objet en plomb). Il se crée ainsi une cellule électrolytique (Fig.12). Les électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat.

## Références

- [1] J.L. Caillerie, F.Wilmotte, Plomb et alliages de plomb, Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux Métalliques M 510
- [2] X. Bourgoïn, Élaboration et caractérisation physico-chimique des nano composites Plomb/céramique pour batteries acides, Université Henri Poincaré Nancy, France, 2007
- [3] N. Saadallah, Etude du mécanisme de réduction de  $PbO_2$  : Application de l'électrode à microcavité, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2007
- [4] V. Costa, F. Urban (2005) Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation. *Rev Conserv* 6:48–62
- [5] A History of Cosmetics from Ancient Times , [www.cosmeticsinfo.org](http://www.cosmeticsinfo.org)
- [6] W. Jan Gooch (2002) Lead-based paint handbook, Kluwer Academic Publishers, USA
- [7] F. Callataÿ (2005) The graeco-roman economy in the super long-run: lead, copper, and shipwrecks. *J Roman Archaeol* 18: 361–372
- [8] B. Schotte, A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testing of a protective lead carboxylate coating, Gent University, Belgium, 2007
- [9] J. Alexandropoulos (2001) Les Monnaies de l'Afrique antique: 400 Av. J.-C, 40 Ap. J.-C. Presses Universitaires du Mirail. Toulous pp 152-155
- [10] A. Harch (1993) Comportement du plomb à la corrosion. Rapport intermédiaire pour la convention, Laboratoire Arc' Antique et ENSCP (Corrosion) ADFAC
- [11] J. T'étreault, J. Sirois and E. Stamatopoulou (1998) Studies of lead corrosion in acetic acid environment. *Stud Conserv* 43:17–32
- [12] D.L. Hamilton (1999) Methods of conserving archaeological material from underwater sites, Nautical Archaeology Program, Texas A and M University, College Station
- [13] R. P. Roberge (1999) Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill, USA
- [14] M. Pourbaix (1974) Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE International, Houston
- [15] E.E. Stansbury, R.A. Buchanan (2000) Fundamentals of Electrochemical corrosion ASM International, USA
- [16] A. Harch (1993) Comportement du plomb à la corrosion. Rapport intermédiaire pour la convention Laboratoire Arc' Antique et ENSCP (Corrosion)-ADFAC
- [17] C.M. Grzywacz (2006) Monitoring for gaseous pollutants in museum environments, Getty Publications, Canada

- [18] E. Mapelli, G. Pedrocchi Fantoni, A. Strini (2003 ) Volatile Organic compound emissions from museum showcase materials, <http://iaq.dk>
- [19] T. Graedel (1994) Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead, *J electrochem Soc* 141(4):922–927
- [20] L. Selwyn (2004) Metals and corrosion a Handbook for the conservation professional, Canadian conservation institute, Canada, pp 115 – 123
- [21] C. Degriigny,R. Le Gall (1999) Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation. *Stud Conserv* 44:157–169
- [22] J. Tétréault, E. Cano, M. van Bommel, D.Scott, M.Dennis, M.G.B.Labrousse, L.Minel and L .Robbiola (2003) Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours, *Stud conserv* 48:(4)237-250
- [23] H. Jenkinson (1924) Some notes on the preservation, moulding and casting of seals. *Antj* 4:388–403
- [24] Les sceaux de la collection Godefroy à la bibliothèque de l’Institut de France, [http://www.bibliotheque-institutdefrance.fr/ftp/sceaux/resultats.php?id\\_sceau=43](http://www.bibliotheque-institutdefrance.fr/ftp/sceaux/resultats.php?id_sceau=43)
- [25] R. Organ (1953) Use of ion-exchange resin in the treatment of lead objects, *Museums J* 53:49–52
- [26] E. Caley (1955) Coatings and incrustations on lead objects from the agora and the method used for their removal, *Stud Conserv* 2: 49–54
- [27] J. Watson (1985) Conservation of lead and lead alloys using E.D.T.A. solutions. In Kate Starling, editor, *Lead and tin studies in conservation and technology*, UKIC Occasional Papers, volume 3, Oxford, The United Kingdom Institute for Conservation, G. Miles & S. Pollard pp 44–45
- [28] S.C. Pollard (1985) Conservation of pewter objects from the roman reservoir Bath. In Kate Starling, editor, *Lead and tin studies in conservation and technology*, UKIC Occasional Papers, volume 3, Oxford, The United Kingdom Institute for Conservation, G. Miles & S. Pollard, pp 57–63
- [29] G. Monger (2002) Treatment of a Roman child’s lead coffin liner. *Conserv New*, 77: 36–37
- [30] R. Spier (1961) Ultrasonic cleaning of artifacts: a preliminary consideration. *Am Antiquity* 3: 410–414
- [31] R. Organ (1963) The consolidation of fragile metallic objects. In G. Thomson, editor, *Contributions to the IIC Rome conference*, pages. *Recent Advances in Conservation*, Butterworks, pp 128–134

- [32] A. Werner (1965) Two problems in the conservation of antiquities: corroded lead and brittle silver. In *Application of Science in Examination of Works of Art* Boston, Boston Museum of Fine Arts, pp 96–104
- [33] H. Lane (1975) The reduction of lead. In *Conservation in archaeology and the applied arts*, IIC, London, pp 215–218
- [34] T. Stambolov (1969) The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art. Central research laboratory of objects of art and science, Amsterdam
- [35] R. Organ (1969) Enquiry into procedures for electrolytic and electrochemical treatment of mineralised metal antiquities, part III, In *ICOM committee for conservation second meeting*, ICOM, pp1–15
- [36] H. Plenderleith (1972) *The conservation of antiquities and works of art; treatment, repair, Restauration*, Second Edition, Oxford University Press, London
- [37] H. Lane (1979) Some comparisons of lead conservation methods, including consolidative electric reduction. In *The conservation and restoration of metals*, SSCR, Edinburgh Scotland, pp 48–58
- [38] I. Carradice, D. Campbell (1994) The conservation of lead communion tokens by potentiostatic reduction, *Stud Conserv* 39: 100–106
- [39] C. Gottlieb, B. Gottlieb and C. Sjorgen (1993) A new method for cleaning and conservation of lead objects using hydrogen and oxygen plasma, 10<sup>th</sup> triennial meeting, volume II, ICOM Committee for conservation, James & James, Washington DC, 767–771
- [40] C. Fontaine (2014) Traitement électrolytique localisé des produits de corrosion du plomb et des alliages plomb étain : Mise en application du pinceau électrolytique le Pleco, <http://ceroart.revues.org/4855#tocto1n3>

## **Chapitre II**

### **Théorie et introduction aux méthodes d'analyses**

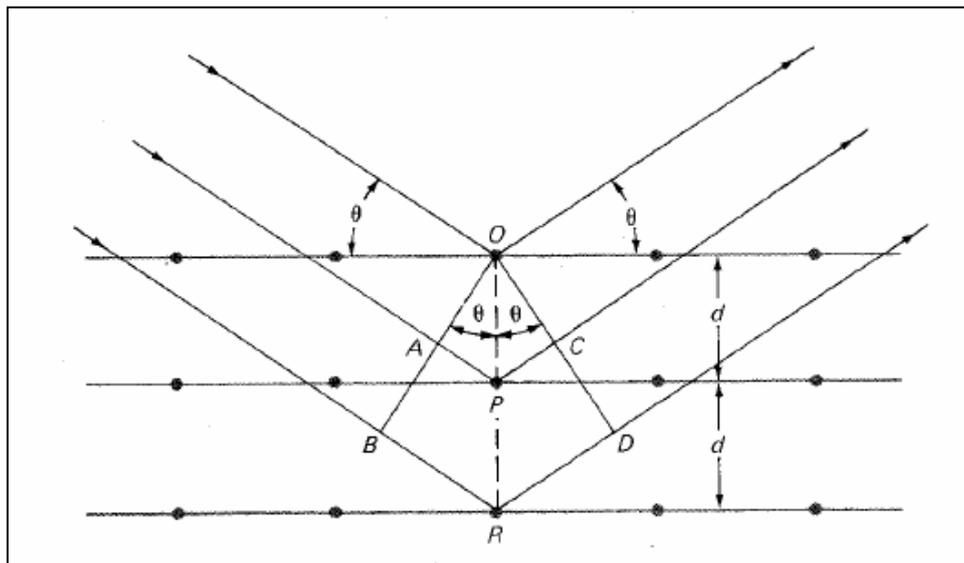
## Résumé

Le but de la présente section est d'énumérer toutes les méthodes d'analyses qui ont été utilisées dans cette thèse. Chaque méthode est décrite succinctement. Comme il s'agit de méthodes couramment utilisées en science des matériaux, le but n'est pas d'en faire une revue détaillée. Le lecteur peut se référer aux références pour une introduction plus en profondeur des méthodes abordées ici.

## II.1 Méthodes physico-chimiques et spectroscopiques

### II.1.1 Diffraction des rayons X [1-3]

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

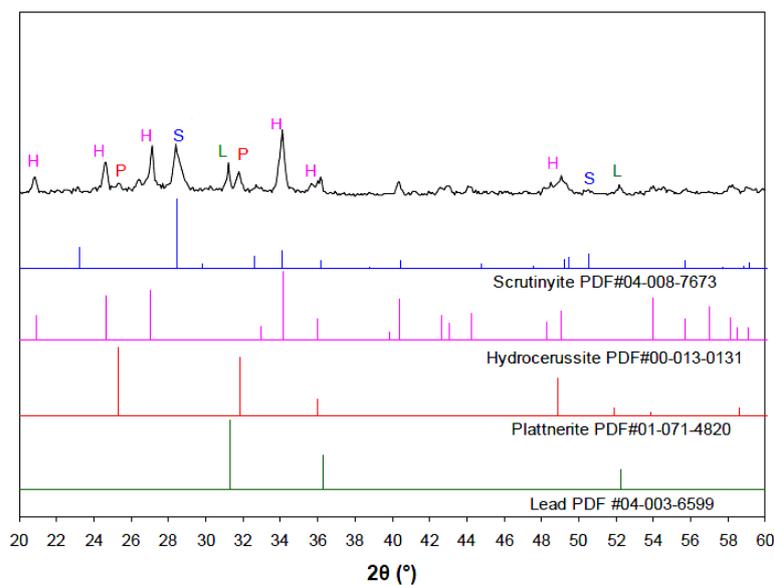


**Figure 1 :** Représentation de la diffraction de rayons X sur un cristal selon un angle incident  $\theta$  avec les plans de ce cristal. Diffraction sur les atomes O, P et R des plans du cristal, dont la distance interplanaire, est  $d$  [1].

Le principe de la méthode est basé, sur la propriété qu'ont les rayons X se diffractent sur les plans cristallographiques des solides. Si un faisceau de photons X monochromatiques est envoyé en direction d'une structure périodique d'atomes, les photons X diffusés dans certaines directions bien précises vont interagir ensemble pour conduire à une interférence constructive qui fera en sorte qu'une intensité non nulle sera vue par le détecteur. Ces interférences constructives ont seulement lieu lorsque la règle de Bragg est satisfaite, soit

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Où  $n$  est un nombre entier,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation incidente en Å,  $d$  est la distance perpendiculaire entre les plans en Å de la famille de plans considérés, et  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. La figure 1 schématise la diffraction des rayons X dans un cristal lorsque les conditions de Bragg sont respectées.



**Figure 2 :** DRX d'un substrat en plomb corrodé, comparé avec des spectres de références [4].

En pratique, la mesure consiste à faire varier l'angle des rayons X incidents. En collectant les rayons X sur un détecteur sensible au nombre de photons, on obtient une intensité pour chaque valeur d'angle  $\theta$  où la règle de Bragg s'applique. La position des pics et leur intensité contiennent de l'information sur la géométrie du cristal, ainsi que sur le type d'atome et la position de ceux-ci dans le cristal. Les phases cristallines peuvent être identifiées grâce à une banque de diffractogrammes de référence (banque JCPDS : *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* publiée par *International Center for Diffraction Data*). Sur la figure 2, les

diffractogrammes de référence JCPDS des phases présentes sont indiqués par des lignes de couleur.

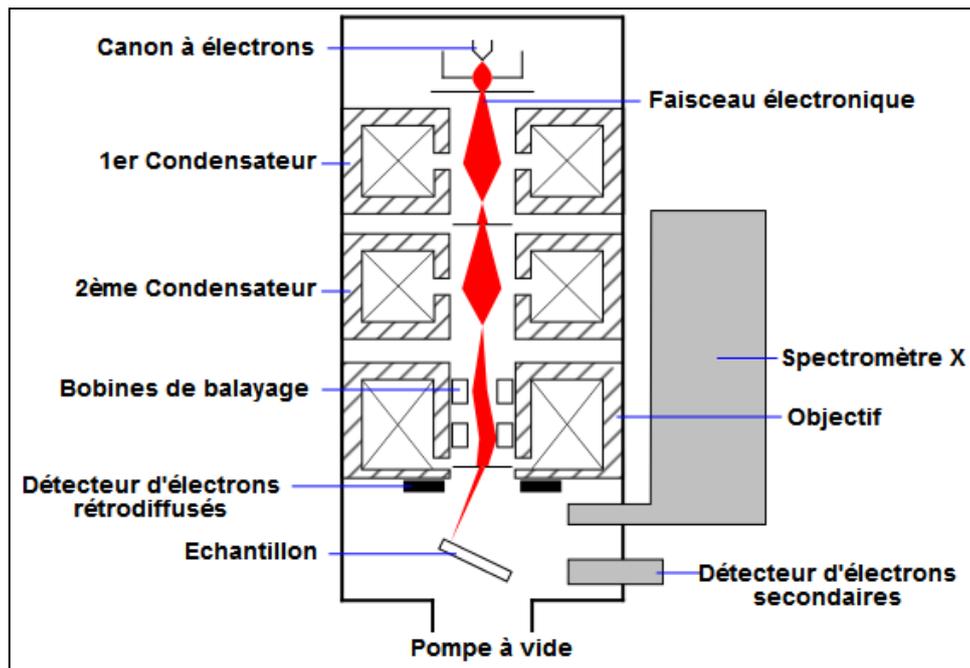
### **II.1.2 Fluorescence des rayons X, analyse XRF [3]**

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées. XRF est capable de détecter des éléments dans des concentrations de Be-U allant de ppm (parties par million) à 100 %. Comme on se sert de rayons X pour exciter l'échantillon, il est possible d'analyser des profondeurs d'une taille atteignant 10 $\mu$ m. Grâce à l'utilisation d'une norme de référence appropriée, l'analyse XRF peut quantifier avec exactitude la composition élémentaire d'échantillons à la fois solide et liquide.

Il existe deux systèmes XRF, un système à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) et un système à dispersion d'énergie (EDXRF). La différence est la manière dont les rayons X sont détectés. Les instruments ont une très bonne résolution d'énergie, ce qui entraîne moins de chevauchements de spectre et des intensités d'arrière-plan améliorées. Les instruments EDXRF ont un rendement de signal plus élevé, ce qui peut abréger les temps d'analyse. Le fait d'avoir un rendement de signal plus élevé fait des systèmes EDXRF des systèmes qui conviennent à l'analyse des petits emplacements ou à l'analyse par cartographie.

### **II.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie X à dispersion d'énergie (spectroscopie EDS)**

La microscopie électronique à balayage (SEM, abréviation de l'anglais « *Scanning Electron Microscopy* ») donne des images à haute résolution et des images à grande profondeur de champ de la surface des échantillons et de la surface proche. L'analyse MEB est l'un des outils analytiques les plus couramment employés en raison des images extrêmement détaillées qu'elle peut donner rapidement. Alliée à un détecteur auxiliaire EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), l'analyse SEM peut offrir une identification élémentaire de presque tout le tableau périodique des éléments. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau électronique.



**Figure 3** : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X (EDS) [5].

La source d'électrons la plus utilisée est obtenue en chauffant un filament de tungstène en forme de pointe, par effet thermoélectronique, le filament émet un faisceau électronique qui est focalisé localement. L'efficacité de la source est définie par sa brillance, c'est-à-dire sa densité de émission électronique par unité d'angle. Les lentilles électrostatiques et magnétiques affinent le faisceau, le corrigent et le focalisent sur la surface de l'échantillon par un balayage.

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, acronyme anglais EDS), aussi appelée microanalyse par électron (electron probe microanalysis) est une faculté analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique par balayage (MEB). L'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. Cette technique permet de détecter les éléments de l'uranium au Bore avec

une résolution en profondeur entre 0.5 et 3  $\mu\text{m}$  et un seuil de détection qui peut aller jusqu'à 1 %, cependant sa sensibilité est limitée pour les éléments à faible numéro atomique Z.

L'échantillon illuminé par le canon à électrons du MEB émet simultanément des électrons secondaires et rétrodiffusés, ainsi que des rayons X. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour produire les images de microscopie. Les photons X, dont l'énergie est caractéristique de l'élément qui l'émet, sont utilisés pour la spectroscopie X à dispersion d'énergie. Techniquement, on enregistre une grande plage d'énergie de rayons X en même temps (ce qui lui vaut son nom « à dispersion d'énergie »), ce qui en fait une méthode très rapide d'analyse élémentaire. La quantification de chacun des éléments présents est aussi possible à partir de l'intensité du rayon X. [3,5]

### II.1.4 Microspectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dite l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique (laser) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu, par la spectroscopie. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

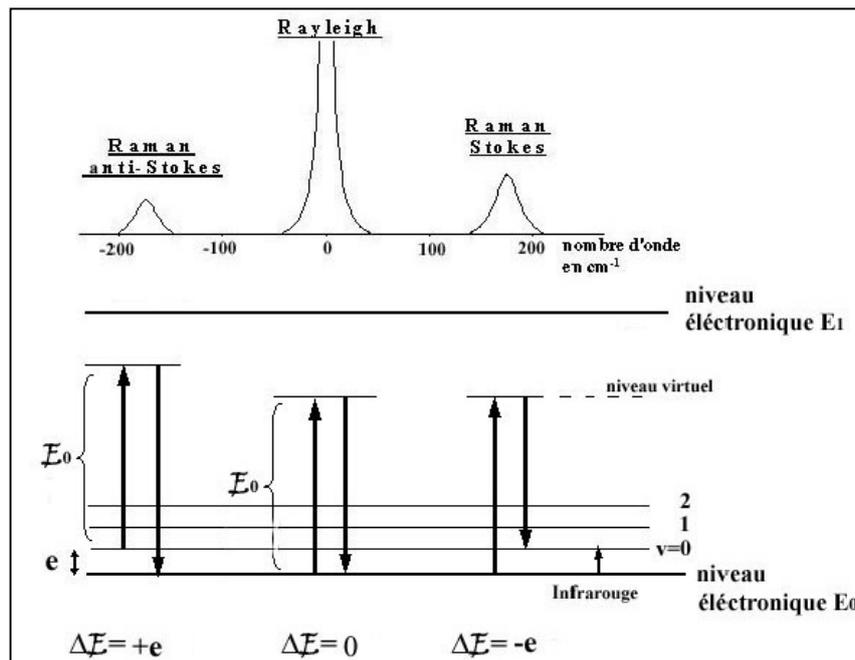
1. Une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion élastique ou diffusion RAYLEIGH.
2. Une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion inélastique ou diffusion RAMAN.

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ . Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

1. Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la Spectroscopie INFRAROUGE.
2. Si le photon incident a une énergie très supérieure au niveau d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION :

- **RAYLEIGH** si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie.
- **RAMAN STOCKES** si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental  $E_0$  ( $v=0$ ) à l'état excité  $E_1$  ( $v=1$ )
- **RAMAN ANTI-STOCKES** si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité  $E_1$  ( $v=1$ ) à l'état fondamental  $E_0$  ( $v=0$ ).

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'ondes, sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule. Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante (~ d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes.



**Figure 4 :** Position des bandes Raman correspondantes respectivement aux transitions : anti-stokes, Rayleigh et Raman Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions [6].

Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes. Par absorption ou émission, la variation de moment dipolaire de la molécule est une condition nécessaire pour qu'un saut puisse se faire entre deux niveaux de vibration.

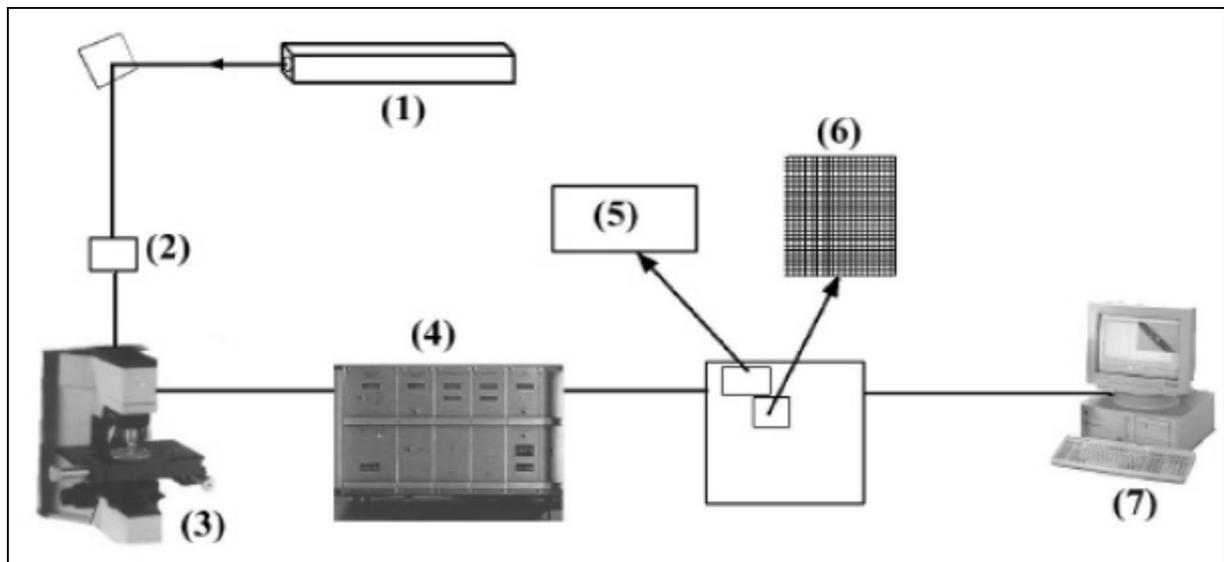
Mais dans le cas de l'effet Raman, ce qui est requis est une variation de la polarisabilité de la molécule. Si on soumet cette molécule à un champ électrique, on va assister à une déformation du nuage électronique due à l'action du champ. Une radiation électromagnétique possède un champ électrique et est susceptible de produire une variation de la polarisabilité de la molécule.

*La polarisabilité représente la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique appliqué.*

Certains modes peuvent être actifs en IR ou en Raman ; d'autres sont actifs à la fois en IR et en Raman selon la symétrie de la molécule. Par exemple, le dioxyde de carbone, une molécule linéaire symétrique, a une seule bande vibrationnelle observée au Raman à  $1388\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation symétrique (ou en phase) des deux liaisons, et deux bandes vibrationnelles à l'infrarouge à  $2349\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement à l'élongation antisymétrique (ou hors phase) et la déformation de l'angle de liaison. En raison de leur symétrie, les molécules diatomiques homonucléaires ont un moment dipolaire nul. Cependant, leur polarisabilité varie avec le niveau d'énergie de vibration. Bien qu'elles n'absorbent pas dans l'infrarouge, ces molécules présentent un spectre Raman. Si la molécule possède un centre de symétrie, toutes les vibrations actives en Raman sont inactives en IR et vice-versa. Donc, si un spectre IR et Raman ne montrent aucune bande commune, la molécule est symétrique. Par conséquent, pour effectuer une étude vibrationnelle complète d'une molécule, il faut utiliser les deux techniques le principe de base des spectromètres est simple : une source lumineuse monochromatique (source laser), un système de collection de la lumière diffusée, un système dispersif ou interféromètre, un système de détection de la lumière recueillie et un système de traitement de données. La figure 5 résume schématiquement le fonctionnement d'un spectromètre Raman. En voici énumérés les principaux organes :

1. La source laser, qui délivre, dans un faisceau de très faible divergence, une radiation monochromatique polarisée. Un filtrage soigné débarrasse ce faisceau des raies du plasma ou du fond continu de lumière incohérente provenant du dispositif de pompage optique du milieu actif.
2. Des optiques de transfert (miroirs, etc.) chargées de diriger la lumière excitatrice vers le microscope.

3. Le microscope, où l'on retrouve les différents objectifs chargés de l'illumination optimale de l'échantillon et de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman,



**Figure 5** : Schéma de principe d'un microscope Raman [6].

ainsi que de son transfert vers l'entrée du spectromètre proprement dit. L'objet à analyser est posé sur le porte-échantillon du microscope.

4. Le spectromètre, qui effectue l'analyse spectrale du rayonnement et qui comporte généralement plusieurs étages de disperseurs à réseaux, de 2 à 4 disposés en cascade, de manière à accroître la pureté spectrale du système d'analyse.

5. Le photomultiplicateur qui traduit les photons en signal électrique.

6. Le détecteur photoélectrique : deux dispositions sont adoptées selon le type de détecteur photoélectrique employé. Dans les spectromètres du type « monocanal », utilisant un photodétecteur unique, l'analyse des différents éléments du spectre est effectuée séquentiellement, par rotation des axes des réseaux, de manière à faire défiler les différentes radiations focalisées dans le plan d'une fente qui isole une bande passante étroite. Dans une génération plus performante d'instruments appelés « spectromètres multicanaux », le détecteur photoélectrique est constitué d'une mosaïque du type CCD (*charge coupled device*) refroidie à basse température.

7. La dernière partie de l'instrument assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le développement des techniques numériques de traitement et la puissance des systèmes micro-informatiques disponibles ont permis d'accroître la qualité des mesures

spectroscopiques et d'assurer, en même temps, la gestion des différentes fonctions du spectromètre.

Les spectres Raman présentent le décalage en énergie des modes de vibration par rapport à la source d'excitation. Ce décalage est généralement présenté en nombre d'onde, qui sont des unités de longueur inverse ( $\text{cm}^{-1}$ ). Afin de convertir la longueur d'onde recueillie en décalage Raman, on emploie cette formule :

$$\Delta\omega (\text{cm}^{-1}) = 10^7 \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (2)$$

$\Delta\omega$  est le décalage Raman en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_0$  la longueur d'onde d'excitation (en nm) et  $\lambda_1$  le spectre Raman en longueur d'onde (en nm)

Pour identifier l'espèce étudiée, il arrive qu'il faille décomposer le spectre Raman en détail, et selon la nature de l'échantillon (organique, minéral...) et à l'aide des tables de corrélation, les bandes Raman selon leurs positions (nombre d'onde) peuvent être attribuées à une fonction bien déterminée, le tableau. 1 présente un exemple d'une partie d'une table de corrélation. Dans la littérature on trouve des tables plus détaillées qui permettent une meilleure interprétation [7-9]. Souvent, il suffit une simple comparaison avec un autre spectre de référence pour identifier l'espèce en question.

**Tableau 1** : Exemple d'une table de corrélation pour interprétation des bandes Raman.

Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Group	Intensité
100–210	vibrations de réseau	intense
150–430	X métal-O	intense
460–550	Si-O-Si	intense
505–700	C-Br	intense
550–790	C-Cl	intense
580–680	C=S	intense
630–1250	C-C aliphatiques	moyen
670–780	C-S	intense
720–800	C-F	intense
800–950	C-O-C	faible
910–960	acide carboxylique	faible
990–1100	aromatique	intense
1020–1225	C=S	intense
1120–1190	Si-O-C	faible
1145–1240	acide sulfonique	très faible
1315–1435	sel carboxylate	moyen
1320–1350	Nitro	très intense
1355–1385	C-CH <sub>3</sub>	faible

Les propriétés des bandes Raman sont très différentes selon l'état physique et le degré de cristallinité du matériau étudié. Ainsi, le verre amorphe donnera des bandes larges (« des bosses ») alors que les minéraux bien cristallisés donneront de très fines bandes. L'épaisseur de ces bandes est principalement due à l'anharmonicité des vibrations moléculaires. En outre, que le matériau soit gazeux, liquide ou solide, l'allure du spectre dépendra des conditions d'analyse (température, pression ...).

Dans l'état cristallin, les effets thermodynamiques (comme une élévation de température) viennent s'ajouter à des effets de structure (impuretés, sites vacants, imperfections de la maille cristalline, états amorphes ...) et influent de la sorte sur la largeur des bandes Raman [3, 6-9].

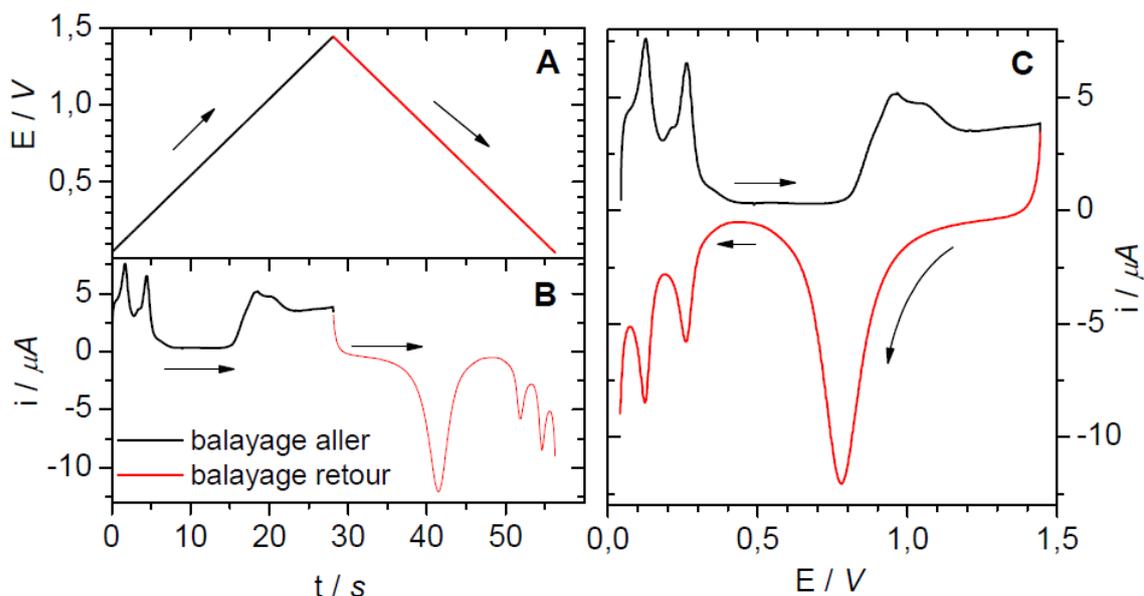
## II.2 Méthodes électrochimiques [10-13]

### II.2.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique qui permet d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte. Elle consiste à appliquer à l'électrode de travail une tension triangulaire variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes ( $E_c$  et  $E_a$ ). Soit :

$$E(t) = E_i \pm vt \quad (3)$$

Où  $E_i$  est le potentiel initial et  $v$  la vitesse de variation du potentiel. Les courbes intensités potentielles obtenues, appelées voltammogrammes, sont caractéristiques du système étudié. Grâce à ces courbes, on obtient des informations sur le mécanisme réactionnel et on peut accéder aux paramètres cinétiques de la réaction en faisant varier la vitesse de variation du potentiel, la température et la concentration des espèces électroréactives en solution. En effet, une réaction électrochimique se produisant à la surface d'une électrode est en général une réaction complexe qui résulte de plusieurs étapes (transport de matière, adsorption, transfert de charge,...). La cinétique globale du processus électrochimique sera évidemment gouvernée par l'étape la plus lente. Lorsqu'une réaction de transfert de charge a lieu à la surface de l'électrode, le voltammogramme présente un pic, positif dans le cas d'une oxydation, négatif pour une réduction. Les caractéristiques du pic, c'est-à-dire sa position ( $E_p$ ) et son intensité ( $I_p$ ), permettent de distinguer les cas simples de transfert de charge réversible ou irréversible modifiés par les phénomènes de diffusion ou d'adsorption.



**Figure 6 :** Exemple typique de voltampérométrie cyclique A : signal de potentiel imposé par le potentiostat. B : Signal de courant recueilli à l'électrode. C : Voltampérogramme cyclique (ou CV) résultant. Dans cet exemple, une électrode de platine dans un bain électrolytique de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Vitesse de balayage :  $50 \text{ mVs}^{-1}$ [12].

La figure 6 montre la construction d'un cyclovoltampérogramme (CV) pour une électrode de platine. Le balayage de potentiel montré en A est imposé à l'électrode. Le courant qui passe par l'électrode est tracé en B en fonction du temps. La même échelle de temps est utilisée pour les figures en A et B pour permettre une comparaison aisée entre les signaux. Le CV reconstitué se trouve à la figure 6-C, exprimé comme il se doit en courant en fonction du potentiel (I vs E).

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes du montage schématisé dans les figures 7 et 8 sont connectées. Cet appareil fournit la tension électrique V entre l'électrode indicatrice (EI) et la contre électrode (CE), nécessaire pour que la tension entre EI et l'électrode de référence ER soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée sur l'appareil. Pour décrire un voltammogramme, on effectue un balayage de potentiel en modifiant progressivement la valeur de la tension de consigne contrôlée par le potentiostat. La vitesse de balayage ne doit pas être trop élevée pour permettre l'établissement en permanence d'un régime de diffusion aussi voisin que possible du régime stationnaire. L'enregistrement de  $I = f(t)$  conduit directement à  $I = f(E)$  si E est fonction linéaire de t. obtenue par tracé de deux voltammogrammes: celui obtenu sans la substance électroactive (essai à blanc), correspondant à la réponse propre à un système électrochimique, correspondant à la présence d'une substance électroactive déterminée, est la courbe du courant résiduel et celui obtenu en présence de la

substance électroactive. On retranche alors le courant résiduel de celui déterminé avec la substance électroactive, obtenant par différence le courant qui correspond à l'électrolyse de cette seule substance.

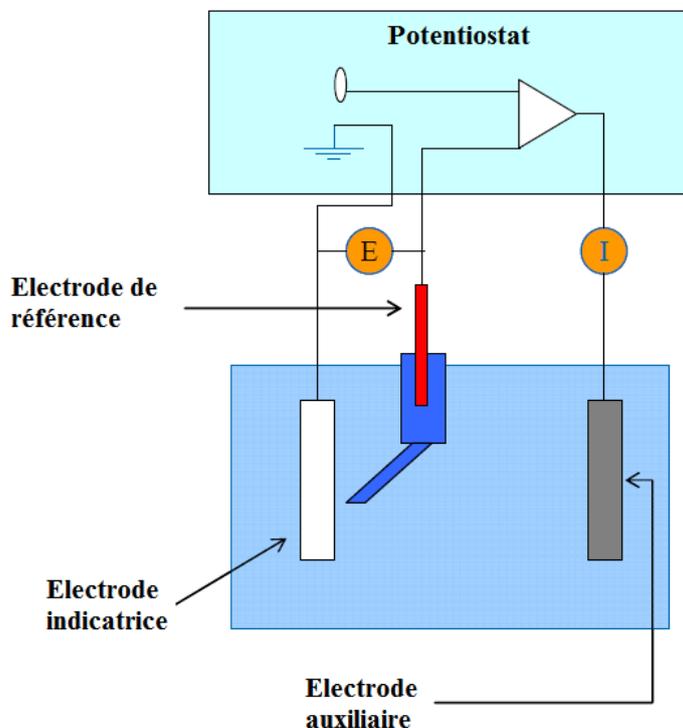
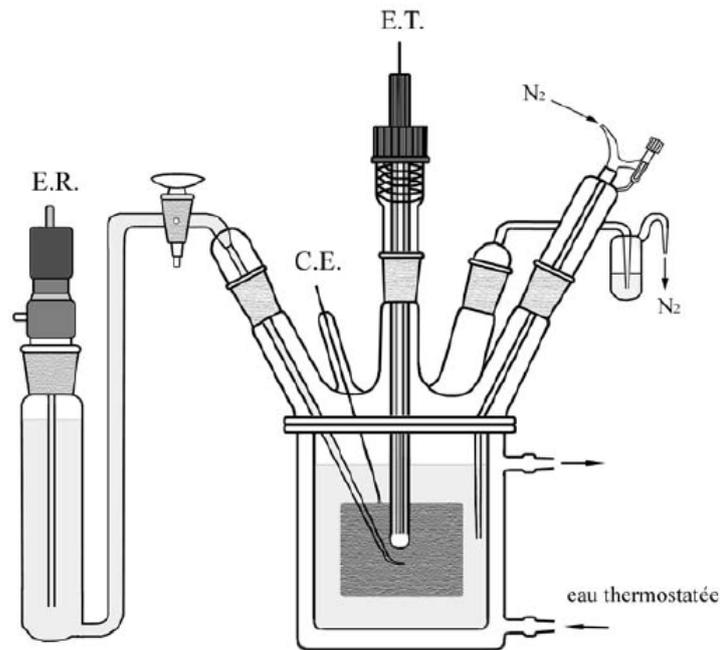


Figure : 7 Schéma de principe du montage potentiostatique [10].

### III.2.2 Chronoampérométrie

Aussi appelée « expérience potentiostatique », la chronoampérométrie consiste à appliquer un saut de potentiel par rapport à un potentiel initial et à mesurer le courant obtenu en fonction du temps. Le potentiel de l'électrode est initialement fixe à une valeur  $E_1$  ou le courant faradique est pratiquement nul. Au bout d'un temps  $t_1$  le potentiel est porté à une valeur  $E_2$  ou la réaction électrochimique à lieu. On enregistre la courbe du courant  $i$  en fonction de la durée  $\Delta t = t - t_1$ . La méthode présente peu d'intérêt analytique, mais elle sert aux études de cinétique des réactions électrochimiques telles que la cinétique de l'électrodéposition et la croissance des couches passives. En particulier, elle permet de mettre en évidence des réactions chimiques homogènes couplées à la réaction électrochimique ou des phénomènes de surface comme l'adsorption.



**Figure : 8** Cellule électrochimique thermostaatée utilisée en voltammétrie (E.T) l'électrode de travail (C.E) la contre électrode (E.R) l'électrode de référence. La cellule comprend également un système de désoxygénation à l'azote [10].

Dans le domaine de la conservation, la chronoampérométrie est utilisée pour la réduction des produits de corrosion (Réduction électrolytique) et d'évaluer la quantité de produits de corrosion sur la surface des objets [14,15].

### III.3 Mesures du gain de masse

La vitesse de corrosion est souvent déterminée à l'aide des mesures du gain de masse et de la perte de masse. Dans les deux techniques, le métal à étudier est pesé avant et après exposition à l'environnement corrosif. Pendant l'incubation, le métal se corrode et se recouvre de produits de corrosion. Le gain massique en fonction du temps d'exposition (t), est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Gain de masse (t)} = (\text{masse (t)} - \text{masse initiale})/\text{surface} \quad (4)$$

La détermination de la vitesse de corrosion nécessite la connaissance des quantités de produits de corrosion ainsi formés [16].

## Références

- [1] C. Whiston (1987) X-ray methods. John Wiley & Sons, New York
- [2] R.C. Whan (1986) Material Characterization, ASM International, Materials Park, OH
- [3] C. John Lindon (2000) Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry, partie 2, Academic Press.USA
- [4] Y. Xie, Dissolution, formation, and transformation of the lead corrosion product PbO<sub>2</sub>: rates and mechanisms of reactions that control lead release in drinking water distribution systems, Washington University in St. Louis, USA, 2010
- [5] J. Goldstein (1992) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, pp 21-24
- [6] M. B. Abouchacra, Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et Physico-chimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments, Musée national d'histoire naturelle, Paris, France, 2001
- [7] G. Socrates (2001) Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, third ed., John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO 19 1UD, UK
- [8] P. Larkin (2011) Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, USA
- [9] R. A. Nyquist (2001) Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Vol 1, Academic press, USA
- [10] T. Breton, Electro-synthèse Organique : Fonctionnalisation allylique et aromatisation électro-assistées d'oléfines par les radicaux aminoxydes, Université de Poitiers, France, 2004
- [11] J. Allen Bard, R. Larry Faulkner (2001) Electrochemical method fundamentals and applications, second Ed, John Wiley & Sons, INC publication, USA
- [12] M.L. Tremblay, Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l'électro oxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes à cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique, Université du Québec INRS- Énergie, Matériaux et Télécommunications, Canada, 2011
- [13] V.S. Bagotsky (2006) Fundamentals of electrochemistry, John Wiley & Sons, INC publication, USA

- [14] B.Schotte, A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testing of a protective lead carboxylate coating, Gent University, Belgium, 2007, pp 42
- [15] V.Costa (2003) Electrochemistry as a conservation tool: an overview. In Conservation Science, Archetype Publications Ltd, London, pp 88–95
- [16] C. Degriigny, R. Le Gall (1999) Conservation of ancient lead artefacts corroded in organic acid environments, *Stud Conserv* 44:157–169

## **Chapitre III**

**Comportement électrochimique du plomb obtenu par  
électrodéposition dans des bains électrolytiques de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$**

## Résumé

Le comportement électrochimique du plomb obtenu par électrodéposition dans des solutions aqueuses de :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de pH allant de 7.5 jusqu'à 13.5,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  est étudié. Initialement une étude détaillée sur l'électrodéposition du plomb sur l'acier inoxydable, à partir d'un milieu alcalin d'hydroxyde de potassium est présentée. Le potentiel d'électrodéposition et la nature du système électrochimique sont déterminés par voltampérométrie. Le mécanisme ainsi que le stade initial de l'électro cristallisation du plomb est déterminé par chronoampérométrie. La morphologie et la composition du dépôt sont réalisées par MEB couplé à l'EDS (energy dispersed spectroscopy). Dans une seconde partie, le comportement électrochimique du plomb obtenu par électrodéposition sur un substrat en acier inoxydable dans des solutions aqueuses de 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est expérimenté. Il est constaté que le potentiel de corrosion de plomb devient moins noble quand le pH augmente et la vitesse de corrosion sera plus considérable à pH au voisinage de 10. L'étude électrochimique ainsi que l'analyse par spectroscopie Raman, montre que les produits de l'oxydation anodique du plomb durant la dissolution active sont principalement la cérusite, l'hydrocérusite et la plumbonacrite. Leur prédominance dépend du pH de la solution de carbonate. L'étude électrochimique du dépôt de plomb dans des bains de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  est aussi discutée dans ce chapitre. Les résultats montrent que la couche d'oxyde formée durant la polarisation anodique dans le bain de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  présente une adhérence et une bonne stabilité, par contre dans le bain de  $\text{NaCl}$ , le plomb se dissout plus facilement surtout dans les solutions les moins concentrées.

### III.1 Introduction

Le plomb quand il est exposé à l'air il se corrode habituellement, jusqu'à ce qu'il développe un film adhérent de composés de plomb insolubles qui protègent la surface contre le milieu extérieur. Initialement, il forme une mince couche d'oxydes de plomb, au cours du temps et en présence d'humidité, le dioxyde de carbone peut se dissoudre dans l'eau condensée sur la surface du plomb et de réagir avec les oxydes pour former des carbonates de plomb. Ces composés

finissent par former une couche relativement adhérente et insoluble qui inhibe à son tour le développement de la corrosion du plomb. S'il y a présence de dioxyde de soufre dans le milieu environnant il peut se dissoudre à son tour dans l'eau condensée sur la surface et réagir avec les carbonates de plomb pour former des sulfates et/ou sulfite de plomb [1].

Le plomb enterré développe plusieurs produits de corrosion sur sa surface, en raison de la grande variété d'anions dissous dans la terre (carbonate, sulfate ...) qui peuvent réagir avec le plomb pour former une couche des composés de plomb insolubles. Dans la plupart des cas ces produits de corrosion diminuent la vitesse de corrosion du plomb. Dans les eaux naturelles, la corrosion du plomb dépend de la dureté de l'eau, de son pH et de la présence d'autres matières dissoutes. Lorsque le plomb est exposé à des eaux dures qui contiennent des minéraux dissous tels que les carbonates et les sulfates, la formation des sels de plomb insolubles ou du carbonate de calcium assure une bonne résistance à la corrosion. En revanche, les eaux douces ne contiennent généralement pas assez de matière dissoute pour cela la formation des couches de corrosion sont moins probable de ce fait la vitesse de corrosion du plomb dans les eaux douces est plus significative [2].

D'après la littérature, la corrosion du plomb dans les milieux naturels dépend de certains facteurs particuliers, essentiellement le pH et la présence de quelques ions agressifs tels que les carbonates, les sulfates et même les chlorures. Quelques travaux de recherche sont réalisés pour étudier la corrosion du plomb dans différents milieux [3,4], cependant on sait toutefois peu de choses sur l'électrochimie et la corrosion du plomb dans les solutions de carbonate. Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude du comportement électrochimique du plomb pur obtenu par électrodéposition sur une électrode inerte dans des solutions aqueuses de carbonate de sodium à des pH allant de 7.5 jusqu'à 13.5. En outre, le comportement électrochimique du plomb dans des solutions aqueuses de sulfate et de chlorure sera aussi étudié.

L'électrodéposition du plomb est réalisée dans un milieu alcalin sur une électrode support inerte. L'électrode support est choisie parmi la liste suivante : or, platine, graphite et inox, le premier et le second choix sont exclus à cause de leurs prix. Le graphite présente un bon choix cependant il est fragile et peu disponible dans notre laboratoire. Il reste l'inox, ce matériau présente plusieurs avantages (préparation de surface facile, bonne résistance à la corrosion, bonne tenue mécanique) en plus, il est disponible. Le potentiel standard du plomb dans les solutions aqueuses

est 0.12V/ENH. Ce métal a une grande surtension d'hydrogène ce qui signifie que la l'électrodéposition du plomb à partir des bains d'acide fort aura lieu avec un rendement cathodique proche de 100 % [5].

Dans les procédés enceins, les bains électrolytiques les plus utilisés dans l'électrodéposition du plomb sont des bains de fluoborate et de fluosiliate, mais à partir des années 80 les bains à base d'acide methensesulfonic sont devenus les plus répondus. Les électrolytes à base d'acide nitrique sont devenus peu recommandés pour l'électrodéposition [5]. L'électrodéposition du plomb à partir des solutions alcalines est aussi possible, elle est effectuée à travers lion Plumbite (II). Dans les solutions alcalines le plomb se présente sous forme complexe ce qui rond l'électrodéposition possible seulement avec une haute surtension. Par contre, les solutions alcalines sont moins corrosives et moins dangereuses que les solutions acides.

D'après notre recherche bibliographique, peu d'études sont réalisées sur l'électrodéposition du plomb à partir des solutions alcalines. Sheila M [6] indique que le l'électrodéposition du plomb a lieu à -0.90 V/ECS sur une électrode en platine dans des bains électrolytiques de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et 6 M  $\text{NaOH}$ , il a reporté que la concentration de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  influe sur le mécanisme de l'électrodéposition. Carlo I A et ces collaborateurs [7] ont étudié l'électrodéposition du plomb sur le cuivre dans un milieu alcalin de  $\text{NaOH}$  en présence de glycérol, ils ont déduit que l'électrodéposition du plomb à lieu qu'à partir de -0.78 V/Hg-HgO. Gu Ying ying et ces collaborateurs ont publié une étude sur l'électrodéposition du plomb sur l'acier inoxydable dans un milieu alcalin de  $\text{NaOH}$  et de Xylitol, ils indiquent que l'électrodéposition à lieu à partir de -0.75 V/Hg-HgO. Ils ont constaté que le mécanisme de nucléation change avec le déplacement du potentiel de réduction [8]

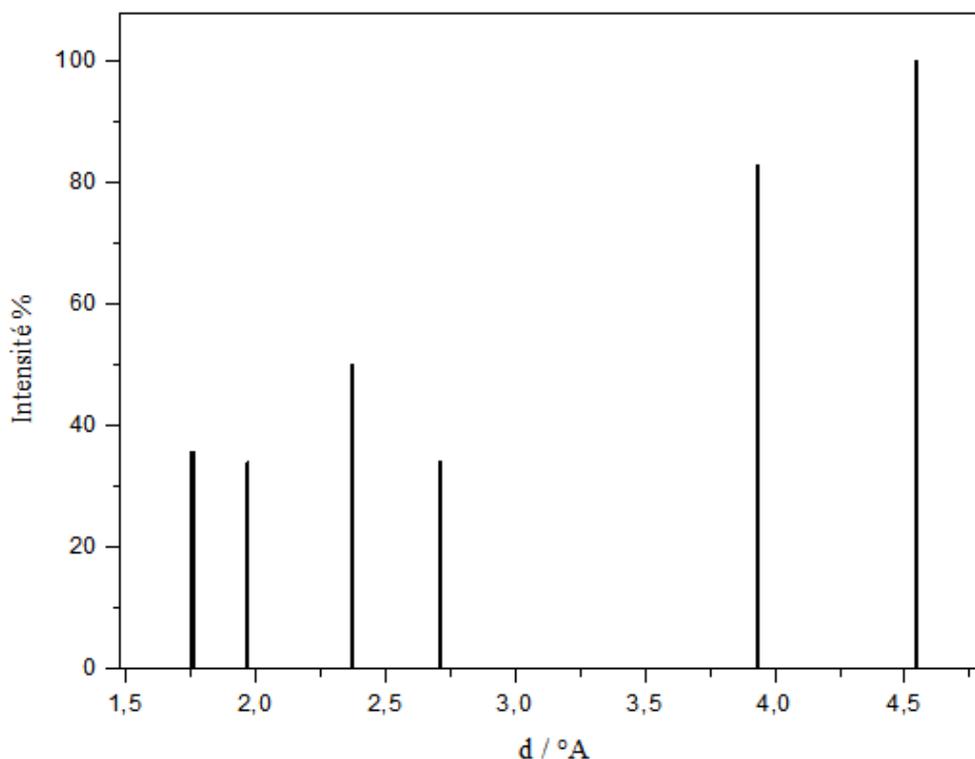
## **III.2 Expérimentales**

### **III.2.1 Réactifs**

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique, l'eau utilisée dans la préparation des solutions est de l'eau distillée. Le nitrate du plomb utilisé pour préparer les bains d'électrodéposition est obtenu par la réaction entre le plomb métallique granulé et l'acide nitrique selon la réaction suivante :



Le protocole est décrit dans plusieurs ouvrages [9], la préparation est la suivante : 250 ml d'acide nitrique à 35% est préparé par dilution de l'acide nitrique concentré (60%). La solution préparée est chauffée à 50°C, une fois la température est stable du plomb granulé est ajouté par portion (environ 2g par portion) à la solution d'acide chaude, quand le plomb est totalement dissous, la solution est refroidie jusqu'à 5°C dans un bain d'eau glaciale, au fur et à mesure la solution se refroidi des cristaux se forment et se précipitent. Les cristaux formés sont filtrés et séchés. L'analyse DRX du produit obtenu (Fig. 1), confirme qu'il s'agit du  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . D'après les fiches PDF#36-1462 les pics observés aux positions 4.52, 3.9 et 2.37 °A, sont attribués au  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .



**Figure 1 :** Spectre DRX du  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  synthétisés.

Les bains électrodéposition sont des solutions de  $\text{KOH}$  et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à différentes concentrations. Les bains corrosifs sont des solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ . Les bains de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont à 0.5 M avec des pH allant de 7.5 à 13.5, l'ajustement du pH est effectué avec une solution basique concentrée de  $\text{NaOH}$  5M et une solution d'acide formique à 50 % (massique). La concentration des bains de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  variées entre 0.5, 1 et 2 M.

### **III.2.2 Mesures électrochimiques**

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule à trois électrodes gérées par une potentiostat de marque Solartron modèle 1287 A, pilotée par un ordinateur menu d'une interface Corrware. La contre électrode est un fil en platine, l'électrode de référence est une Électrode de Calomel Saturée (ECS), Radiometer Analytical dont le potentiel par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène est 0.248V à 25 °C. L'électrode de travail est un disque en acier inoxydable (AISI 316) de 1 cm<sup>2</sup> de diamètre enrobé de résine. La distance entre l'électrode de référence et l'électrode de travail ne dépasse pas 2 cm. Avant chaque mesure électrochimique la surface de l'électrode est nettoyée par polissage mécanique avec du papier abrasif de SiC série 800, 1000, 1200 et 2000 puis rincé avec de l'eau distillée.

### **III.2.3 Caractérisation**

Les cristaux de nitrate de plomb synthétisés sont caractérisés par Diffraction des Rayons-X (DRX) dans un diffractomètre modèle Philips PW1800 à tube radio gène à anticathode de cuivre (avec longueur d'onde CuK $\alpha$  : 1.5418°Å). La puissance appliquée est 45 KW pour une intensité de 40 mA. L'angle de départ [2°Th.]: 5, l'angle final [2°Th.]: 120,0, taille du pas [°2Th.]: 0,02 et le temps du pas [s]: 1.25.

La caractérisation et la morphologie du dépôt du plomb sont obtenues à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), modèle JSM 7001F. Le microscope est couplé avec spectroscopie EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) JED2300.

La surface de l'électrode plomb/inox après polarisation anodiquement est caractérisée par spectromètre Raman modèle Renishaw 1000. Les échantillons sont directement placés sous le faisceau du laser excitateur, sur la platine du microscope Raman Olympus BHSM. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes : Un laser rouge à He/Ne de longueur d'onde 632,8 nm; une puissance de 30 mW à la source du laser (considérablement réduite par différents filtres, miroirs et objectifs) une intensité laser sur l'échantillon inférieur à 5 mW; des objectifs de 10x et 50x ; un détecteur de type CCD multicanal; des temps d'analyse de 10 à 60 s et des accumulations de 2 à 10 fois. La précision instrumentale est de  $\pm 1$  cm pour une justesse de  $\pm 3$  cm. Les spectres obtenus ont été quelques fois traités par une légère correction de la ligne de base et par un léger lissage afin de mieux observer certaines bandes. Afin de ne pas provoquer d'échauffement local et

de ne pas brûler les échantillons photosensibles, il est préférable de commencer l'analyse avec une intensité lumineuse faible et de l'augmenter au fur et à mesure, ou maintenir une intensité faible et prolonger la durée d'analyse.

### III.3 Résultats et discussions

#### III.3.1 Électrodéposition du plomb sur acier inoxydable à partir des solutions de KOH et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

##### III.3.1.1 Voltammetrie

La figure 2 présente un voltampérogramme de l'acier inoxydable (AISI 316) dans un bain électrolytique de 0.01M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et 1 M KOH. La caractéristique principale de ce voltampérogramme est le pic cathodique, marqué par une forte augmentation de densité de courant cathodique. La densité de courant commence à augmenter à partir de -0.95 V/ECS indique ainsi le début du processus de l'électrodéposition du plomb jusqu'à au pic de réduction à -1.06 V/ECS ensuite la densité de courant baisse en raison du phénomène de limitation de transport de masse par diffusion [10]. Pour les valeurs de potentiel plus cathodique vers 1.25 V/ECS la densité de courant augmente du au dégagement de l'hydrogène suite à la décomposition de la solution qui sera associée aussi à la déposition massive du plomb. Pour des bains électrolytiques de 0.01M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à différente concentration de KOH (Fig. 3). Il est remarquable que le processus de l'électrodéposition soit influencé cinétiquement par la concentration du KOH. Plus la concentration en KOH est importante plus la valeur de densité de courant enregistré est élevée. Les bains de teneur 0.02 et 0.05M en  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  présentent un comportement un peu différent que celui observé à 0.01 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , l'électrodéposition est cinétiquement peu influencée par la concentration en KOH. La densité de courant enregistré aux pics de réductions change modérément avec l'augmentation du KOH. La concentration dans le domaine étudié n'a pas d'effet considérablement sur l'électrodéposition du point de vue thermodynamique, car le potentiel initial de l'électrodéposition se déplace très peu quand la concentration en KOH augmente, il est constaté que pour des rapports  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)] / [\text{KOH}] = 0.1$ , le potentiel de réduction aura lieu à des valeurs moins cathodiques, une telle observation amène a suggéré que le changement du rapport  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)] / [\text{KOH}]$  engendre autres espèces électroactive ,probablement  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  qui a un potentiel de réduction plus faible que celui de  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ .

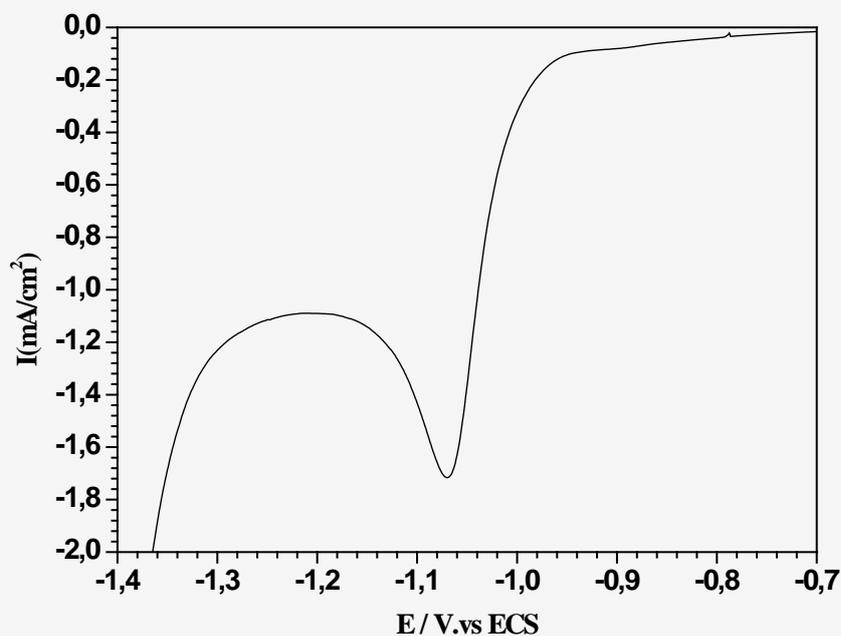


Figure 2 : Voltampérogrammes du substrat d'inox (AISI 316) dans un bain de 1.00 M KOH et 0.01 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

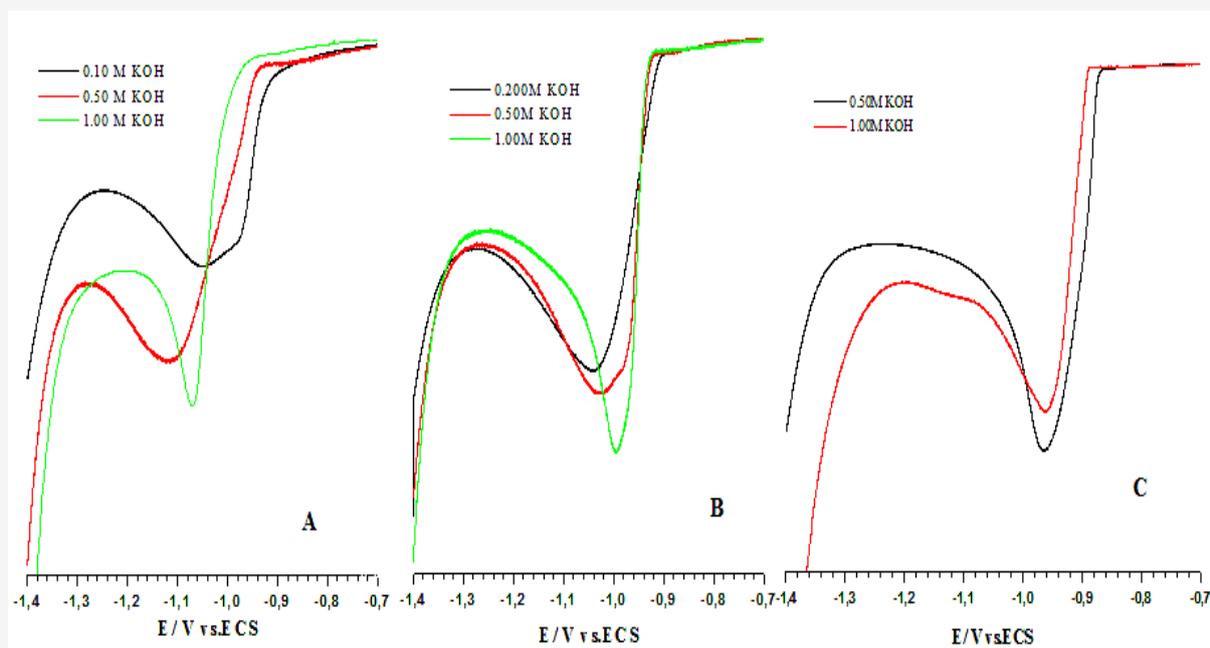
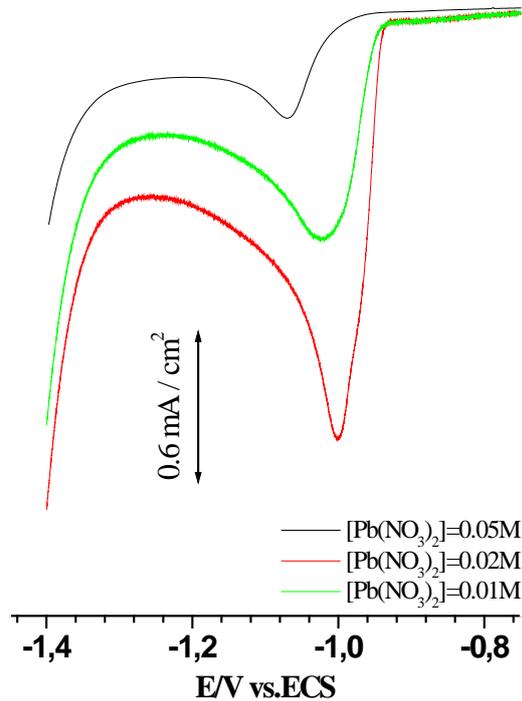


Figure 3 : Voltampérogrammes du substrat d'inox (AISI 316) dans des solutions de KOH et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à (A) 0.01M (B) de 0.02M (C) 0.05M. Vitesse de balayage  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

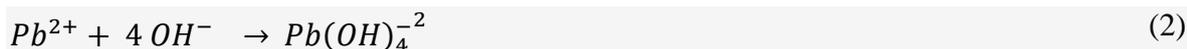


**Figure 4 :** Voltampérogrammes du substrat en inox (AISI 316) dans des solutions de 1M KOH et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

La figure 4 présente des voltampérogramme enregistrés entre le potentiel à circuit ouvert et  $-1.40 \text{ V/ECS}$  pour des solutions de 1 M KOH à des concentrations en  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de 0.01M, 0.02M et 0.05M respectivement, il est constaté que pour la solution de 0.05M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , la réduction a lieu a potentiel moins noble, en outre la vitesse de l'électrodéposition augmente avec la concentration en nitrate de plomb, depuis que la densité de courant s'intensifier avec l'augmentation de la teneur des bains en nitrate de plomb, se qui confirme que la concentration en élément électroactive influe cinétiquement et thermodynamiquement sur le processus d'électrodéposition.

La figure 5 présente un enregistrement de la voltampérométrie cyclique entre  $-0.45$  et  $-1.15 \text{ V/ECS}$  à une vitesse de balayage de  $5 \text{ mVs}^{-1}$  dans une solution de 1M KOH et 0.01M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Durant le balayage du potentiel à partir du potentiel à circuit ouvert vers les valeurs négatives la densité de courant cathodique commence à augmenter qu'à partir de  $-0.97 \text{ V/ECS}$  du à la réduction du plomb, la vitesse de l'électrodéposition atteint sa limite au pic de réduction vers  $-1.06 \text{ V/ECS}$ . Une fois le balayage est renversé à  $-1.15 \text{ V/ECS}$ , vers les potentiels les plus

positifs un courant anodique est enregistré avec un pic à -0.73 V/ECS indique une dissolution anodique du plomb déposé durant le balayage cathodique, ensuite le courant décroît rapidement, c'est la passivation, la couche passive formée freine la réaction anodique, ce qui est traduit par une baisse dans la densité de courant. Selon les conditions opératoires le plomb se complexe avec l'ion hydroxyde sous forme de Pb(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> [6]



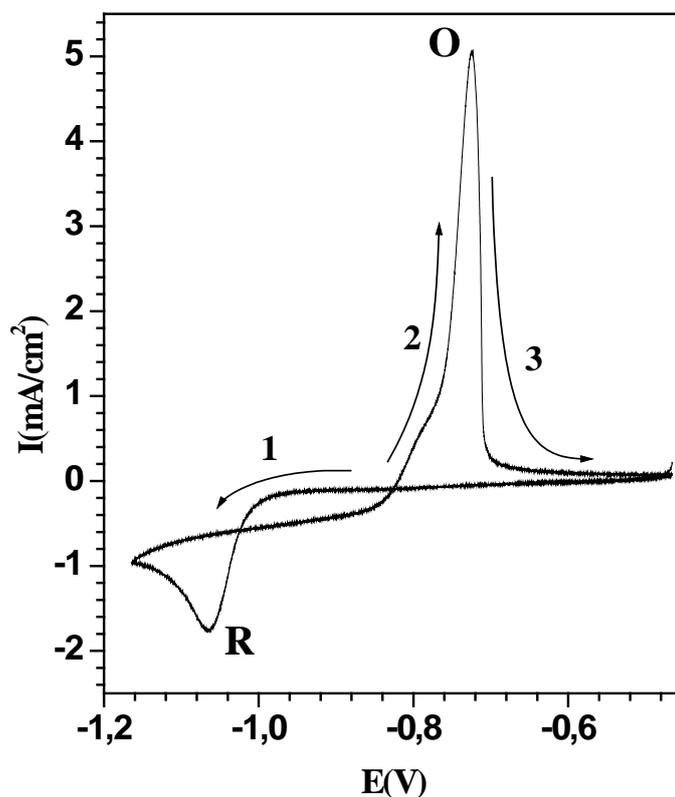
La réduction du plomb aura lieu à travers l'ion complexe d'hydroxyde de plomb(II) Pb(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> il est donc possible d'assumer que le potentiel d'équilibre du couple **R/O** est E<sub>eq</sub> = -0.95 ± 0.02 V/ECS selon la réaction suivante :



L'allure du voltampérogramme indique que le système électrochimique est lent depuis que la séparation entre les pics anodique et cathodique est supérieure à 0.059/2 = 0.0295 V (ΔE = E<sub>p,a</sub> - E<sub>p,c</sub> = 0.365 V) et le rapport entre la densité de courant anodique et cathodique des pics (I<sub>p,a</sub>/I<sub>p,c</sub>) est supérieur à l'unité, ce qui indique que le système est irréversible [10,11].

Pour mieux étudier le mécanisme de l'électrodéposition, une étude sur l'effet de la vitesse de balayage sur le potentiel et la densité de courant des pics est réalisée. La figure 6 présente des voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage à partir des bains de 1M KOH et 0.01M, 0.02M et 0.05M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La densité de courant aux pics augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage, car plus la vitesse est importante plus la diminution des ions plomb à l'interface métal/solution est faible ce qui engendre une densité de courant important [11].

Les courbes montrent que la cinétique de la déposition du plomb au-delà des pics cathodiques est contrôlée par le transport de masse. Pour un système électrochimique lent, la densité de courant au pic est exprimée comme suite [10,11] :

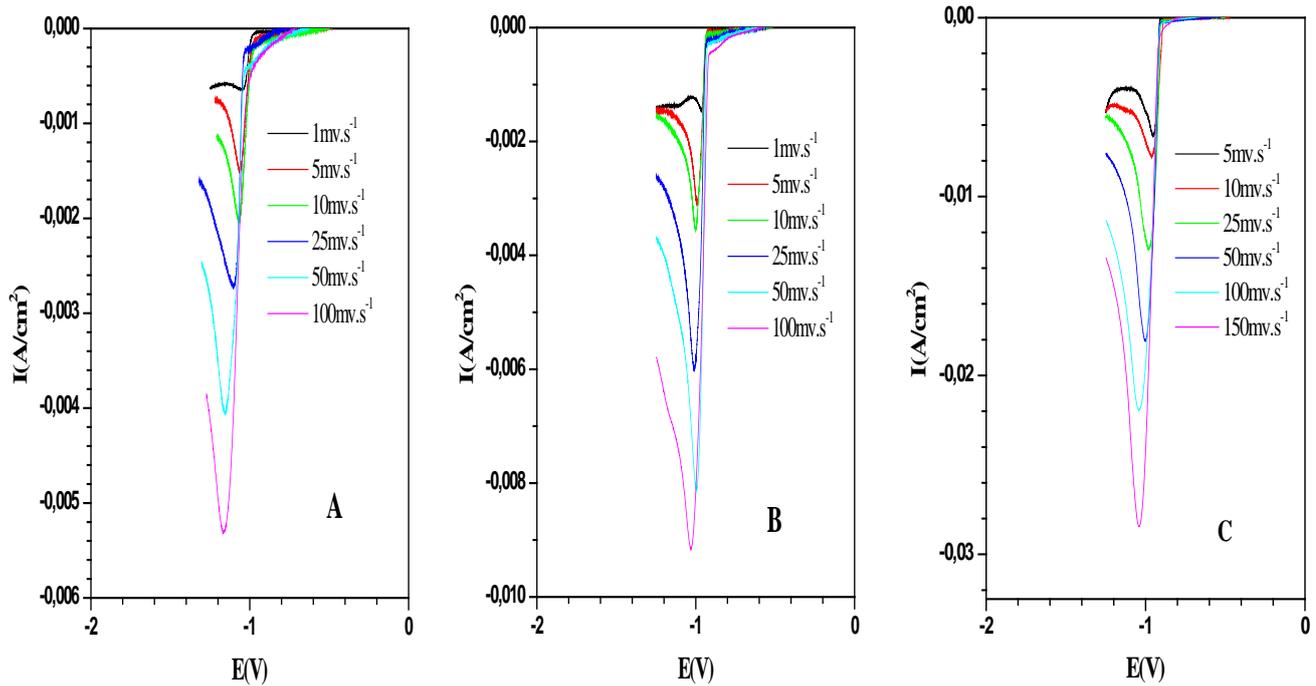


**Figure 5** : Voltampérogramme cyclique entre -0.45 et -1.15V/ECS d'un substrat en inox dans une solution de 1M KOH et 0.01M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 5 mVs<sup>-1</sup>.

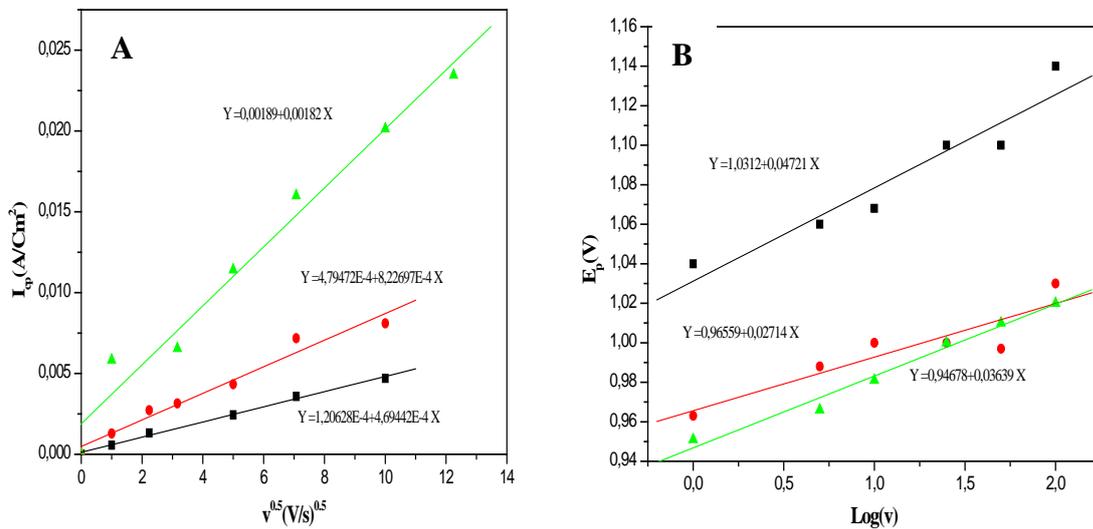
$$I_p = -C_0(2.99 \cdot 10^5) \cdot \alpha^{0.5} \cdot n^{1.5} D^{0.5} \cdot v^{0.5} \quad (4)$$

$I_p$  : densité de courant (A/cm<sup>2</sup>),  $C_0$ : la concentration de l'ion électroactive (mol/cm<sup>3</sup>),  
 $\alpha$  : coefficient de charge (V),  $n$  : nombre d'électrons,  $D$  : coefficient de diffusion(cm<sup>2</sup>/s)  
 $v$  : vitesse de balayage (V/s)

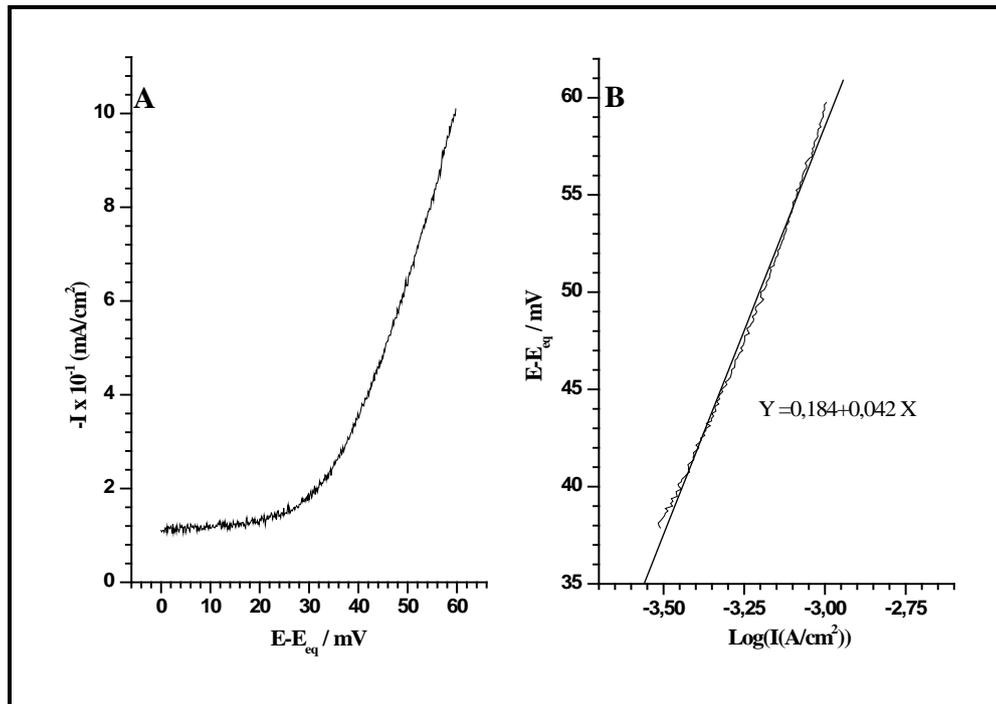
La figure 7-A présente la relation entre la densité de courant au pic cathodique enregistré et ( $v^{1/2}$ ) les courbes obtenues sont des droites, d'après l'équation 4 le système est lent. Il est aussi constaté que le potentiel des pics se déplace vers les valeurs les plus négatives quand la vitesse de balayage augmente (Fig.7-B). Ce comportement caractérise les processus électrochimiques irréversibles [10,11]. L'électrodéposition a lieu le potentiel de l'électrode E soit supérieur ou égale au potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ , le potentiel d'équilibre est le potentiel à lequel le système est en équilibre dissolution / déposition.



**Figure 6 :** Voltampérogrammes du substrat d'inox à différente vitesse de balayage dans des solutions 1M KOH et  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à **A** 0.01 M **B** 0.02 M **C** 0.05 M.



**Figure 7 :** **A** Variation de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage **B** Variation du potentiel du pic cathodique en fonction de la vitesse de balayage.



**Figure 8 :** Courbe de polarisation cathodique de l'électrodéposition du plomb sur substrat d'inox  
**A** échelle linéaire **B** échelle logarithmique avec extrapolation de la droite du Tafel.

La condition de l'électrodéposition peut être décrite par la surtension  $\eta$ , la surtension est définie par la différence entre le potentiel d'électrode  $E$  et le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (5)$$

La surtension joue un rôle important dans l'électrodéposition, la condition nécessaire pour qu'elle ait lieu est  $\eta \geq 0$ . La relation entre la surtension et la densité de courant est exprimée par la relation de Tafel exprimée comme suit [07] :

$$\eta = - \frac{2.303.R.T}{n.\alpha.F} \text{Log}I_0 + \frac{2.303.R.T}{n.\alpha.F} \text{Log}I \quad (6)$$

Avec  $\eta$  : surtension ( $E - E_{eq}$ )  $I$  : densité de courant  $I_0$  : densité de courant d'échange,  $R$  : constante des gaz parfaits,  $T$  : température de la solution,  $n$  : nombre d'électrons,  $\alpha$  : coefficient de transfert de charge  $F$  : Constante de Faraday

Le tracé de la courbe de polarisation cathodique à l'échelle logarithmique ( $\log(I) = f(E)$ ) Au tour, du potentiel d'équilibre permet de tracer la branche cathodique du Tafel (Fig.8-A).

L'interpolation du nuage des points de la figure 8-B est :

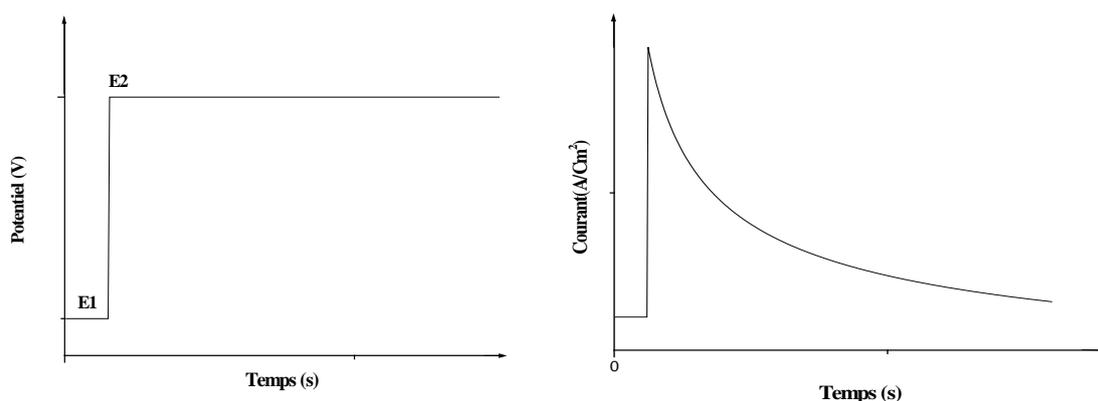
$$\eta = 0.1845 + 0.042. \text{Log}I \quad (7)$$

Pour  $T=298^\circ\text{K}$ ,  $F=96450 \text{ C/mol}$ ,  $R= 8.13 \text{ KJ/mol}$  le coefficient de transfert apparent  $n\alpha$  et la densité de courant d'échange  $I_0$  sont 1.37 ( $\alpha = 0.685$ ) et  $4.04.10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$  respectivement.

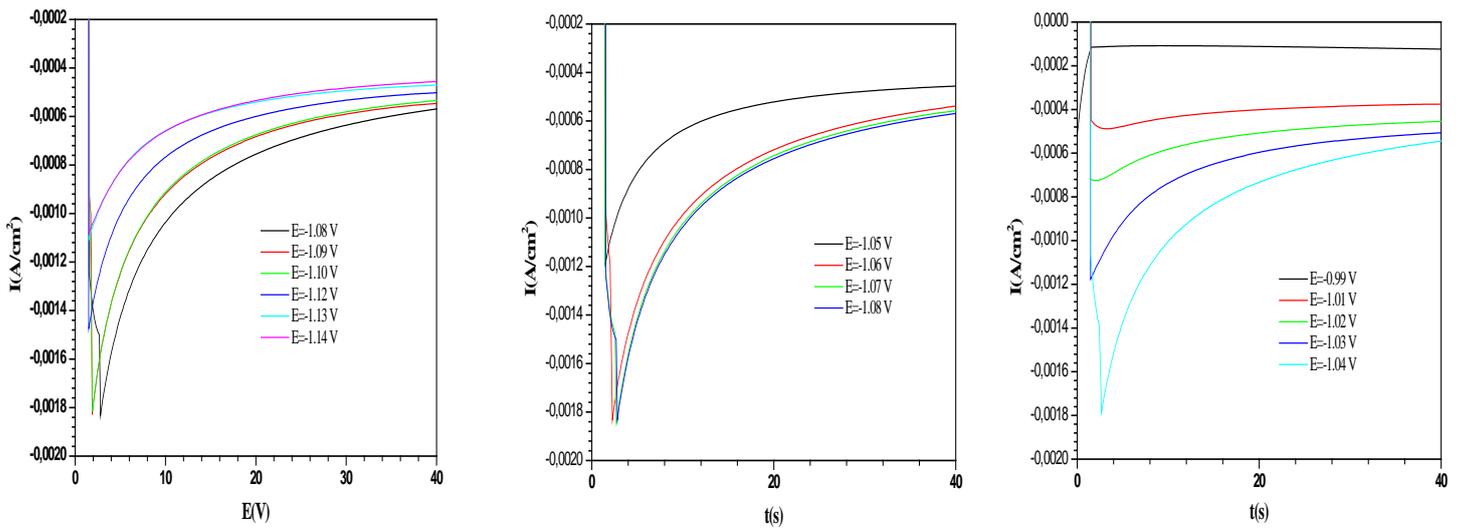
La faible valeur de  $I_0$  indique que l'électrodéposition du plomb dans ces conditions nécessite une surtension importante [8]

### III.3.1.1 Chronoampérométrie

Par rapport à la voltampérométrie cyclique, l'utilisation de la chronoampérométrie présente un intérêt principalement dans le cas de processus complexes avec formation d'une nouvelle phase. Elle trouve donc ses applications dans l'étude de la formation électrochimique de dépôts métalliques. Elle permet de caractériser quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation et la croissance cristalline grâce à des modèles théoriques bien établis [11]. Une étude chronoampérométrique détaillée est réalisée pour l'étude des premiers stades de la formation de la phase de plomb sur l'électrode de travail c'est-à-dire, l'électrocristallisation et ces caractéristiques cinétiques. La théorie connue traitée par Scharifker et Hills est appliquée.



**Figure 9** : Profils de la variation de la densité de courant en fonction du temps pour un saut de potentiel de  $E_1$  initial à  $E_2$  final [11].



**Figure 10 :** Courant de transition pour la déposition potentiostatique du plomb sur acier inox à partir de 0.01 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 1 M KOH.

La figure 9 présente l'aspect du profil du courant en fonction du temps d'un processus d'électrodéposition en régime potentiostatique. Au repos aucun courant ne traverse la cellule, l'électrode de travail est au potentiel  $E_1$ , une fois une tension  $E_2$  est appliquée, l'ion métallique diffus vers la surface de l'électrode pour réagir, un saut de courant est enregistré, ensuite il décroît selon la loi de Cottel, si le transfert de charge est rapide et la cinétique est contrôlée par diffusion [11]. Le même comportement est celui des courbes présentées sur la Figure 10, les courbes montrent que les courants relatifs à chaque potentiel de dépôt décroît brusquement ( $t \leq 1s$ ) ceci est dû à la décharge de la double couche [8] puis augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale  $I_{max}$  qui correspond à  $t_{max}$  ensuite le courant diminue graduellement avec le temps et atteint une valeur limite décrite par l'équation de Cottrel [5]

$$I = \frac{nFCD^{0.5}}{\pi^{0.5}} \cdot \sqrt{\frac{1}{t}} \quad (8)$$

Avec  $n$  : nombre d'électrons  $F$  : constante de faraday  $C$  : concentration  $D$  : coefficient de diffusion

Les courants transitoires sont caractérisés par une augmentation rapide jusqu'au maximum  $I_{max}$  vers le temps  $t_{max}$  suivi par un décroissement de courant.

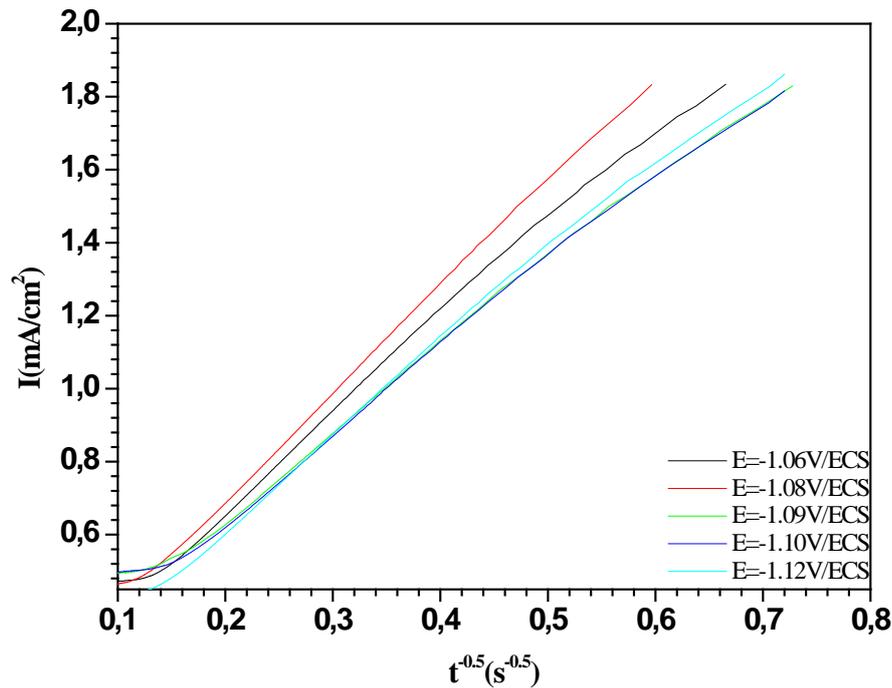
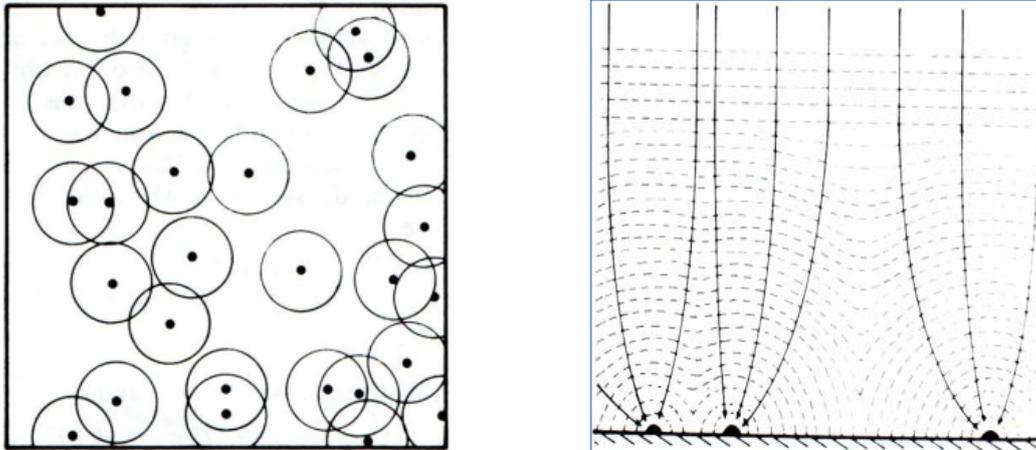


Figure 11 : Variation de la densité du courant transitoire en fonction de  $t^{-0.5}$ .

L'augmentation du courant cathodique est la cause de l'augmentation de la surface électroactive qui comprenait la croissance indépendante de chaque noyau, et en même temps l'augmentation du nombre des noyaux, la diminution du courant après cette étape est liée à la diffusion [12]. Il est constaté sur la figure 10 qu'à des potentiels plus cathodique  $I_{\max}$  augmente et  $t_{\max}$  diminue ce qui est généralement le cas pour la nucléation des phases solides produits par voie électrochimique.

Pour se permettre d'étudier le mécanisme de nucléation et de croissance, nous avons procédé à l'analyse des courants de transition à chaque potentiel imposé, et les comparés aux modèles théoriques développés par Scharifker et Hills [12,13] pour les nucléations suivies par croissance en 3D et contrôlée par la diffusion. La figure 11 présente une série de courants transitoire en fonction de  $(t^{-1/2})$ , il est constaté à partir de cette figure que les courbes présentent une bonne relation linéaire selon l'équation de Cortell ce qui indique que la nucléation est multiple à trois dimensions (3D) avec croissance contrôlée par diffusion [14]. Selon les hypothèses de répartition aléatoire des noyaux de forme hémisphérique, aucun nouveau noyau ne se produit dans la région de croissance d'autres noyaux précédents.



**Figure 12** : **A** plan schématique de la distribution des noyaux hémisphériques distribués aléatoirement sur la surface de l'électrode (les cercles représentent la zone de diffusion pour chaque noyau) **B** présentation du développement de la zone de diffusion durant la nucléation (les flèches indiquent la direction du champ de diffusion) [13].

Scharifker et Hills (SH) ont développé un modèle pour d'écrire le mécanisme de la nucléation, selon ce modèle il ya deux limites pour la nucléation, qui sont la nucléation progressive et la nucléation instantanée. Pour la nucléation instantanée, tous les nucléus se forment immédiatement après l'application du potentiel, cependant pour le modèle instantané le nombre des noyaux augmente en fonction du temps, l'expression du courant en fonction du temps pour les deux modèles est présentée comme suite [13]:

Modèle instantané :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right] \right\}^2 \quad (9)$$

Modèle progressif :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (10)$$

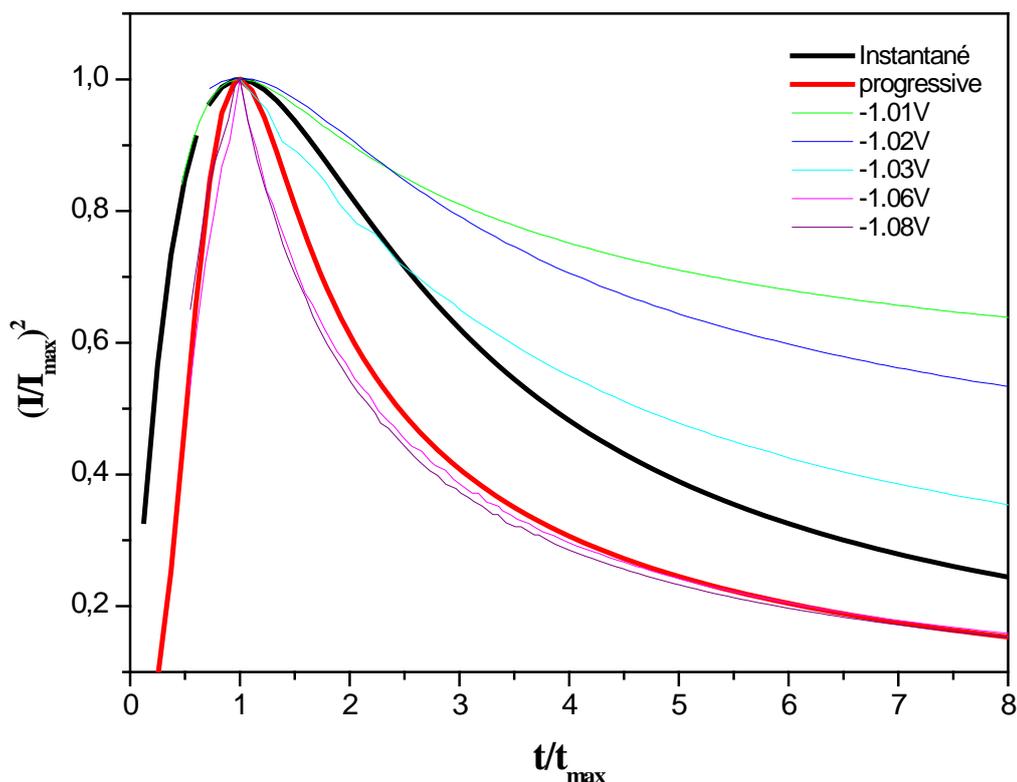
Les équations 9 et 10 fournissent un critère commode pour distinguer entre ces deux cas extrêmes de la cinétique de nucléation. Les données expérimentales peuvent être présentées dans un graphe à dimensionnelle ( $I / I_{\max}$ ) en fonction de ( $t / t_{\max}$ ), ce qui facilite la comparaison entre les résultats obtenus avec le modèle de SH.

La figure 10 présente des courbes à dimensionnels des courants transitoires d'électrodéposition du plomb sur l'inox à partir d'une solution de 1M KOH et 0.01M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à des potentiels -1.01, -1.02, -1.03, -1.06 et -1.08 V/ECS respectivement. Il est constaté que le mécanisme de la nucléation change en fonction du potentiel appliqué, pour les potentiels -1.01, -1.02, -1.03 V/ECS et durant les premiers stades de l'électrodéposition la nucléation est très proche de la limite instantanée puis une déviation positive de cette limite est observée à partir d'une durée plus lente, plus la tension appliquée est importante plus la déviation est faible, cependant il est clair qu'il y a une déviation par rapport du modèle de SH ce qui peut être lié à la forme des noyaux formés, car d'après le modèle de SH les noyaux présentent une forme hémisphérique [13]. Un autre facteur peut engendrer une telle déviation c'est le mode du transfert d'après le modèle de SH le courant doit avoir la dépendance temporelle pour une croissance contrôlée par diffusion d'une électrode plane d'écrite par l'équation de Cottrell par conséquent après une longue période c.-à-d. quand  $t > t_m$  le courant est indépendant du potentiel appliqué, d'après la Figure 10 le courant enregistré après  $t_m$  pour les potentiels -1.01V, -1.02V et -1.03V dépend du potentiel ce qui peut signifier que la cinétique de la croissance des noyaux est contrôlée par diffusion et par transfert de charge [15]. Pour les potentiels -1.06 et -1.08 V/ECS, la nucléation est très proche à la nucléation progressive avec une très faible déviation négative. Pour extraire les informations qualitatives de la cinétique de la nucléation du plomb, il est donc nécessaire de déterminer la valeur du coefficient de diffusion.

Il est constaté que pour des tensions  $\geq -1.09$  le courant enregistré après  $t_m$  ne dépend pas des tensions appliquées (Fig. 10), la pente  $\beta$  des droites  $I = f(t^{-0.5})$  permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion.

$$\beta = \frac{nFCD^{0.5}}{\pi^{0.5}} \quad (11)$$

$$n = 2, \quad F = 96450 \frac{C}{mol}, \quad C = 0.01 \text{ mol/l}$$



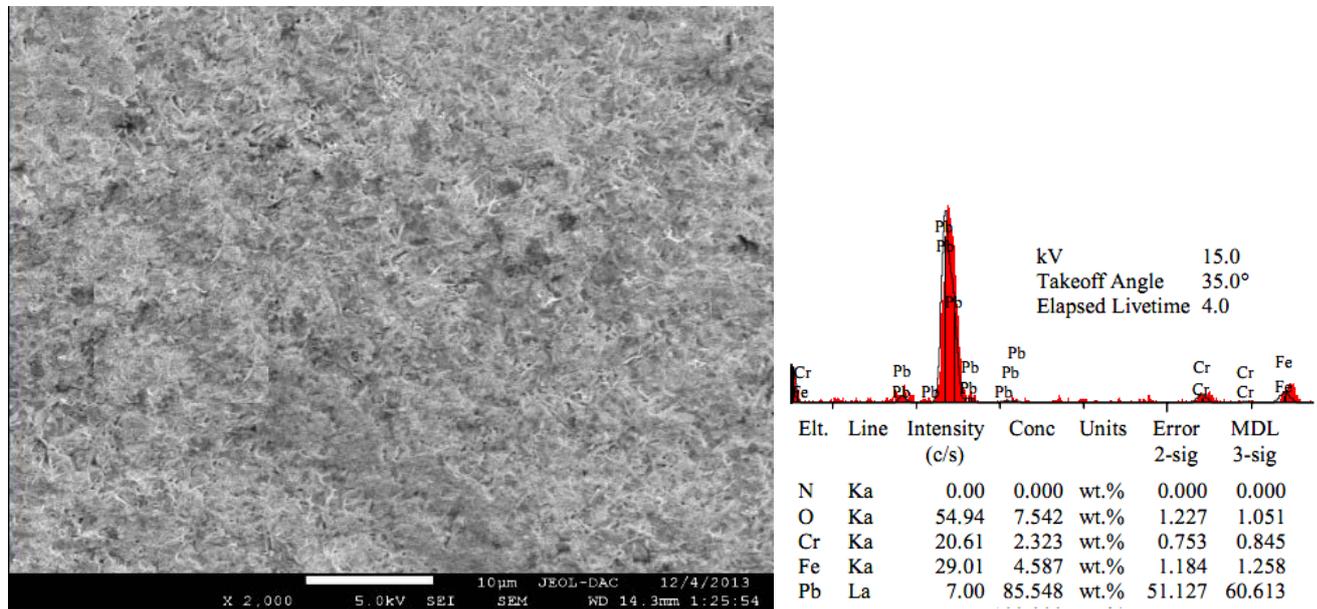
**Figure 13 :** Présentation adimensionnelle du courant en fonction du temps des données expérimentaux de la figure 8 et celle du courant théorique de la nucléation instantanée (Eq. 9) et la nucléation progressive (Eq. 10).

Les résultats sont illustrés dans le tableau 1. Les valeurs du coefficient de diffusion changent peu quand la tension appliquée augmente vers les valeurs les plus cathodiques, le coefficient de diffusion moyen est estimé à 4.14 cm<sup>2</sup>/s.

**Tableau 1 :** Valeurs expérimentales du coefficient de diffusion de l'électrodéposition du plomb dans le bain de 1M KOH et 0.01M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

E V/ECS	-1.09	-1.10	-1.11	-1.12	-1.13	Moyenne
$\beta$	0.00218	0.00216	0.00216	0.00242	0.00216	
D.10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	4.00	3.93	3.93	4.93	3.93	4.14

### III.3.1.2 Morphologie du dépôt du plomb sur le substrat d'acier inoxydable



**Figure 14 :** Analyse EDS et MEB micrographie du dépôt de Pb sur acier inox à partir d'un bain de 1 M KOH et 0.01 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Potentiel appliqué -1.06 V/ECS, durée 10 min.

La figure 14 présente une observation par MEB de la surface de l'électrode après électrodéposition avec magnitude de 2000x. La couche est obtenue par chrono- ampérométrie à -1.06V/ECS et 10 min à partir d'un bain de 1M KOH et 0.01M  $\text{PbNO}_3$ . Le dépôt obtenu est homogène les grains sont fines et leurs distribuées est uniformément. L'analyse EDS confirme la composition du dépôt qui est en plomb, les teneurs en fer et chrome détectés sont attribuées à la composition de l'électrode support.

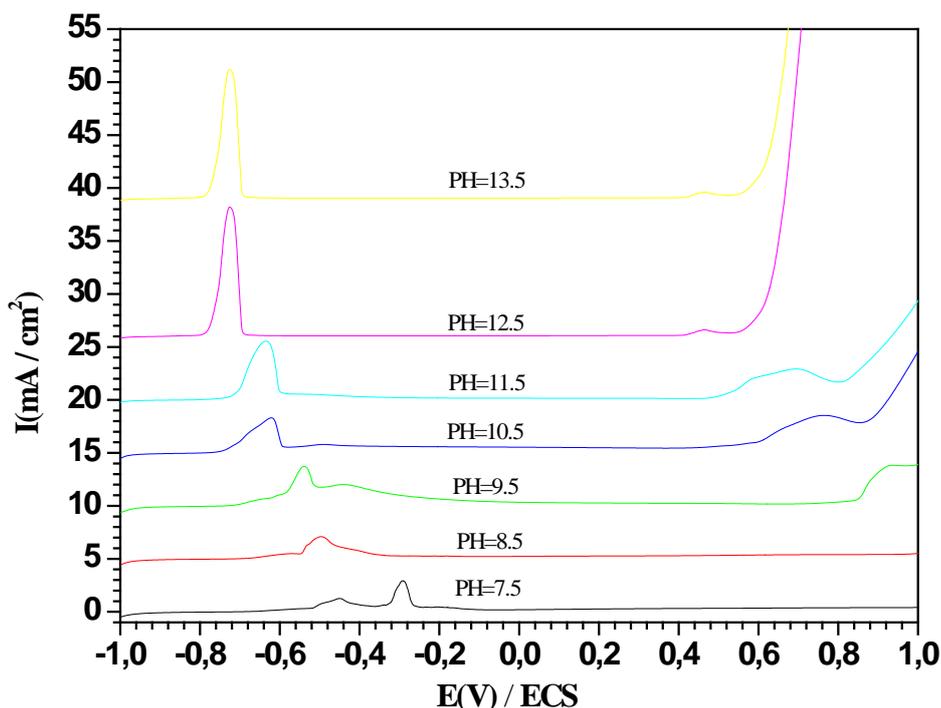
### III.3.2 Comportement électrochimique du dépôt du plomb sur substrat d'inox dans les bains de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et $\text{NaCl}$

Un film de plomb est préparé par électrodéposition du plomb sur un substrat en acier inoxydable (AISI 316) dans un bain de 1M KOH et 0.01M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  par chronoampérométrie à -1.06 V/ECS durant 10 min. Le comportement électrochimique dans quelques bains électrolytiques ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ ) de l'électrode préparée est étudié par différentes techniques, à fin dévaluer quelques propriétés électrochimiques du plomb dans ces milieux.

### III.3.2.1 Comportement anodique du Pb dans des solutions de carbonates à différent pH

#### a. Voltammetrie

L'oxydation anodique du dépôt de plomb sur l'électrode d'acier inoxydable est réalisée par polarisation potentiodynamique à  $5\text{mVs}^{-1}$  entre  $-1.00$  et  $1.00$  V/ECS dans un bain électrolytique de  $0.5\text{ M Na}_2\text{CO}_3$  pour des pH allant de  $7.5$  à  $13.5$ . La figure 15 compare la forme des voltampérogrammes enregistrés à des pH entre  $7,5$  et  $13,5$ .



**Figure 15 :** Polarisation anodique de l'électrode de Pb préparée en régime potentiodynamique à  $5\text{ mV/s}$ . Bain électrolytique  $0.5\text{ M Na}_2\text{CO}_3$  ; pH allant de  $7.5$  à  $13.5$ .

La caractéristique principale de ces voltampérogrammes est l'intense pic anodique suivi d'un palier de courant de passivation, à son tour suivi par un domaine transpassif où le courant augmente en avantage. Un épaulement précède le pic anodique se manifeste dans tous les enregistrements sauf pour des  $\text{pH} \geq 12.5$ , à  $\text{pH} = 7.5$  l'épaulement se manifeste comme un pic. Il est remarquable que la position des pics anodique ainsi que le domaine transpassif, se déplace vers les valeurs de potentiel les moins nobles quand le pH du bain électrolytique augmente. On constate aussi qu'à des  $\text{pH} \geq 9.5$  il y a une formation d'un deuxième pic anodique dans le domaine transpassif, qui est peut-être assigné à la formation des espèces  $\text{Pb(VI)}$  [16].

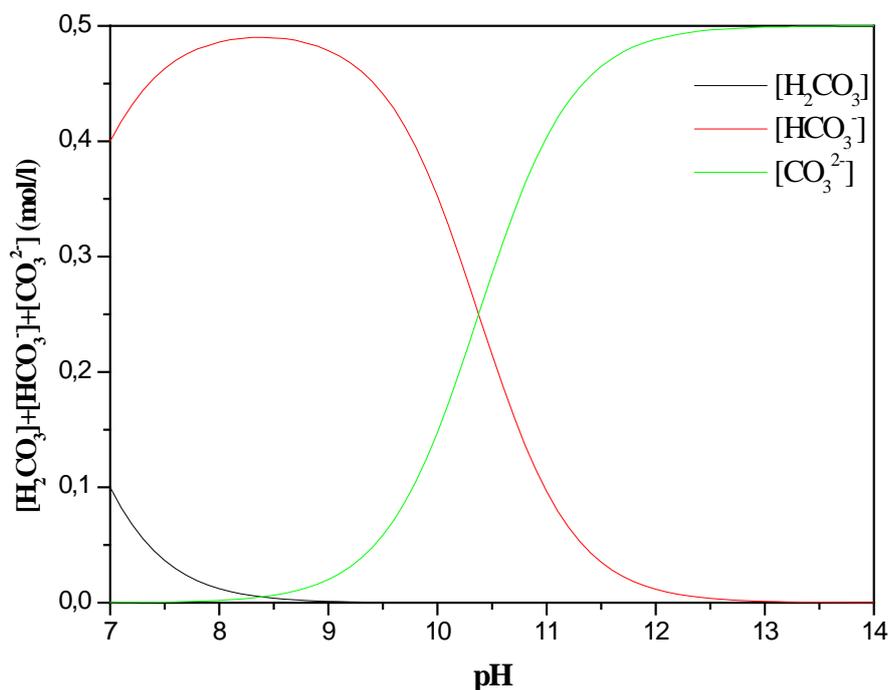
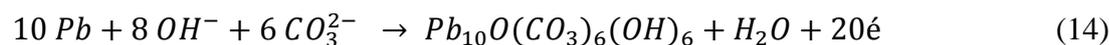
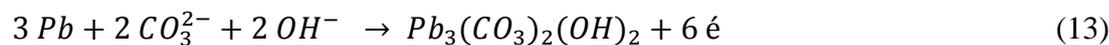
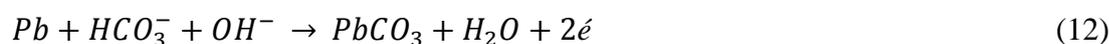


Figure 16 : Équilibres carboniques en fonction du pH à 25 °C (annexe 1).

La variation du potentiel du pic anodique en fonction du pH est présentée sur la figure 17, la courbe à une tendance d'une droite d'une pente de -0.041, il semble que les produits formés durant la dissolution active ont une relation avec le pH du bain électrolytique.

Dans un milieu de carbonate, le plomb peut réagir pour former les espèces chimiques suivantes: la cérusite (PbCO<sub>3</sub>), l'hydrocérusite (pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), la plumbonacrite (pb<sub>10</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>) et l'oxyde de plomb PbO, selon les réactions suivantes:



Avec  $E_{PbCO_3}^0 = -0.86$  V/ECS  $E_{2PbCO_3Pb(OH)_2}^0 = -0.81$  V/ECS  $E_{PbO}^0 = -0.82$  V/ECS

La prédominance des ions carbonate et bicarbonate et l'acide carbonique est lié au pH du bain électrolytique, cependant à pH supérieur à 7 la concentration de l'acide carbonique est très faible

ou négligeable. La figure 16 présente la répartition des ions carbonate et bicarbonate en fonction du pH pour une concentration totale en carbonate égale à 0.5 M. sur la figure on constate qu'à des pH entre 7 et 9 l'ion bicarbonate est dominant à des pH supérieurs à 11 l'ion carbonate est dominant à des pH entre 9 et 11 il y a coexistence entre les deux ions. D'après les équations 12 à 15 Il est probable que la cérusite est le produit de l'oxydation du plomb, quand le pH est entre 7 et 9. L'hydrocérusite et la plumbonacrite peuvent avoir lieu à des pH supérieurs à 9. L'oxyde de plomb peut avoir lieu aussi sur toute la plage du pH. Le potentiel réversible (ou avec un autre terme potentiel de passivation) des équations 12 à 15 est exprimé comme suite :

$$\text{Cérusite : } E_C - E_{PbCO_3}^0 = \frac{RT}{2.F} \log \frac{(a_{H^+})}{(a_{HCO_3^-})} \quad (16)$$

$$\text{Hydrocérusite : } E_{HC} - E_{HC}^0 = \frac{1}{3} \frac{RT}{.F} \log \frac{(a_{H^+})}{(a_{CO_3^{2-}})} \quad (17)$$

$$\text{Plumbonacrite : } E_{PL} - E_{PL}^0 = \frac{1}{10} \frac{RT}{.F} [3. \log \frac{(a_{H^+})}{(a_{CO_3^{2-}})} + \log (a_{H^+})] \quad (18)$$

$$\text{Oxyde de plomb : } E_{PbO} - E_{PbO}^0 = \frac{RT}{F} (14 + pH) \quad (19)$$

Avec  $RT/F = 0.059 \text{ V}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$

La variation du potentiel de passivation (potentiel au pic anodique) par rapport au pH,

$\log \frac{(a_{H^+})}{(a_{HCO_3^-})}$ ,  $\log \frac{(a_{H^+})}{(a_{CO_3^{2-}})}$  et  $3. \log \frac{(a_{H^+})}{(a_{CO_3^{2-}})} + \log(a_{H^+})$  est présenté sur la figure 17.

Sur la figure 17-**D**, la variation du potentiel de passivation présente une linéarité en fonction

$\log 3 \frac{(a_{H^+})}{(a_{CO_3^{2-}})} - pH$ , sur tout le domaine de pH, avec une pente de (0.059/9)

On peut dire que la variation du potentiel au pic correspond à la variation du potentiel de la plumbonacrite, donc il est probable que cette espèce est formée durant la dissolution active du plomb sur tout le domaine du pH étudié. Cependant à des pH entre 7.5 et 10.5 la variation du potentiel de passivation présente aussi une linéarité avec  $\log [ a_{H^+}/a_{HCO_3^-}]$ , de pente de (0.059/1.2), et à des pH entre 10.5 et 13.5, il présente une linéarité avec  $\log [ a_{H^+}/a_{CO_3^{2-}}]$  avec une pente de (0.059/2.5). Donc la formation de la cérusite et l'hydrocérusite seront aussi probables dans les intervalles de pH 7.5-10.5 et 10.5-13.5 respectivement. La figure 18 présente la variation du potentiel d'équilibre ( $E_{eq0}$ ) et le courant d'échange ( $I_0$ ) en fonction du pH.

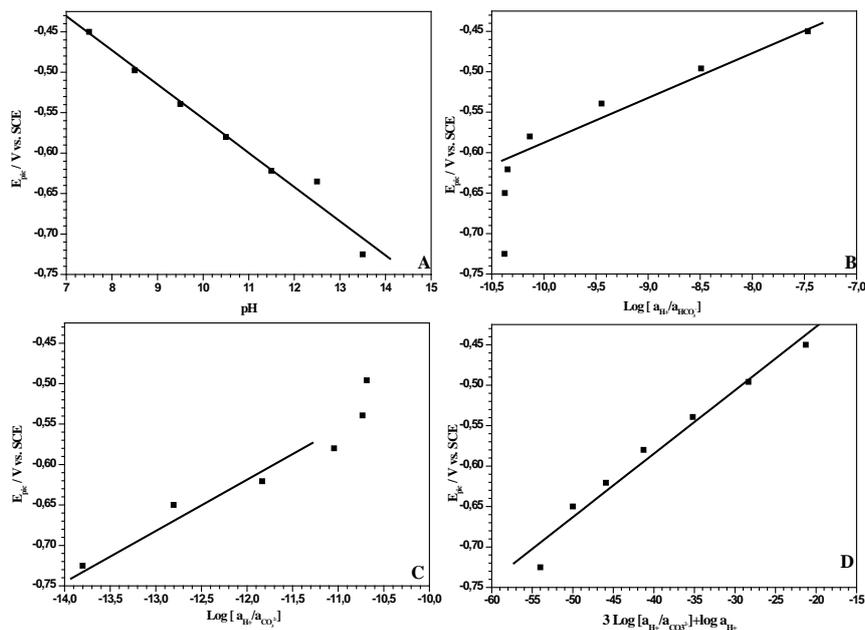


Figure 17 : Variation du potentiel du pic anodique en fonction A pH B  $\log[ a_{H^+}/a_{HCO_3^-} ]$  C  $\log[ a_{H^+}/a_{CO_3^{2-}} ]$  D  $3 \log[ a_{H^+}/a_{CO_3^{2-}} ] + \log(a_{H^+})$ .

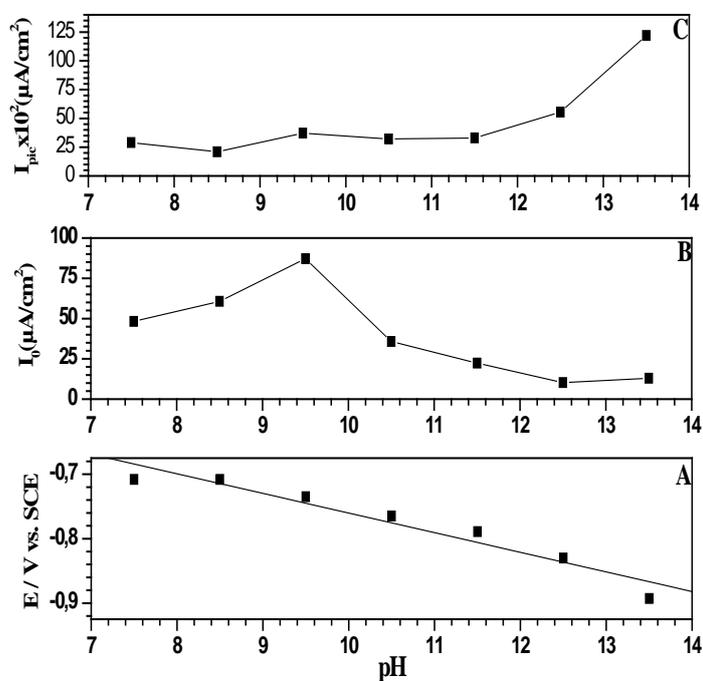
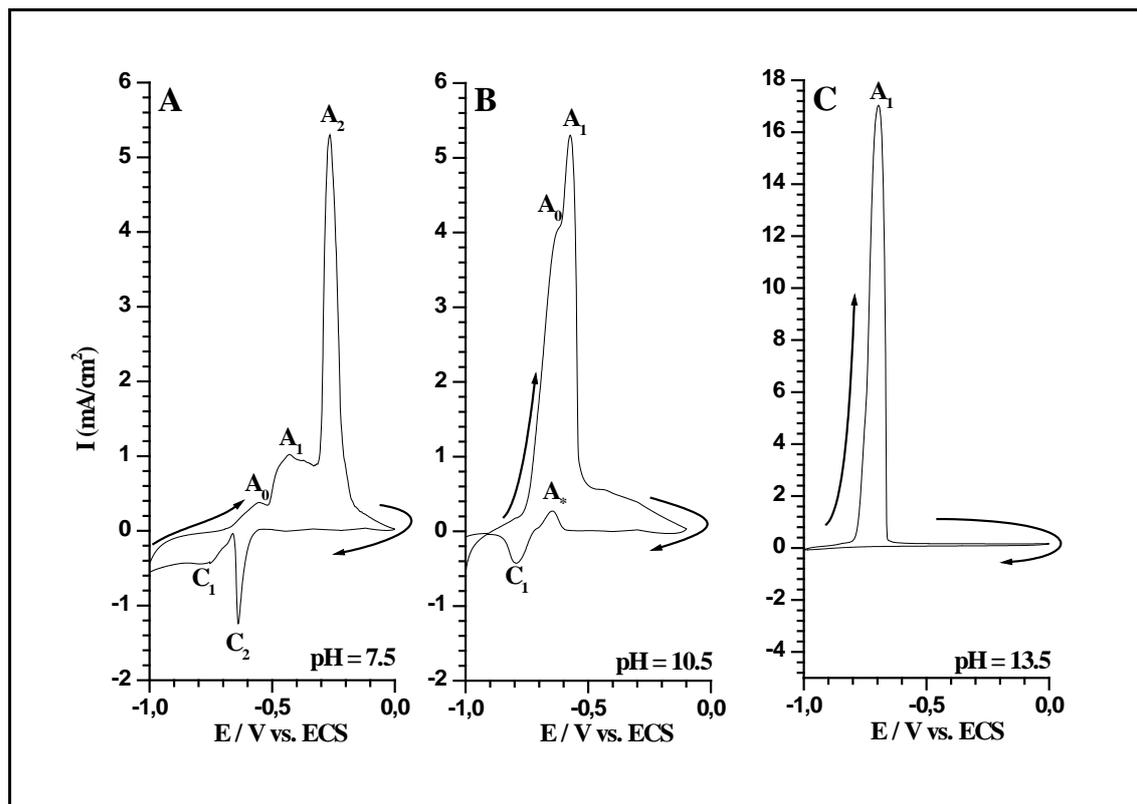


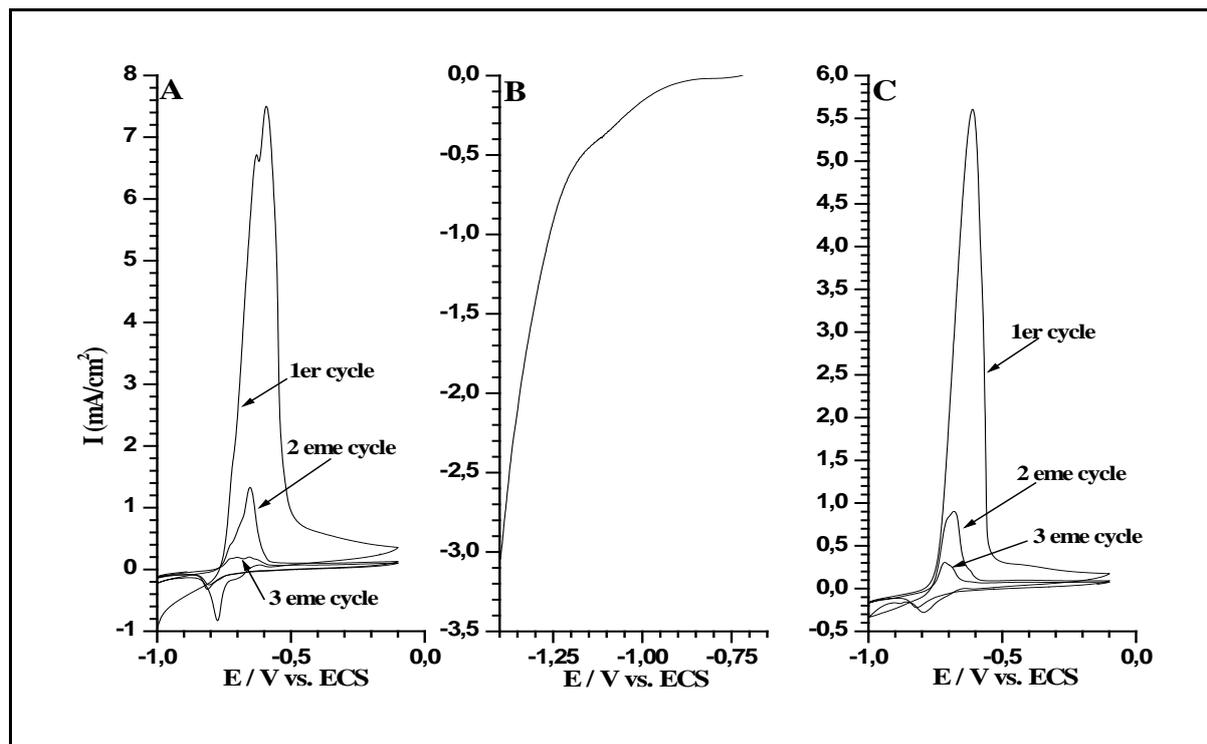
Figure 18 : A potentiel d'équilibre B courant d'échange C courant du pic anodique, d'électrode de plomb préparée en fonction du pH dans un bain électrolytique de 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figure 19** : Voltammetrie cyclique de l'électrode de Pb préparée, entre -1.00 et 0.00 V/ECS à  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Bain 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  A pH = 7.5 B pH = 10.5 C pH = 11.5.

Le potentiel d'équilibre déplace vers les valeurs négatives quand le pH augmente, le plomb se rend moins noble dans des solutions basiques de carbonates de haute alcalinité. Cependant, le courant d'échange augmente en fonction du pH jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximum à  $\text{pH} = 9.5$  puis il décroît en continu jusqu'à  $\text{pH} = 12.5$  et entre  $\text{pH} 12,5$  et  $13,5$ , il augmente légèrement. Il semble qu'à  $\text{pH} = 9.5$  la solution de carbonate de  $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$  est considérée comme la plus agressive depuis que le courant enregistré est le plus important dans la plage du pH étudiée. Le courant du pic ( $I_{\text{pic}}$ ) anodique présente un comportement similaire à celui du courant d'échange, le courant du pic atteint le maximum à  $\text{pH} = 9.5$ , puis il augmente à nouveau à des pH plus basiques.

La figure 19 présente des enregistrements de la voltammetrie cycliques dans  $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$  avec  $\text{pH} = 7.5, 10.5$  et  $13.5$  à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . À  $\text{pH} = 7.5$  trois pics anodiques  $A_0, A_1$  et  $A_3$  sont observés autour de  $-0.55, -0.42$  et  $-0.26 \text{ V/ECS}$ , respectivement. Quand le balayage de potentiel est inversé deux pics de réduction distincts  $C_1$  et  $C_2$  sont observés durant le balayage cathodique à  $-0.74$  et  $-0.63 \text{ V/ECS}$ .



**Figure 20** : Cyclage (3 cycles) de l'électrode de Pb préparée, entre -1.00 et 0.00 V/ECS à  $10 \text{ mVs}^{-1}$  **A** profil initial **C** profil après polarisation cathodique **B** polarisation cathodique à  $1 \text{ mVs}^{-1}$  entre -0.70 et -1.40 V/ECS après cyclage initial. Bain 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

L'existence de deux pics de réduction suggère que deux phases distinctes sont formées durant le balayage anodique. La symétrie et la position du pic C<sub>2</sub>, indiquent que le film a une structure adhérente et compacte [17]. La largeur du pic C<sub>1</sub> suggère que le deuxième processus est la réduction d'un film plus dispersé. De point de vue thermodynamique la formation de plumbonacrite, cérusite et l'oxyde (II) de plomb est possible à  $\text{pH} = 7.5$ . Le film formé durant l'oxydation anodique est probablement est un mélange de carbonates et oxyde (II) avec une structure de sandwich.

À  $\text{pH} = 10.5$  un seul pic anodique A<sub>1</sub> est apparu avec un épaulement A<sub>0</sub>. Il est évident que les espèces formées à A<sub>0</sub> et A<sub>1</sub> ont des structures proches. Sur le balayage cathodique inverse, le courant reste très faible, jusqu'à la formation d'un nouveau pic anodique A\* à -0.64 V/ECS, qui indique qu'un processus de réactivation a lieu. On constate que le potentiel d'apparition du pic anodique A\*, coïncide avec le potentiel de l'épaulement A<sub>0</sub>. Vers les potentiels les plus cathodiques il y a formation d'un pic cathodique C<sub>1</sub> à -0.78 V/ECS, ce pic peut être attribué à la réduction du pic A\*. À  $\text{pH} = 13.5$  un seul pic anodique est observé, et durant le balayage

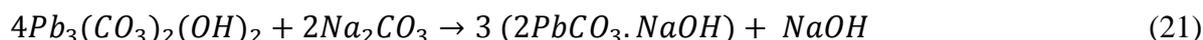
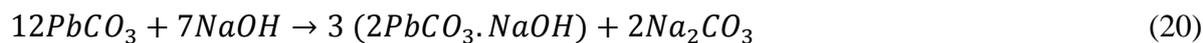
cathodique aucun pic n'est apparu. Ce constat indique que le produit formé durant le balayage anodique et peu électroactif pour réagir durant l'inversement de la polarisation en outre il peut être peu soluble.

La polarisation à 3 cycles dans le bain de 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 10 mVs<sup>-1</sup> est présentée dans la figure 20-A, le pic cathodique se réduit de taille rapidement et il disparaîtra à partir du deuxième cycle, vu la nature des produits formée dans ces conditions le processus cathodique est très lent il nécessite une surtension importante et/ou un temps de polarisation cathodique plus lent. À la fin de la polarisation cyclique l'électrode est polarisée cathodiquement en avant dans le même bain entre le potentiel à circuit ouvert et -1.40 V/ECS, avec une vitesse de 1.00 mVs<sup>-1</sup>, les résultats sont présentés dans la figure. 20-B. Un courant cathodique important est enregistré durant le balayage cathodique, à -1.40 V/ECS le courant égal à 3 mA/cm<sup>2</sup>, la valeur du courant au pic cathodique est de l'ordre de 8.10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup> (Fig. 19-A). La branche cathodique est presque proportionnelle avec le potentiel appliqué, aucun pic est observé, ce qui indique que le processus est contrôlé par transfert de charge, le film (du carbonate) formé à une résistance importante au transfert de charge. En suite l'électrode est polarisée cycliquement (3cycles) dans les mêmes conditions (Fig.20 C), l'allure des voltampérogrammes est restituée, ainsi la polarisation cathodique précédente a permis la réduction du film formé, il est remarquable que les nouveaux voltampérogrammes présentent le même comportement que celui des précédentes et la reproduction de ces derniers indique que le film du carbonate du plomb formé durant le balayage anodique est stable et adhérent et le processus de réduction est lent.

#### *b. Spectroscopie Raman*

Pour une meilleure identification des phases formées durant le processus actif, le dépôt de plomb est polarisé anodiquement durant 30 min en régime potentiostatique à (E<sub>pic</sub> + 0.1 V). Le film obtenu est étudié par spectroscopie Raman, les spectres enregistrés dans le domaine 100-1600 cm<sup>-1</sup> et 3200-3800 cm<sup>-1</sup> sont présentés dans les figures 21 et 22. Les spectres Raman obtenus pour des pH 9.5 et 11.5 sont identiques, caractérisés par des pics Raman observés à 1391, 1057, 685 et 200 cm<sup>-1</sup>. Ces pics indiquent la présence la phase, carbonate de plomb de sodium basique (2PbCO<sub>3</sub>. NaOH), ce qui est en accord avec les résultats de Brooker et ces collaborateurs [18] (1392, 1057, 681 et 202 cm<sup>-1</sup>). Le spectre Raman (Fig.21, pH = 9.5 et 11.5) présente une bande de vibrations d'élongation de -OH à 3500 cm<sup>-1</sup>. Cette bande caractérise la phase 2PbCO<sub>3</sub>.NaOH des autres carbonates de plomb [18]. En effet, l'hydrocérusite présente une bande d'élongations

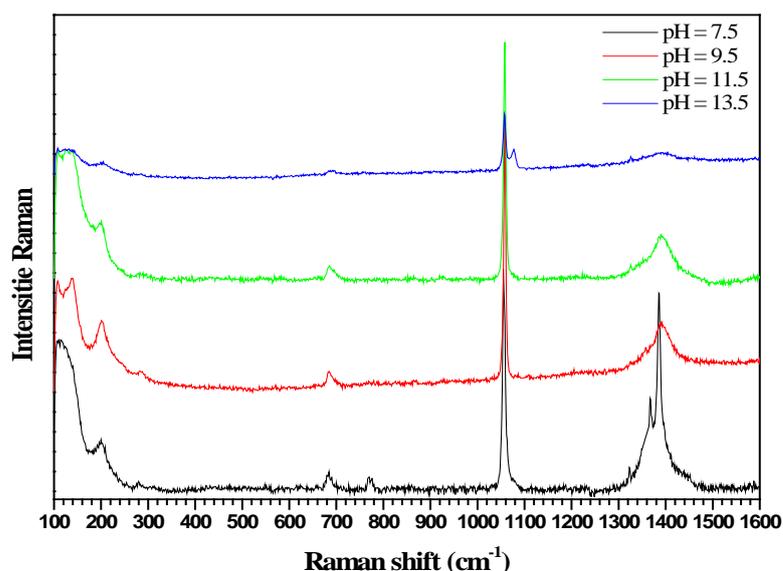
-OH à  $3533\text{ cm}^{-1}$  et la plumbonacrite présente deux bandes d'élongations de -OH à  $3541$  et  $3556\text{ cm}^{-1}$  [18]. Ces observations permettent de suggérer que l'espèce chimique formée est plus probablement  $2\text{PbCO}_3.\text{NaOH}$ . Selon la littérature, le carbonate de plomb de sodium basique est obtenu par la réaction de la cérusite et/ou l'hydrocérusite avec une solution alcaline de carbonate de sodium selon les réactions 20 et 21 [18-10].



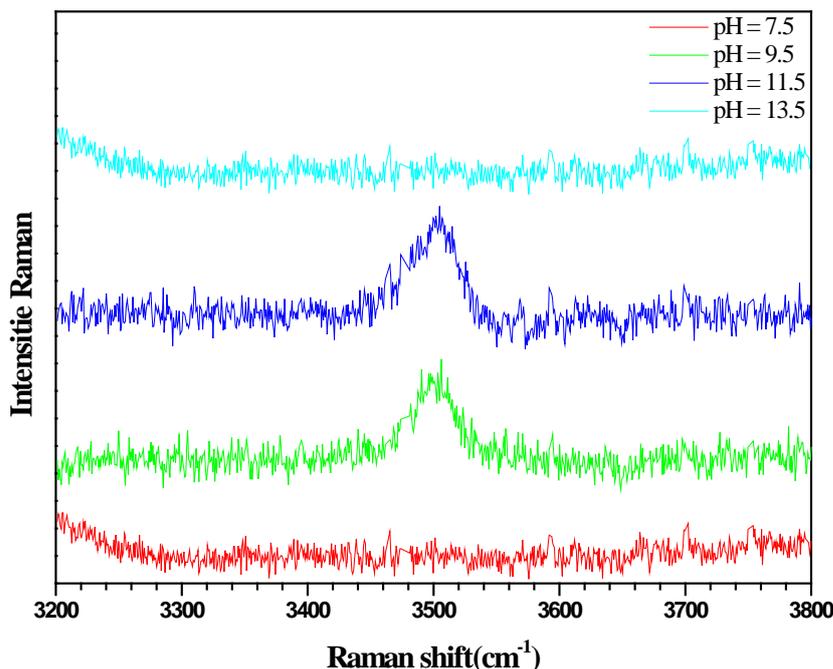
La cérusite et l'hydrocérusite sont initialement formées durant l'oxydation anodique du plomb, puis ils réagissent avec la solution pour former la phase carbonate de plomb de sodium basique.

À  $\text{pH}=7.5$  la formation de plusieurs espèces de carbonate de plomb est très probable, la bande observée à  $1364\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la cérusite [18], les bandes observées à  $1385$ ,  $1056\text{ cm}^{-1}$  et  $771\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la plumbonacrite et l'hydrocérusite respectivement.

À  $\text{pH} = 13.5$  les bandes Raman observées à  $1389$ ,  $1056$  et  $692\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués à la plumbonacrite [18]. La bande à  $1077\text{ cm}^{-1}$  est assignée au groupe  $(\text{CHCOO}^-)$  provenant de l'acide formique utilisé pour l'ajustement de  $\text{pH}$ , donc on considère cette réaction comme parasite. Plus de détail concernant l'interprétation des bandes Raman est présenté dans le chapitre V.



**Figure 21** : Spectres Raman de l'électrode de Pb préparée, polarisée à  $E_{\text{pc0}}+0.1\text{ V}$  durant 30 min dans des bains électrolytiques de  $0.5\text{ M Na}_2\text{CO}_3$  à différents  $\text{pH}$ .



**Figure 22** : Spectres Raman de l'électrode de Pb préparée, polarisée à  $E_{pco}+0.1$  V durant 30 min dans des bains électrolytiques de 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à différents pH.

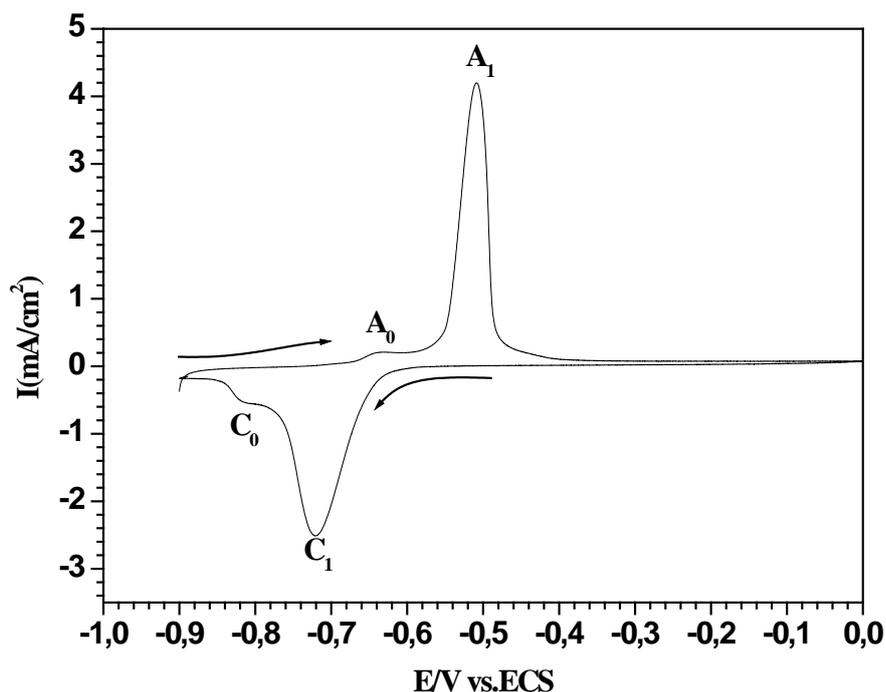
### III.3.2.2 Bain de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### a. Voltammetrie

La polarisation cyclique de l'électrode de plomb préparée est réalisée dans un bain de 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre -0.90 V et -0.10 V/ECS à 10 mVs<sup>-1</sup> (Fig. 23). Durant la polarisation anodique de -0.90 vers -0.10 V une augmentation importante de la densité de courant vers le potentiel -0.59 V/ECS indique une réaction anodique du film du plomb due à la décomposition active jusqu'à une vitesse limite au pic à -0.51V/ECS, puis le courant décroît rapidement vers 0.00 mA/cm<sup>2</sup>, suite à la formation d'une couche passive. Selon les conditions opératoires, les réactions qui peuvent avoir lieu durant le balayage anodique sont la formation de l'oxyde de plomb selon l'équation 15 et la formation du sulfate de plomb.



Avec :  $E_{PbSO_4}^0 = -0.82$  V/ECS



**Figure 23 :** Voltampérogramme cyclique entre -0.9 et -0.1 V/ECS du dépôt de Pb sur substrat en inox à 5mV/s, bain 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La faible solubilité du sulfate de plomb (0.04 g/litre) rend la couche formée dans ce bain (0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) très stable, ce qui est traduit par un pic anodique très retissé et un courant de passivation très faible, l'épaulement A<sub>0</sub> avant le pic anodique (à -0.64 V/ECS) peut être attribué à la formation d'oxyde (II) de plomb. Au balayage retour de 0.00 V à -1.00 V/ECS, un courant cathodique apparaît à partir de -0.58V/ECS, qui est attribué à la réaction cathodique de la réduction de la couche passive formée. La réaction de réduction atteint sa vitesse maximale au pic cathodique à -0.73V/ECS, en suite le courant baisse en raison de l'épuisement de la masse électroactive. Au-delà du pic C<sub>1</sub> il a formation d'un épaulement C<sub>0</sub> vers -0.81 V/ECS, il est probablement lié à la réduction d'oxyde (II) de plomb.

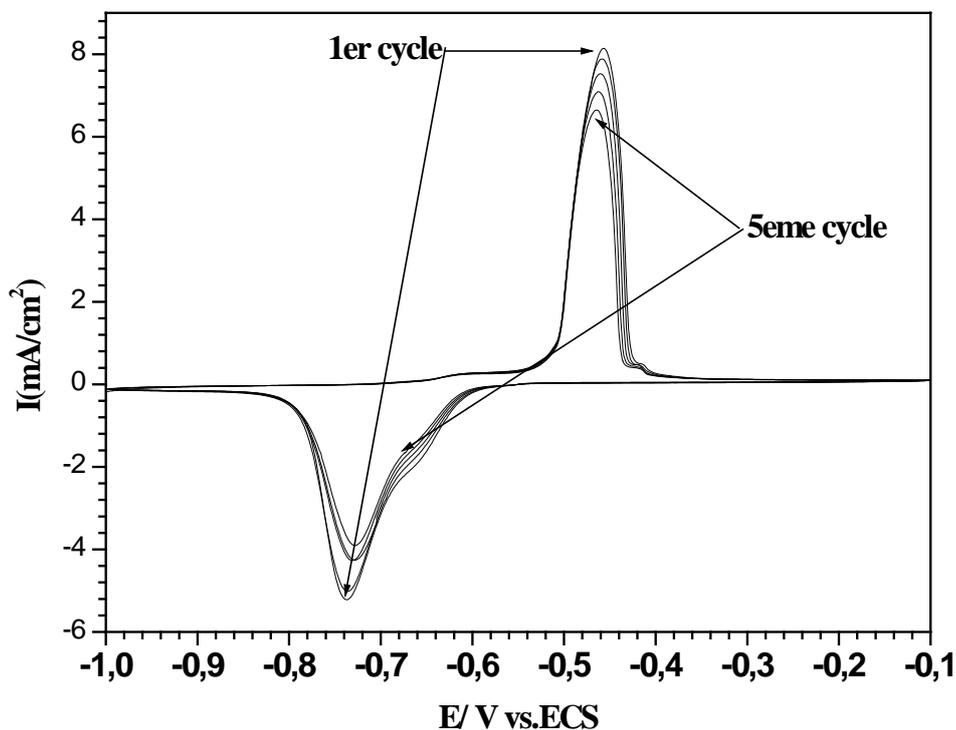
L'allure de la courbe montre que la séparation entre le pic anodique et cathodique est supérieure à 0.0295V ( $\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.28$  V), le rapport  $(\frac{I_{p,a}}{I_{p,c}}) = 1.35$  est supérieur à l'unité cela indique que le système est irréversible. Malgré l'irréversibilité du système électrochimique, le film du plomb oxydé durant le balayage anodique est presque totalement réduit à la fin du scan

cathodique, ceci est remarquable, en analysant les charges mises en jeu pendant le scan anodique et cathodique illustré sur le tableau 2.

**Tableau 2 :** Charge consommée durant la polarisation cyclique présentée sur la figure 23.

$Q_a(\text{C}/\text{cm}^2)$	$Q_c(\text{C}/\text{cm}^2)$	$Q_c / Q_a(\%)$
0.081	0.077	95%

L'effet du cyclage sur quelques propriétés électrochimiques du dépôt de plomb ainsi sa stabilité est étudiée, la figure 24 présente le résultat. Durant le cyclage la séparation entre les pics anodiques et cathodiques est légèrement réduite en fonction de la progression du cyclage, après 5 cycles le pic anodique est déplacé de -0.4 vers -0.46 V/ECS et le pic cathodique est déplacé de -0.74 V vers -0.72 V/ECS. Le rapport entre l'intensité des deux pics anodique et cathodique augmente avec le nombre de cycle (tableau 2), ce qui indique que la vitesse de réduction est plus lente que celle de l'oxydation ou un peeling du dépôt a lieu.



**Figure 24 :** Cyclage du dépôt de Pb sur substrat en inox à 10 mV/s, 5 cycles, bain 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tableau 3** : Variation de quelques paramètres cinétiques du dépôt de plomb en fonction de cyclage dans un bain 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

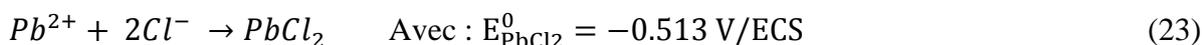
Cycle	E <sub>corr</sub> V/ECS	I <sub>0</sub> μA/cm <sup>2</sup>	E <sub>eq</sub> V/ECS	E <sub>p,a</sub> V/ECS	E <sub>p,c</sub> V/ECS	(E <sub>a</sub> -E <sub>c</sub> ) V/ECS	I <sub>p,a</sub> mA/cm <sup>2</sup>	I <sub>p,c</sub> mA/cm <sup>2</sup>	(I <sub>a</sub> /I <sub>c</sub> ) <sub>p</sub>
1	-0.73	30	-0.55	0,45	-0,74	0,28	8,13	5,22	1,55
2	-0.72	12	-0.55	0,45	-0,73	0,27	7,88	5,01	1,57
3	-0.72	12	-0.55	0,46	-0,73	0,27	7,52	4,60	1,63
4	-0.72	12	-0.55	0,46	-0,73	0,26	7,08	4,20	1,66
5	-0.71	12	-0.55	0,46	-0,72	0,26	6,64	3,90	1,70

### III.3.2.3 Bain de NaCl

#### a. Voltammetrie

La dissolution anodique du plomb dans un bain électrolytique 0.5 M NaCl est caractérisée par un large pic anodique à -0.21V/ECS, précédé par un épaulement entre -0.75 et- 0.57 V/ECS (Fig.25-A). La morphologie du pic indique qu'une vive dissolution anodique de la couche du plomb. Durant le reversement de polarisation aucun pic de réduction n'a lieu, vu la largeur du pic il est probable que la couche du plomb est entièrement transformée et dissoute dans la solution. A 1M NaCl le voltampérogramme change d'allure (Fig.25-B), le courant anodique commence a augmenté qu'à partir de -0.63 V/ECS et le pic anodique est enregistré à -0.48 V/ECS durant le balayage retour un pic cathodique a lieu vers -0.64 V/ECS.

En présence d'ion chlorure le plomb peut réagir pour former le sel PbCl<sub>2</sub>



La solubilité de PbCl<sub>2</sub> est 9.90 g / l à 293°K [21], sa formation dépend de la concentration en ion chlorure, plus la solution est diluée plus la solubilité du PbCl<sub>2</sub> sera importante. Durant la dissolution anodique le chlorure de plomb se dépose dans l'interface métal solution et le degré de la dissolution du métal dépend de la solubilité du sel formé, il est probable qu'à 0.5 M NaCl la dissolution est plus importante que dans la solution 1 M NaCl. Que soit dans le bain de 0.5M ou 1M le système électrochimique montre un comportement irréversible, les branches anodiques et cathodiques sont plus étendues la cinétique d'oxydoréduction du dépôt de plomb sur l'inox est contrôlé par transfert de charge. La figure 26 présente le voltampérogramme de l'électrode de travail dans 1M NaCl, avec 5 cycles, il est constaté que le potentiel de réduction conserve sa

valeur (-0.57 V/ECS) durant le cyclage. Cependant, le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs les plus cathodiques durant le cyclage de -0.63 à -0.66 V/ECS, ce qui est dû au détachement du dépôt de la surface de l'électrode durant la polarisation anodique suite à la dissolution de la couche du chlorure de plomb. De même que pour le bain de sulfate de sodium les pics anodiques et cathodiques changent de position et d'intensité en fonction du nombre de cycles. Les différents paramètres cinétiques de la figure 26 sont illustrés dans le tableau 4.

**Tableau 4 :** Variation de quelques paramètres cinétiques du dépôt de plomb en fonction de cyclage dans un bain 1M NaCl

Cycle	$E_{\text{corr}}$ V/ECS	$E_{\text{eq}}$ V/ECS	$E_{\text{p,a}}$ V/ECS	$E_{\text{p,c}}$ V/ECS	$(E_{\text{a}}-E_{\text{c}})$ V/ECS	$I_{\text{p,a}}$ mA/cm	$I_{\text{p,c}}$ mA/cm	$(I_{\text{a}}/I_{\text{c}})_{\text{p}}$
1	-0.63	-0,57	0,48	-0,64	0,16	2,00	0,73	2,74
2	-0.64	-0,57	0,48	-0,64	0,16	1,80	0,65	2,77
3	-0.65	-0,57	0,49	-0,64	0,15	1,70	0,57	2,98
4	-0.65	-0,57	0,49	-0,64	0,14	1,40	0,49	2,86
5	-0.66	-0,57	0,50	-0,63	0,13	1,30	0,39	3,33

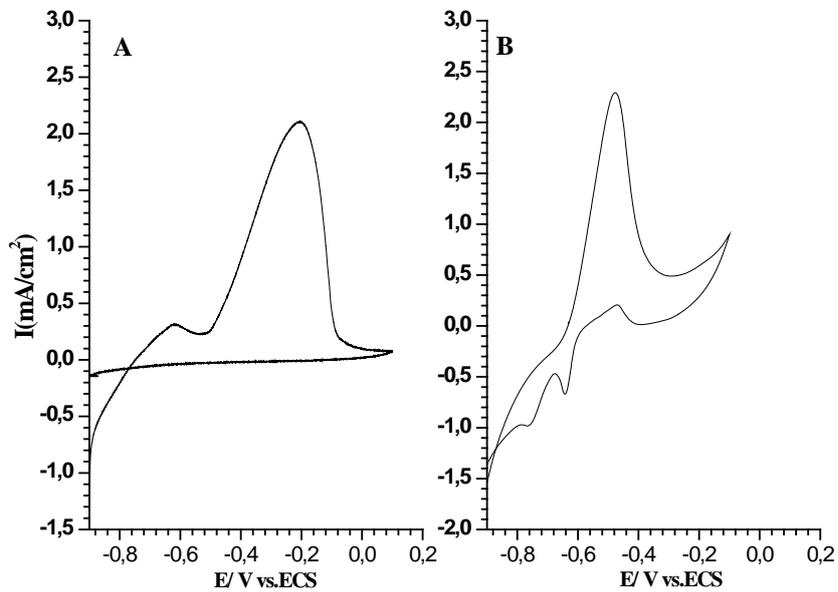
### III.3.3 Conclusion

L'électrodéposition du plomb sur l'acier inoxydable à partir des solutions électrolytiques de KOH aura lieu à  $-0.95 \pm 0.02\text{V/ECS}$ , le processus de l'électrodéposition est accéléré par la diminution du rapport  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]/[\text{KOH}]$ . L'étude voltampérométrique à différentes vitesses de balayage, indique que le système électrochimique étudié est irréversible. Les valeurs du coefficient de transfert et le courant d'échange sont  $0.685$  et  $4.04 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  respectivement.

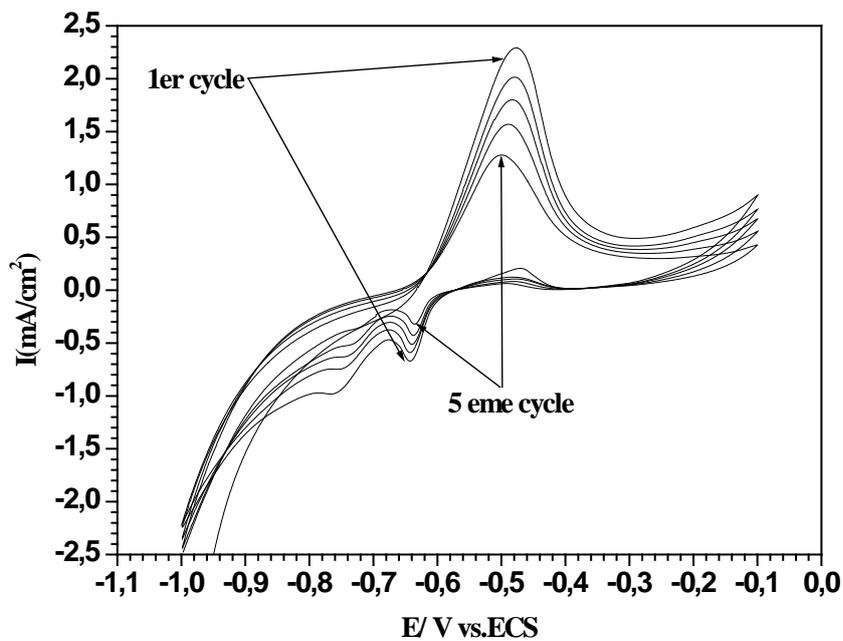
L'étude chronoampérométrique suggère que l'électro cristallisation du plomb suit une croissance en 3D et le mécanisme de la nucléation est influencé par la surtension, la nucléation sera progressive quand la tension appliquée est supérieure à  $-1.06\text{V/ECS}$ . Le coefficient de diffusion moyen calculé est  $4.14 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  la morphologie du dépôt du plomb sur l'acier inoxydable obtenu à  $-1.06\text{V/ECS}$  montre une couche uniforme et adhérente.

La nature des phases formées durant l'oxydation du plomb dans le bain électrolytique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dépend du pH. On a conclu que la formation de la plumbonacrite est probable sur tout l'intervalle du pH étudié et elle prédomine au pH très alcalin. A pH inférieur à 10.5 la cérusite prédomine alors qu'à des pH intermédiaires, l'hydrocerusite prédomine. Le film formé durant la polarisation anodique dans le bain de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  présente une adhérence et une bonne stabilité, par

contre dans le bain de  $\text{NaCl}$ , le plomb se dissout plus facilement surtout dans les solutions les moins concentrées.



**Figure 25 :** Voltampérogramme cyclique entre -0.9 et -0.1 V/ECS du dépôt de Pb sur substrat en inox à  $10\text{mVs}^{-1}$  bain  $\text{NaCl}$  **A** 0.5 M **B** 1 M.



**Figure 26 :** Cyclage du dépôt de Pb sur substrat en inox à  $10\text{mVs}^{-1}$ , 5 cycles, bain  $\text{NaCl}$  1 M.

## Références

- [1]. A. Philip Schweitzer (2007) Fundamental of metallic corrosion; atmospheric and media corrosion of metals: Corrosion engineering handbook second Ed, CRC press, New York, pp 651- 654
- [2]. L. Selwyn (2004), Metals and corrosion a Handbook for the conservation professional, ICC, Canada, pp 115 – 123
- [3]. D.W. Shoesmith, M.G. Bailey and P. Taylor (1988) Anodic Oxidation of Lead in Aqueous Carbonate Solutions: Film Formation and Dissolution in The pH Range 9 to 14. Can J Chem 66 : 2941- 2946
- [4]. R.O. Cassibba, S. Fernandez (1989)Lead Corrosion Behaviour in Simulated media of Underground Repository, J Nucl Mater 161: 93-101
- [5]. M. Schlesinger, M. Paunovic (2010) Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey
- [6]. M. Sheila, Wong, M.L. Abrantes (2005) Lead electrodeposition from very alkaline media. Electrochimica Acta 51: 619–626
- [7]. I.A. Carlos, T.T. Matsuo, J.L.P. Siqueira , M.R.H. de Almeida (2004) Voltammetric and morphological study of lead electrodeposition on copper substrate for application of a lead–acid batteries, J Power Sources 132: 261–265
- [8]. G. Yingying , Z. Qiong-hua , Y. Tian-zu , L. Wei , Z. Du-chao (2011) Lead electrodeposition from alkaline solution containing xylitol, Trans Nonferrous Met Soc china 21: 1407-1413
- [9]. C. Chambers (1975) Modern inorganic chemistry, Butterworth & Co (Publishers) Ltd, England, pp 170
- [10]. J. Wang (2000) Analytical electrochemistry.2<sup>ed</sup> Edition. John Wiley & Sons, New York
- [11]. J. Allen Bard, R. Larry Faulkner (2001) Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, second Ed, John Wiley & Sons, INC publication,USA, pp 226-243
- [12]. M. Paunovic, M. Schlesinger (2006) Fundamentals of Electrochemical Deposition, Second Edition, John Wiley & Sons, INC publication, pp 77-113
- [13]. B. Scharifker, G. Hills (1983) Electrochim. Acta, 27(7): 879-889

- [14]. L. Zhou, Y. Dai, H. Zhang, Y. Jia, J. Zhang and C. Li (2012) Nucleation and growth of bismuth electrodeposition from alkaline electrolyte, *Bull. Korean Chem Soc* 33 (5): 1541-1546
- [15]. Yanson, I.Yuriy (2012) An electrochemical STM study: How additives affect Cu electrodeposition, Leiden university
- [16]. E. Ro cca, F. Mirambet, J. Steinmetz (2004) *J Mater Sci* 39: 2767-2774
- [17]. D.W. Shoesmith, M.G. Bailey (1988) Anodic oxidation of lead in aqueous carbonate solutions. I. Film formation and dissolution at pH = 12, *Can J Chem* 66: 2652 -2657
- [18]. H. Brooker Murray, S.Sunder, T.Peter and J.L.Vincen (1983) Infrared and Raman Spectra and X-Ray Diffraction Studies of Solid Lead Carbonates, *Can J Chem* 61(3) 494 –502
- [19]. R.K.K. Mbaya, K. Premlall and K. Lonji (2012) Leaching of Spent Batteries Powder with Sodium Carbonate and Carbon Dioxide, *International Conference on Chemical Processes and Environmental issues*: 174-17
- [20]. D.R. Baghurst, J. Barrett, E.E. Coleyshaw, W.P. Griffith and D.M.P. Mingos (1996) Microwave Techniques for The Synthesis Deuteration of Minerals, With Particular to Scorodite, FeAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, *Mineral Mag* 60 (402): 821-828
- [21]. J. Kotz, P. Treichel, J. Townsend (2009) *Chemistry and Chemical Reactivity*, Vol 2, 7<sup>th</sup> Edition, Thomson Brooks/Cole, Canada, pp 837

## **Chapitre IV**

**Comportement électrochimique de la cérusite l'hydrocérusite, la litharge, le massicot et la platternite dans un l'électrolyte de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 M**

## **Résumé**

La Cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), l'hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) et les oxydes de plomb sont parmi les produits de corrosion les plus observés sur les artefacts corrodés à base de plomb. La restauration électrochimique de ces objets doit réduire les produits de corrosion en métal. La connaissance du comportement électrochimique des oxydes et des carbonates de plomb dans les bains électrolytiques de réduction, tel que le bain électrolytique du carbonate de sodium est nécessaire. Dans ce chapitre le comportement électrochimique de la cérusite, l'hydrocérusite et quelques oxydes de plomb ( $\alpha$ -PbO,  $\beta$ -PbO et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>) synthétisés dans une solution de carbonate de sodium à l'aide d'électrodes en graphite imprégné de paraffine (en anglais PIGE, Paraffin Impregnated Graphite Rod Electrodes) est étudié. Un nouveau protocole de synthèse du massicot ( $\beta$ -PbO) à partir de la cérusite et de l'hydroxyde de potassium concentré est présenté. Les transformations chimiques dues aux réactions électrochimiques sont étudiées par spectroscopie Raman et Diffraction des Rayons X. Le changement morphologique est inspecté par microscope optique. Les principales réactions cathodiques et anodiques des carbonates et oxydes de plomb (II) sont la réduction en plomb métallique et l'oxydation en oxyde de plomb (IV), respectivement. Il est constaté que la cérusite est plus active électrochimiquement que l'hydrocérusite. Les oxydes(II) de plomb  $\alpha$ -PbO et  $\beta$ -PbO présentent des comportements électrochimiques similaires. Les réactions cathodiques de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> sont essentiellement la réduction en oxyde de plomb(II) et en plomb élémentaire.

## **IV.1 Introduction**

Dans nos jours de nombreux objets antiques en plomb sont conservés dans les musées et la plupart d'entre eux sont si gravement corrodés qu'ils sont devenus extrêmement fragiles. En fonction des caractéristiques du site archéologique dans lequel les artefacts de plomb ont été trouvés et de l'environnement où ils sont exposés ou stockés, les objets de plomb se transforment par corrosion en composés de carbonates tels que la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), l'hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) et en oxydes de plomb (PbO, PbO<sub>2</sub>). Ces produits de corrosion ont été identifiés sur plusieurs objets archéologiques datant de l'âge du fer [1-8], et de nombreuses méthodes d'analyse sont utilisées pour identifier la composition chimique de ces objets [3, 5, 9].

Selon le diagramme de Pourbaix [10], le plomb est stable dans des solutions neutres ou alcalines exemptes d'agents oxydants. La plupart des objets de plomb enterrés forment des carbonates et oxydes de plomb, en raison de la présence d'ions carbonate dans le sol. Le but des traitements électrochimiques des objets gravement corrodés est de transformer les produits de corrosion en masse métallique. Or peu d'études à cet égard sont réalisées pour déterminer les conditions de réduction des produits de corrosion de plomb dans des bains électrolytiques neutres et/ou basiques [3, 12-13].

L'étude du comportement électrochimique des particules solides en poudres telles que les oxydes métalliques et les minéraux est souvent réalisée à l'aide d'électrodes de carbone à pâte (CPE : Carbone Paste Electrode) [14-16] ou l'électrode en graphite imprégnée de paraffine (PIGE) [16]. La configuration du CPE consiste de mélanger l'échantillon en poudre avec un agent conducteur inerte (poudre de graphite) et un liant organique, tel que le Nujol ou l'huile de silicone. Ces derniers peuvent engendrer des problèmes tels que la détérioration des poudres solides et la réduction de performance d'électrode en raison de la viscosité du liant [17]. Pour le PIGE les particules en poudres sont immobilisées sur une tige de graphite imprégné de paraffine.

La littérature offre quelques études concernant le comportement électrochimique des oxydes de plomb [16, 18]. Zakharchuk et al [18] ont étudié la réduction électrochimique des microparticules d'oxydes de plomb, ils indiquent que la réduction de la litharge ( $\alpha$ -PbO) est effectuée avec un processus topotactic. Centeno et al [16] ont étudié la voltammetrie des oxydes de plomb (PbO,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ) à l'aide d'une électrode en pâte de graphite avec un liant électrolytique (NaOH 0,1 M) ils ont discuté le mécanisme de certaines réactions. Les réactions cathodiques de  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  dans des électrolytes alcalins sont étudiées par Chartier et Poisson [19]. Les auteurs suggèrent que le mécanisme de réduction diffère pour les deux polymorphes. Pour  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , ils suggèrent que le mécanisme de la réaction cathodique se produit à travers deux étapes, une réaction de dissolution suivie par une réaction de réduction en phase solide. Pour  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , ils ont suggéré que le processus de réduction se produit exclusivement dans la phase solide. Cependant, selon notre recherche aucune étude n'est consacrée pour étudier le comportement électrochimique des carbonates de plomb dans des milieux neutre ou basique. Dans ce chapitre on présente une étude qui permet de fournir quelques données sur le comportement électrochimique de certains oxydes et carbonates de plomb dans un bain électrolytique de carbonate de sodium.

## IV.2 Expérimentales

### IV.2.1 Synthèse

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée et des produits chimiques de qualité analytiques. L'hydrocérusite, la cérusite et la platternite ( $\beta\text{-PbO}_2$ ) ont été préparées selon la littérature [20-23]. La cérusite est préparée en ajoutant à la solution d'hydrogénocarbonate de sodium une solution froide de nitrate de plomb (II) dilué. L'hydrocérusite est synthétisée par la réaction entre une solution de nitrate de plomb (II) avec une solution de bicarbonate de sodium à  $\text{pH} = 11,45$ . La platternite est préparée par l'action de l'hypochlorite de sodium sur l'hydroxyde de plomb. L'hydroxyde de plomb qui est initialement obtenu par la réaction de la soude caustique avec une solution de nitrate de plomb(II).

#### *a. Synthèse de la litharge ( $\alpha\text{-PbO}$ )*

La litharge est préparée selon le protocole suivant : 11,22 g (0,2 mole) d'hydroxyde de potassium (KOH) est mélangée avec 3,31 g (0,01 mole) de nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) dans un bécher à glass, contenant 20 ml d'eau, le tout est vigoureusement agité. Initialement, la solution présente un aspect trouble avec une couleur pâle de pêche au fur et à mesure la couleur devient rouge. L'agitation est continue durant 15 minutes, ensuite on laisse la solution se décanter. Le produit décanté est filtré et soigneusement lavé sur un papier-filtre. À la fin le produit obtenu est séché durant 12 heures dans un four de séchage à  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *b. Synthèse de Massicot ( $\beta\text{-PbO}$ )*

La phase  $\beta\text{-PbO}$  est préparée par la réaction de la cérusite avec une solution de KOH (5 M). 3,67 g (0,01 mol) de cérusite (synthétisée) est mélangée avec 25 ml d'eau distillée. À l'aide d'une burette graduée, la solution de KOH est ajoutée graduellement au mélange eau-cérusite avec une agitation vigoureuse. Le  $\text{pH}$  de la suspension est contrôlé avec un  $\text{pH}$ -mètre. À  $\text{pH}$  proche de 13,5, la couleur de la suspension commence de changer, du blanc vers le jaune. À ce point quelques gouttelettes d'hydroxyde de potassium (2 ou 3 ml) sont ajoutées à la solution jusqu'à ce qu'aucun changement de couleur ne soit observé. L'agitation est poursuivie pendant 15 minutes. Finalement, le produit précipité est filtré et lavé, puis séché durant 12 heures dans une étuve à  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

## **IV.2.2 Mesures électrochimiques**

Le dispositif électrochimique est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 50 ml, possède une double paroi qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à  $25,0\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ , qui correspond aux conditions standards. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS). La reproductibilité des valeurs de potentiel est obtenue par une vérification régulière du potentiel d'équilibre de l'électrode de référence. L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est classiquement constituée d'une grille de platine de surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail afin d'éviter que la réaction qui a lieu à la contre-électrode soit l'étape limitante des processus électrochimiques. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat/galvanostat Solartron (Solartron SI 1287), piloté par le logiciel Corrwar. Les mesures sont effectuées avec deux types d'électrodes de travail, à savoir, une électrode en tige de graphite imprégnée de paraffine (PIGE), et une électrode en platine rectangulaire ( $0,25\text{ cm}^2$ ). La voltammetrie cyclique des poudres étudiées est réalisée en utilisant le PIGE. Les mesures potentiostatiques sont réalisées en utilisant l'électrode de platine modifiée. Le bain électrolytique est une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5M)

### **IV.2.2.1 Préparation des électrodes**

#### *a. Préparation du PIGE*

1 à 5 mg en poudre solide du composé à étudier, est placé sur une tuile de porcelaine vitrée propre. La surface circulaire inférieure de PIGE est frottée doucement sur la surface de la tuile pour transférer l'échantillon sur la surface de l'électrode. Les PIGE sont préparées selon la littérature [24] en imprégnant une tige de graphite (5 mm de diamètre) avec de la paraffine fondue (point de fusion:  $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ ) dans un bain d'eau chaude fermée sous vide.

#### *b. Préparation de l'électrode de platine modifiée*

Avant chaque mesure l'électrode de platine est mécaniquement polie avec du papier abrasif à base de SiC série 800, 1000 et 2000, ensuite rincée avec de l'eau distillée. L'électrode est polarisée en régime galvanostatique à  $0,05\text{ mA/cm}^2$  pendant 10 minutes, afin d'éliminer les oxydes résiduels formés sur la surface de l'électrode. Une pâte légère du composé à étudier obtenue par le mélange du composé en poudre avec de l'eau distillée. La pâte préparée est étalée

sur la surface de l'électrode de Pt de telle sorte que la totalité de la surface de l'électrode soit complètement recouverte.

### **IV.2.3 Caractérisations des poudres**

Tous les produits préparés sont identifiés par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie Raman. L'appareillage et le mode opératoire sont les mêmes que celles d'écrit dans le chapitre III.

#### **IV.2.3.1 Préparation des échantillons pour analyse après traitement électrochimique**

Les échantillons désignés pour analyses spectroscopiques après traitements électrochimiques sont préparés selon la procédure suivante : une cavité de diamètre et de profondeur de 0,5 cm est creusée dans une tige en graphite de 1 cm de diamètre, ensuite la cavité est remplie avec un mélange de poudres composé de 75% (% en poids) de composé de plomb et de 25% de graphite (les tailles des particules sont -325 mesh). La poudre est compactée avec une spatule en acier inoxydable, de sorte qu'elle reste bien adhérer dans la cavité. L'ensemble est placé dans la cellule électrochimique comme électrode de travail. La tige de graphite est reliée avec un fil de platine pour assurer la connexion électrique. La tige de graphite est placée dans la cellule électrochimique de telle sorte que le côté portant la cavité est dirigé vers le haut et que la solution électrolytique flotte sur cette surface. Après le traitement électrochimique, la cavité est vidée, le produit extrait est rincé à l'eau distillée et séché dans un four à 60 °C, pendant 12 heures.

### **IV.2.4 Micrographie**

La micrographie de la surface de l'électrode de platine modifiée est obtenue à l'aide d'un microscope optique modèle OPTIKA SZC 383 couplé avec une caméra DSC.

## **IV.3 Résultats et discussions**

### **IV.3.1 Analyse des produits de synthèse**

#### *a. Spectroscopie Raman*

Les spectres Raman dans l'intervalle de 100 à 1600  $\text{cm}^{-1}$  de la cérusite, l'hydrocérusite et les oxydes de plomb ( $\alpha$ -PbO,  $\beta$ -PbO et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>) dans l'intervalle de 100 à 600  $\text{cm}^{-1}$  sont présentés dans la figure 1 et la figure 2. Les valeurs du nombre d'ondes associé aux bandes Raman de la figure. 1 et 2, sont illustrées dans le tableau 1 et comparées par rapport d'autres études précédentes. Les spectres Raman de la cérusite et l'hydrocérusite synthétisée sont semblables à celles observées par Brooker et al [18]. L'attribution des bandes résultant des modes de vibrations fondamentales de l'ion carbonate, le mode réseau et le mode de vibration élongation de PbO sont bien établis [20, 25, 26] les bandes Raman d'oxydes de plomb synthétisés (II) sont observées respectivement à 145, 338  $\text{cm}^{-1}$  et 144, 283  $\text{cm}^{-1}$  pour la litharge et le massicot. Bell et al [27] considèrent que les bandes Raman caractéristique, de la litharge sont observées à 336, 285 et 145  $\text{cm}^{-1}$  et celles de massicot à 385, 289 et 143  $\text{cm}^{-1}$ . Le dioxyde de plomb (IV) est facilement réduit en oxyde de plomb de faible degré d'oxydation, par irradiation laser [28], par conséquent le spectre Raman de la platternite (Fig. 2) est particulièrement difficile à obtenir.

#### *b. Diffraction des Rayons X*

Les carbonates et les oxydes de plomb synthétisés sont caractérisés par DRX, les diagrammes DRX sont présentés dans les figures 3 et 4. D'après les fichés PCPDFWIN version 1.3 les pics aux positions  $d_{hkl} = 2.62, 3.26, 3.58$  ° A et  $d_{hkl} = 3.60, 3.50, 2.06$  ° A (Fig. 3) sont attribués à l'hydrocérusite et à la cérusite respectivement (PDF # 13-0.131 et PDF # 41- 1734). Les oxydes de plomb (II), litharge et massicot sont identifiés par les pics observés à  $d_{hkl} = 3.11, 2.80, 1.87$  ° A (PDF # 05-0561) et  $d_{hkl} = 3.06, 2.94, 2.73$  ° A (PDF # 05-0570) (Fig. 4). Les lignes observées à  $d_{hk} = 3.19, 2.79, 1.85$  ° A (Fig. 4) sont attribués à la platternite (PDF # 41-4192).

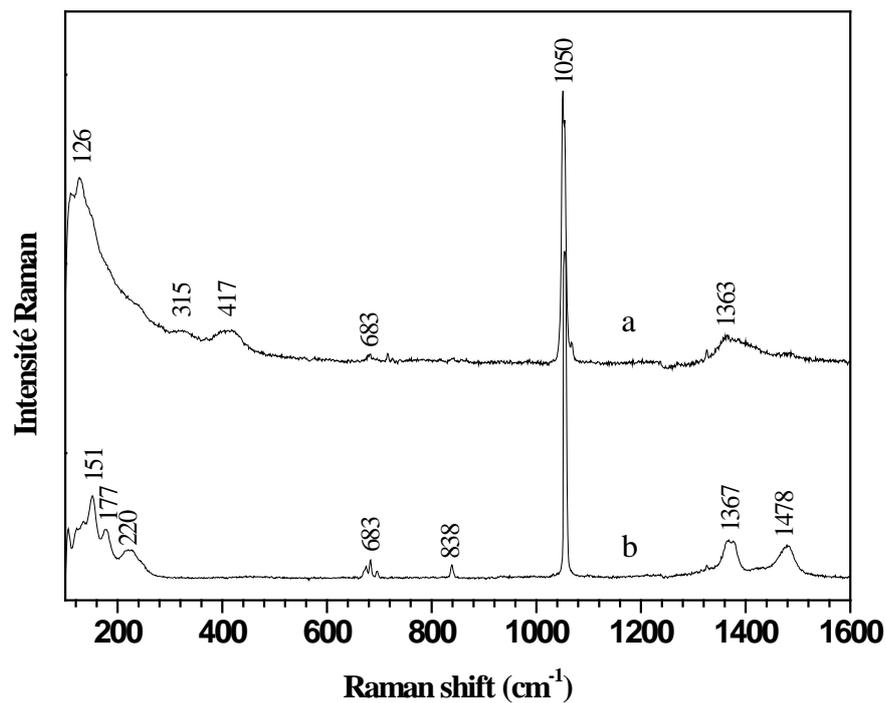


Figure 1 : Spectres Raman des carbonates de plomb synthétisés **a** hydrocérusite **b** cérusite.

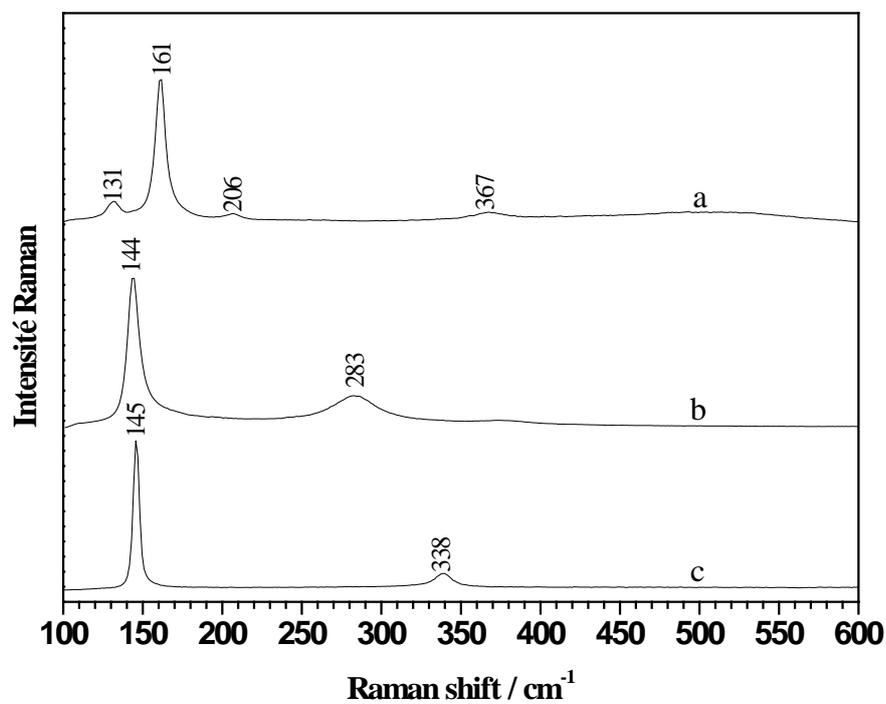
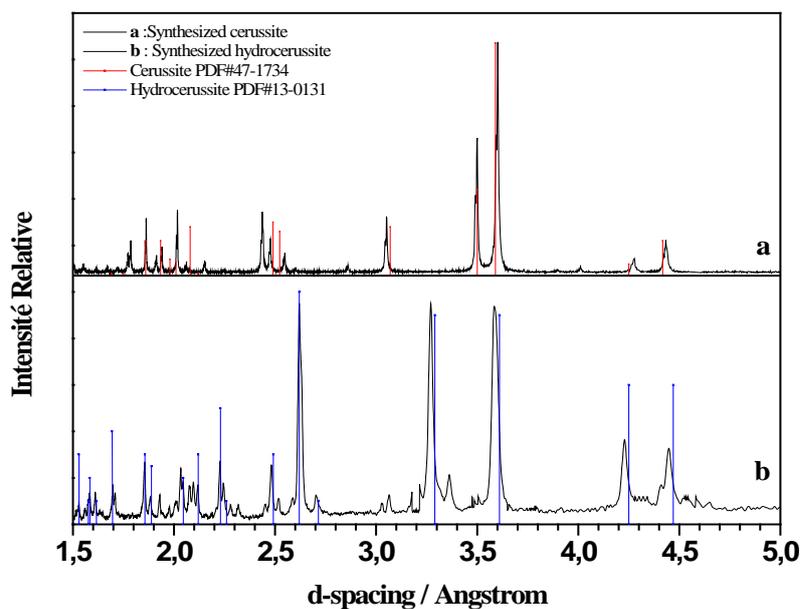
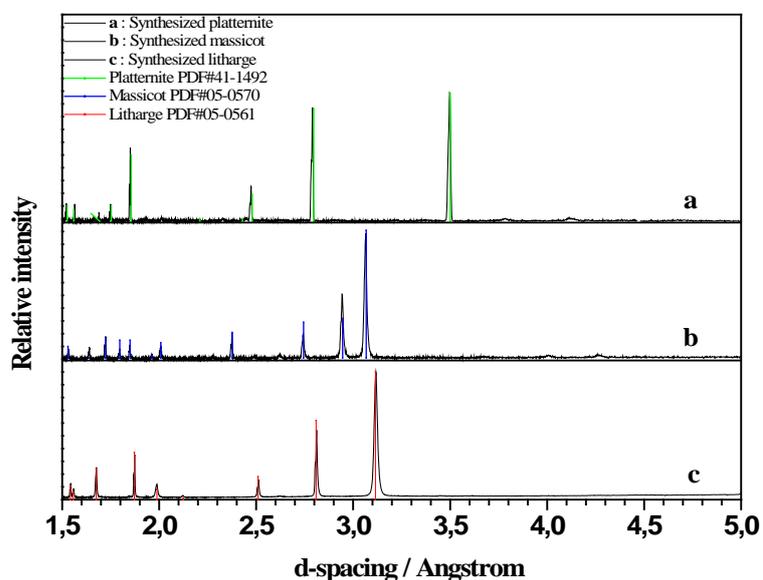


Figure 2 : Spectres Raman des oxydes de plomb synthétisés **a** platternite **b** massicot **c** litharge.



**Figure 3 :** Spectres DRX des carbonates de plomb synthétisés **a** cérusite, **b** hydrocérusite. Les spectres de références de la cérusite (PDF # 47-1734) et l'hydrocérusite (PDF # 13-0131) sont inclus pour comparaison.



**Figure 4 :** Spectres DRX des oxydes de plomb synthétisés **a** plattérite **b** massicot **c** litharge. Les spectres de références de la litharge (PDF#05-0561), massicot (PDF# 05-0570) et plattérite (PDF# 41-1492) sont inclus pour comparaison.

**Tableau 1** : Bandes Raman des oxydes et carbonates de plomb.

Litharge ( $\text{cm}^{-1}$ )		Massicot ( $\text{cm}^{-1}$ )		Platernite ( $\text{cm}^{-1}$ )		Cerussite ( $\text{cm}^{-1}$ )		Hydrocérusite ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attribution
<i>This work</i>	<i>Bell [23]</i>	<i>This work</i>	<i>Bell [23]</i>	<i>This work</i>	<i>Burgio [24]</i>	<i>This work</i>	<i>Brooker [22]</i>	<i>This work</i>	<i>Brooker [22]</i>	
						106	102			Lattice Modes
145	145	144	143	131	-	120	123	126	126	
-	285	283	289	161	-	152	148	315	325	
				206	-	177	173			
338	336	-	385	367	424	220	225			
				490	515					
								417	415	$\nu$ PbO
						673	674	-	681	$\nu_4$ ( $\text{CO}_3$ )
						683	682	-	695	
						695	695			
						838	838	-	865	$\nu_2$ ( $\text{CO}_3$ )
						1054	1054	1050	1049	$\nu_1$ ( $\text{CO}_3$ )
								-	1052	
						1367	1364	1365	1363	$\nu_3$ ( $\text{CO}_3$ )
						1478	1477			

### IV.3.2 Comportement électrochimique des carbonates de plomb

Les produits de corrosion couramment observés sur les objets en plomb sont les carbonates et les oxydes de plomb. La présence des carbonates de plomb sur la surface est responsable de la rouille blanche sous forme de poudre, elle peut être localisée sur la surface comme des piqûres ou cavités appelées fleurs de plomb blanc. Les traitements de stabilisation électrochimique sont couramment utilisés pour conserver les objets de plomb corrodés. La connaissance du comportement électrochimique des produits de corrosion de plomb est fondamentale.

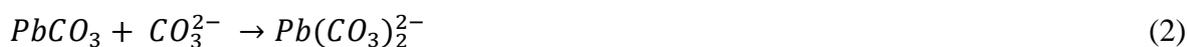
Malheureusement, il n'y a pas assez de données disponibles concernant la voltamétrie des carbonates de plomb dans les solutions aqueuses.

#### *a. Cérusite*

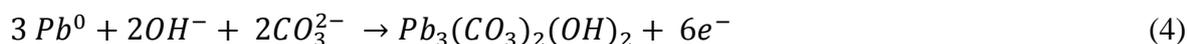
La figure 5 présente un voltampérogramme cyclique de la cérusite enregistré entre -0,50 et -1,00 V/ECS avec deux points d'inversement de potentiel à -1,40 et -0,20 V/ECS respectivement, à une vitesse de balayage de  $2,00 \text{ mVs}^{-1}$  dans un bain électrolytique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M). Selon la littérature, la forme du profil courant-potentiel (I-V) indique clairement que le système électrochimique est irréversible [29, 30]. Au balayage cathodique, le courant augmente lorsque le potentiel se déplace vers les valeurs les plus négatives et principalement après -0,80 V/ECS. Un pic cathodique  $C_1$  est observé à -0,95/ECS, au-delà du pic, le courant diminue légèrement et conserve une valeur presque constante. Ce comportement est communément observé lorsque le processus cathodique est contrôlé par diffusion [29]. La réaction électrochimique probable au cours de balayage cathodique est la réduction de la cérusite en plomb métallique (Eq. 01).

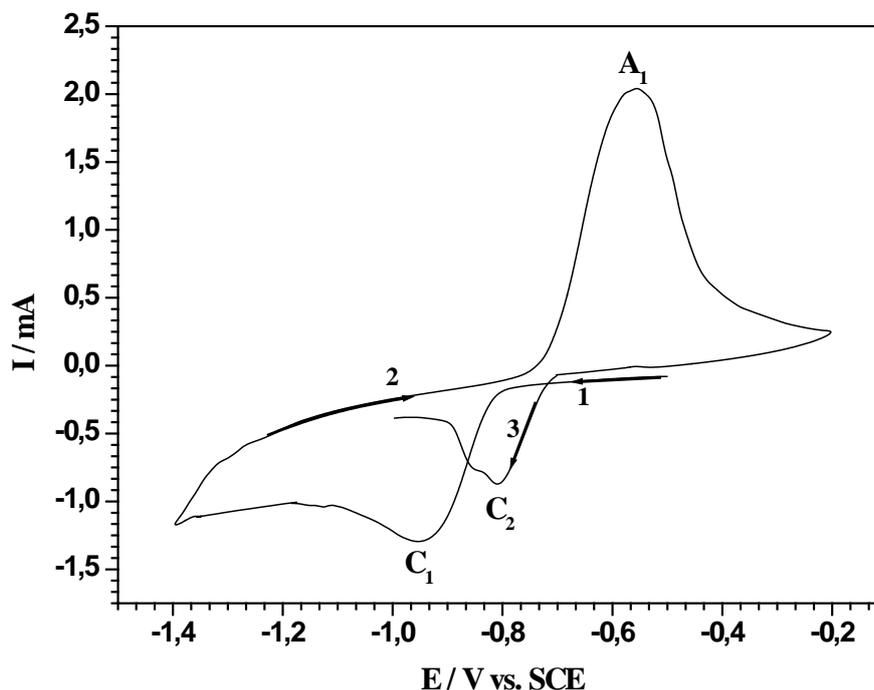


Une petite quantité de cérusite peut être soluble dans les solutions carbonate-bicarbonate (Eq.02) [31-32]. Ainsi, le pic  $C_1$  peut aussi être associé à la réduction d'espèces solubles de carbonates de plomb en plomb métallique, selon les équations 2 et 3. Le pic  $C_1$  n'est observé qu'à faible vitesse de balayage (inférieure à  $10,00 \text{ mVs}^{-1}$ ), ce qui peut indiquer un mécanisme chimique électrochimique (CE).



Lorsque le balayage est inversé (à -1.40 V/ECS) vers les potentiels positifs, un pic anodique  $A_1$  apparaît à -0,55 V/ECS. Le pic  $A_1$  est associé à l'oxydation anodique du plomb formé lors du balayage cathodique (Fig. 5). Selon la nature du bain électrolytique (pH = 11,5), comme c'est déjà discuté dans le chapitre III, l'espèce chimique probablement produite durant l'oxydation anodique est l'hydrocérusite et peu probable la cérusite.

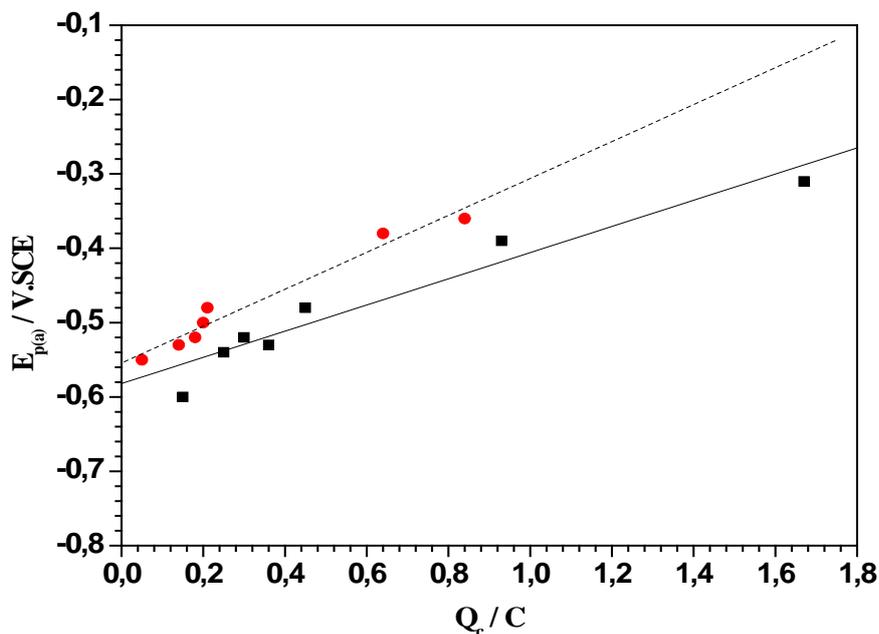




**Figure 5 :** Voltampérométrie cyclique de la cérusite immobilisée sur la surface du PIGE entre -0.50 et -1.00 V/ECS. Balayage initial vers les potentiels négatifs à  $2,00 \text{ mVs}^{-1}$ . Potentiels de renversements ( $E_{+\lambda}$ ) -1.40 et -0.20 V/ECS respectivement.

Dans le second balayage cathodique de -0,20 à -1,00 V/ECS (Fig. 5), un nouveau pic  $C_2$  apparaît à -0,81 V/ECS, attribué à la réduction du film d'oxyde formé durant le balayage anodique.

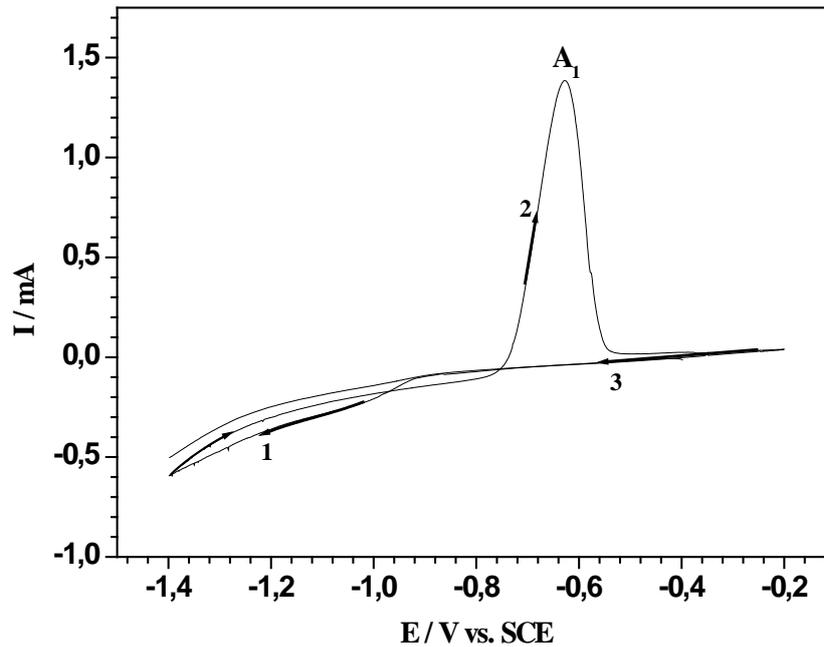
La figure 6 présente la relation entre la charge consommée durant le processus cathodique et le potentiel du pic anodique, pour des vitesses de balayage de  $5,00$  et  $10,00 \text{ mVs}^{-1}$ . La variation de la charge est essentiellement due à la technique d'échantillonnage où les quantités du minéral transférées à l'électrode varient inévitablement. Ainsi, le potentiel de pic anodique  $E_{pa}$  passe de -0,60 à -0,31 V/ECS, lorsque la charge consommée durant le balayage cathodique augmente de 0,15 à  $1,67 \text{ C}$  à  $5,00 \text{ mVs}^{-1}$ . Le potentiel du pic anodique se déplace vers les valeurs les plus cathodiques lorsque la vitesse de balayage diminue, ce qui met en évidence le rôle de la diffusion dans ce processus électrochimique. La dépendance du pic cathodique avec la charge consommée n'est pas abordée ici, car le pic cathodique est moins reproductible et il se manifeste qu'à faible vitesse de balayage.



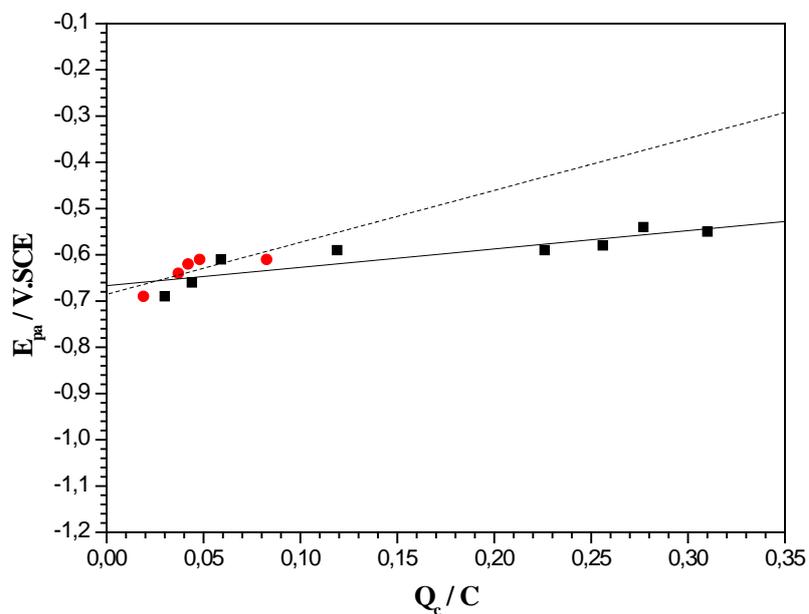
**Figure 6 :** Variation de  $E_{pa}$  en fonction de la charge consommée pendant le balayage cathodique. Conversions électrochimiques de la cérusite dispersée et immobilisée à la surface du PIGE,  $E_i = -0.50$  V,  $E_{+\lambda} = -1.40$  V et  $E_f = -0.20$  V/ECS. Vitesse de balayage (■)  $5,00$   $\text{mVs}^{-1}$  (●)  $10,00$   $\text{mVs}^{-1}$ .

#### b. Hydrocérusite

La figure 7 présente le voltampérogramme cyclique de l'hydrocérusite enregistrée avec les mêmes paramètres et conditions du voltampérogramme précédent. De même que la cérusite, l'allure de la courbe (I-V) indiquent que le système électrochimique est irréversible. Le courant cathodique prend de valeur au-delà de  $-0,90$  V/ECS. Contrairement à la cérusite, aucun pic cathodique n'est observé durant le balayage cathodique, même à faible vitesse. Cette observation peut être expliquée par la faible solubilité de l'hydrocérusite dans ces conditions [32]. Dans le balayage inverse, un pic anodique  $A_1$  est observé à  $-0,62$  V/ECS (Fig. 7), qui est attribué à l'électro-oxydation du plomb en carbonates de plomb. Dans le second balayage cathodique entre  $-0.20$  et  $-1.00$  V/ECS, aucun pic cathodique n'est observé. Cet effet est lié à la nature du film formé durant l'oxydation anodique, qui nécessite une durée plus prolongée pour se réduire. Ce comportement est similaire à celui du plomb dans les mêmes conditions (voir chapitre III).



**Figure 7 :** Voltampérométrie cyclique de l'hydrocérusite immobilisé sur la surface du PIGE entre -0.50 et -1.00 V/ECS. Balayage initial vers les potentiels négatifs à  $2,00 \text{ mVs}^{-1}$ .  $E_{+\lambda} = -1.40$  et  $-0.20 \text{ V/ECS}$  respectivement.



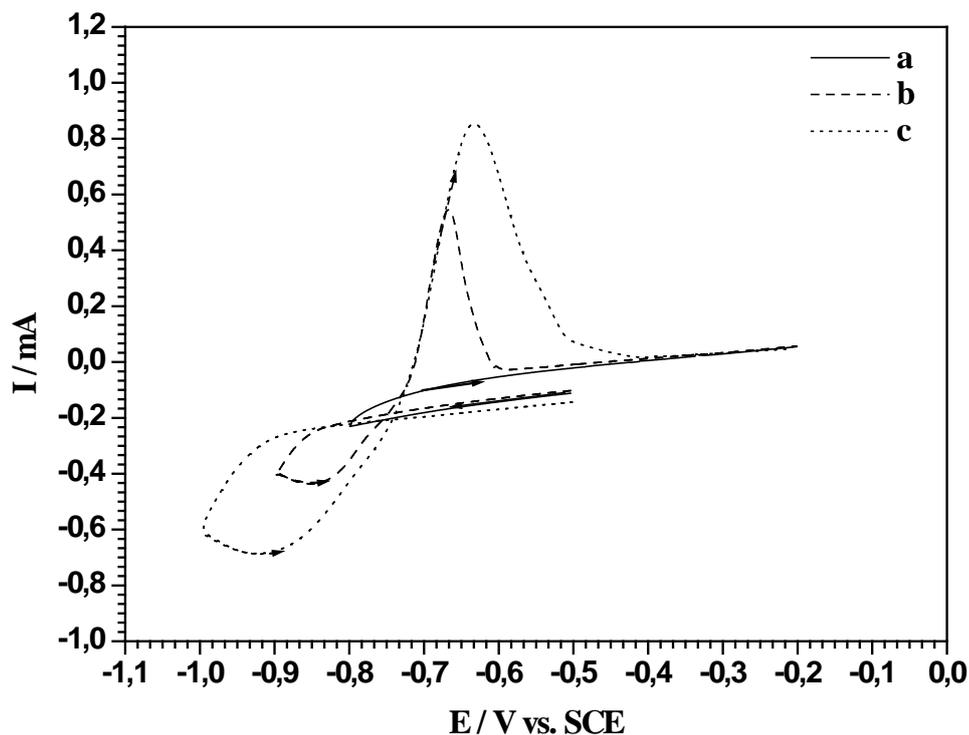
**Figure 8 :** Variation d' $E_{pa}$  de l'hydrocérusite en fonction de la charge consommée pendant le balayage cathodique, potentiel :  $E_i = -0.50 \text{ V}$ ,  $E_{+\lambda} = -1.40 \text{ V}$ ,  $E_f = -0.20 \text{ V/ECS}$ . Vitesse de balayage (■)  $5,00 \text{ mVs}^{-1}$  (●)  $10,00 \text{ mVs}^{-1}$ .

La dépendance du pic anodique à la charge consommée pendant le balayage cathodique est présentée sur la figure 8. Le pic anodique, déplace vers les potentiels les plus positifs avec l'augmentation de la charge consommée. Il est constaté que la charge consommée lors du balayage cathodique de l'hydrocérusite est moins importante que celle de la cérusite. L'hydrocérusite est probablement moins conductrice que la cérusite par conséquent elle résiste plus au processus de réduction.

L'effet d'inversement de potentiel sur la réponse voltammétrique de la cérusite est présenté sur la figure 9. Lorsque le potentiel d'inversement ( $E_{+\lambda}$ ) est moins cathodique que -0,80 V/ECS, le courant observé au cours du balayage inverse est inférieur au courant correspondant lors du balayage en sens direct. Pour  $E_{+\lambda}$  plus cathodique que - 0,80 V/ECS, le courant durant le balayage inverse est le plus élevé ; ce comportement est typique pour les processus catalysés. Les charges impliquées dans le processus électrochimique par rapport aux potentiels d'inversement sont illustrées dans le tableau 2.

Plus est cathodique le potentiel d'inversement, plus la charge consommée est importante. L'apparition du pic anodique n a lieu que lorsque le potentiel d'inversement est supérieur à -0,90 V/ECS, ce qui indique que le processus de réduction sera significatif qu'à partir de ce potentiel. Selon les équations (1) et (4), le rapport ( $Q_c/Q_a$ ) entre la charge consommée durant le processus cathodique et anodique durant le cycle égal à 1,00 et 3,00 pour la cérusite et l'hydrocérusite respectivement quelle que soit la nature du carbonate de plomb formée durant l'oxydation anodique.

Le tableau 2 indique que le rapport ( $Q_c/Q_a$ ) augmente avec l'augmentation de  $E_{+\lambda}$ . A -0,90 V/ECS pour la cérusite, le rapport est toujours inférieur à l'unité. Tout le plomb formé lors du processus cathodique est oxydé et les produits formés, pendant l'oxydation, semblent être solubles. A -1,20 V/ECS, le rapport augmente ce qui indique une inhibition du processus d'oxydation anodique. La formation d'un film de carbonate de plomb peut passiver la surface. Pour l'hydrocérusite, le rapport reste inférieur à 3,00, ce qui indique que la réduction de l'hydrocérusite ne se produit pas avec 6 électrons. Le processus de réduction semble être plus compliqué que celui décrit par l'équation 4.



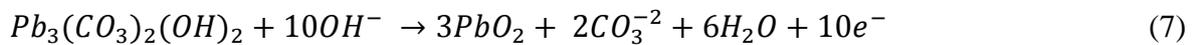
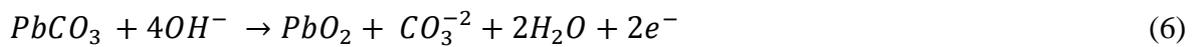
**Figure 9 :** Influence du potentiel d'inversement ( $E_{+\lambda}$ ) sur la réponse voltampérométrique de la cérusite immobilisée à la surface du PIGE. **a**  $E_{+\lambda} = -0.80$  V, **b**  $E_{+\lambda} = -0.90$  V and **c**  $E_{+\lambda} = -1.00$  V.  $E_i = -0.50$  V/ECS. Vitesse de balayage  $1.00 \text{ mVs}^{-1}$ .

**Tableau 2 :** Charges associées aux processus voltampérométrique des carbonates de plomb à différents potentiels d'inversement, entre  $E_i = -0,20$  et  $E_f = -0,40$  V/ECS. Vitesse de balayage des potentiels :  $1.00 \text{ mVs}^{-1}$ .

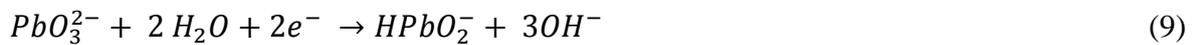
Potentiels d'inversement (V/ECS)	-0.90		-1.00		-1.20	
Carbonate de plomb	C	HC	C	HC	C	HC
Charge cathodique (mC)	7.00	4.10	23	19.50	267	141
Charge anodique (mC)	8.00	1.80	22	10.80	190	70.70
Charge cathodique/anodique	0.87	2.30	1.04	1.80	1.40	2.00

C: Cerussit, HC: Hydrocérusite

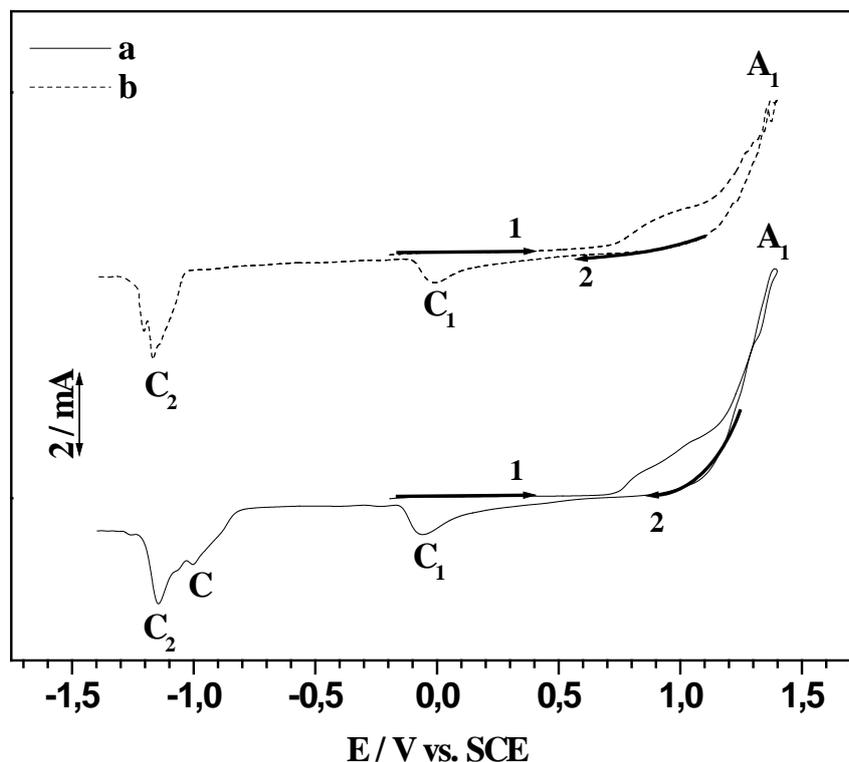
La figure 10 présente le voltampérogramme de la cérusite et de l'hydrocérusite dans une plage de potentiel de -0,20 à 1,40 V/ECS, à une vitesse de balayage de  $2,00 \text{ mVs}^{-1}$ , le balayage est commencé vers les potentiels anodiques. Les profils (I-V) des deux carbonates de plomb montrent clairement l'apparition de réactions anodique. L'augmentation du courant anodique est notable au-delà de 0,60 V/ECS, un pic anodique  $A_1$  est observé vers 1,36 V/ECS après inversement du potentiel (à -1.40V). Ce pic peut être attribué à l'oxydation des carbonates de plomb en oxyde de plomb (IV). Nous suggérons les équations 6 et 7 pour décrire le pic anodique  $A_1$ , pour la cérusite et hydrocérusite respectivement.



Durant le balayage retour, un pic cathodique  $C_1$  apparaît à -0,01 et -0,06 V/ECS pour la cérusite et l'hydrocérusite, respectivement, il peut être attribué à la réduction des espèces Pb(IV) dissoutes (Eq. 10 et 11), plus probable l'ion plumbate(IV) ( $\text{PbO}_3^{2-}$ ) en ion plumbate (II) ( $\text{HPbO}_2^-$ ).



A des potentiels plus cathodiques, de nouveaux pics cathodiques apparaissent dans la région de -0,90 à -1,20 V/ECS, ces pics sont attribués à la réduction d'ion plumbate (II) et les oxydes de plomb. Le comportement électrochimique des oxydes de plomb sera discuté ci-après. Pour la cérusite le courant cathodique commence à être significatif qu'à partir de -1.00 V/ECS; cette valeur diffère de celle obtenue dans le voltamogramme de la figure 5 qui était -0,90 V/ECS. Ce résultat indique que la cérusite est presque ou totalement oxydée en oxyde de plomb (IV) lors du balayage anodique. Par contre pour l'hydrocérusite, le courant cathodique prend de valeur à partir de -0,80 V/ECS, ce qui est proche de la valeur observée dans le voltamogramme de la figure 7, il en résulte que l'hydrocérusite n'est pas totalement transformée en oxyde de plomb (IV). Ce constat confirme en avantage que l'hydrocérusite est moins active électrochimiquement que la cérusite.



**Figure 10 :** Voltampérométrie cyclique entre -0.30 et -1.40 V/ECS **a** hydrocérusite **b** cérusite, immobilisées à la surface du PIGE.  $E_{+\lambda} = 1.40$  V/ECS, balayage initial vers les potentiels positifs à  $2,00 \text{ mVs}^{-1}$ .

### IV.3.3 Comportement électrochimique des oxydes de plomb

#### a. La litharge et le massicot

D'après notre recherche bibliographique, le comportement électrochimique des oxydes de plomb (II) et (VI) dans les solutions aqueuses alcalines est peu étudié [16, 18]. Du point de vue thermodynamique [40] dans les électrolytes alcalins, la réduction de PbO peut être décrite par l'équation. 10



La figure 11 présente des diagrammes typiques de la voltampérométrie cyclique de  $\alpha$ -PbO et  $\beta$ -PbO immobilisé sur PIGE, le balayage du potentiel commence vers les régions cathodiques à

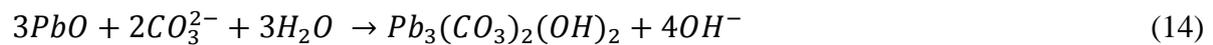
20  $\text{mVs}^{-1}$  dans un intervalle allant de -0,40 à -0,20 V/ECS (potentiel d'inversement -1.40 V/ECS). Avec les deux polymorphes, la réduction de PbO est marquée par une large branche cathodique. La partie ascendante du signal de réduction est habituellement précédée par l'apparition d'un pic cathodique  $C_1$ . Ceci est très similaire à ce qui a été décrit pour l'électrode en pâte de graphite (CPE) avec un liant électrolytique en NaOH 0,1 M [16] et pour  $\alpha$ -PbO immobilisé à la surface du PIGE dans une solution de NaOH 1,00 M [18]. Les auteurs [16, 18] supposent que le signal  $C_1$  correspond à la réduction d'une petite quantité de plumbate (II) ( $\text{HPbO}_2^-$ ) produite par dissolution chimique du PbO selon les équations 11 et 12.



Il est constaté que le pic  $C_1$  apparaît à des valeurs plus cathodiques pour  $\alpha$ -PbO que pour  $\beta$ -PbO, ce qui peut être dû à la différence de leur solubilité. La vague cathodique est probablement due à la réduction en phase solide du PbO.

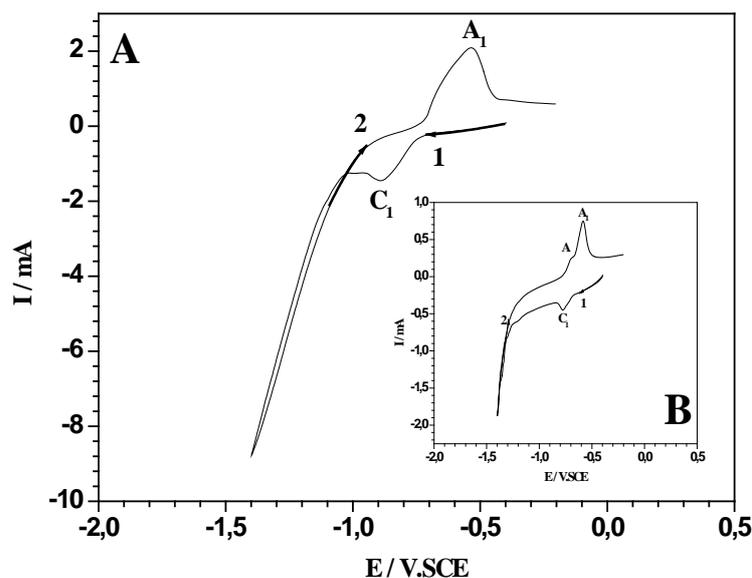


Il faut bien noter que les oxydes de plomb peuvent se convertir par réaction chimique en carbonate de plomb, en particulier en hydrocérusite selon la réaction suivante.



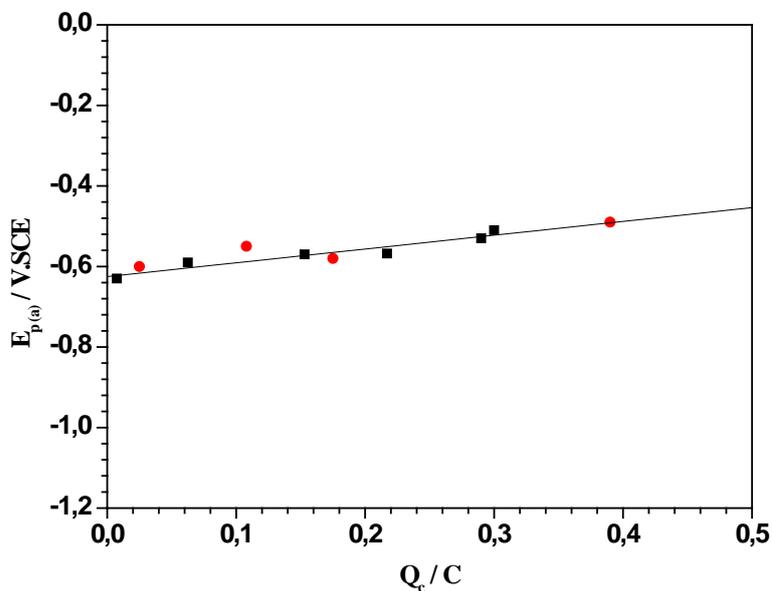
Cette réaction affecte la reproductibilité et la qualité du signal du voltampérogramme, en particulier à faible vitesse de balayage. On observe que, à une vitesse de balayage inférieure à 5,00  $\text{mVs}^{-1}$ , le signal sera plus complexe et instable.

La réponse anodique  $A_1$  (Fig. 11) de  $\alpha$ -PbO et  $\beta$ -PbO est le résultat de l'oxydation du plomb métallique en carbonates de plomb. L'épaulement "A" se manifeste souvent avant le pic  $A_1$  dans le cas du  $\beta$ -PbO, il peut être attribué à l'oxydation du pic  $C_1$ . La pente du graphique  $E_{pa}$  par rapport à  $Q_c$  (charge consommée) est la même pour  $\alpha$ -PbO et  $\beta$ -PbO (Fig.12).



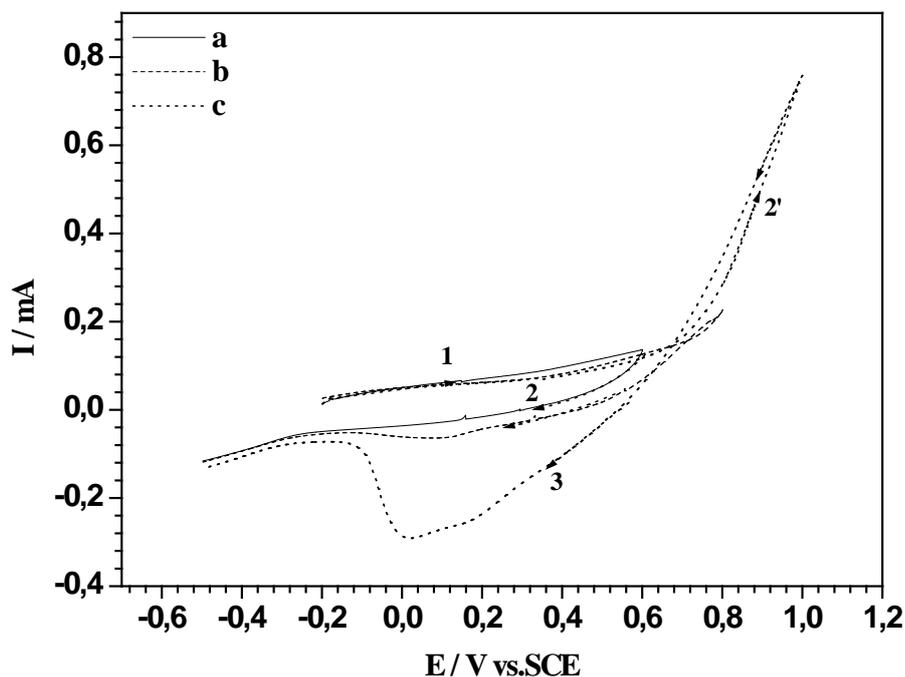
**Figure 11** : **A** Voltampérométrie cyclique de la litharge immobilisée à la surface du PIGE.

**B** Voltampérométrie cyclique de massicot immobilisé à la surface PIGE. Conditions expérimentales: balayage entre -0,50 et -0,20 V/ECS vers les potentiels négatifs à  $20 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $E_{+\lambda} = -1,40 \text{ V/ECS}$ .



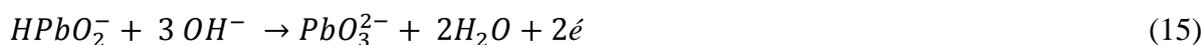
**Figure 12** : Variation de  $E_{pa}$  en fonction de la charge consommée pendant le balayage

cathodique. Conversions électrochimiques de PbO dispersée et immobilisée à la surface de PIGE,  $E_i = -0,50$ ,  $E_{+\lambda} = -1,40$  et  $E_f = -0,20 \text{ V/ECS}$ . Vitesse de balayage  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . (■) litharge (●) massicot.



**Figure 13 :** Voltampérométrie cyclique de la litharge immobilisée à la surface du PIGE à différents potentiels d'inversement **a**  $E_{+\lambda} = 0,60$  V **b**  $E_{+\lambda} = 0,80$  V **c**  $E_{+\lambda} = 1,00$  V.  $E_i = -0,20$ ,  $E_f = -0,50$  V/ECS. Vitesse de balayage  $5,00$   $\text{mVs}^{-1}$ .

La réponse voltamperométrique du  $\alpha\text{-PbO}$  obtenu lorsque le balayage est commencé vers la direction anodique est présentée sur la figure 13. Le potentiel d'inversement ( $E_{+\lambda}$ ) varié de 0,60 à 1,00 V/ECS, lorsque  $E_{+\lambda} = 0,60$  V/ECS aucune réaction anodique n'est observée, cependant lorsque le balayage anodique est étendu à des valeurs égales ou supérieures à 0,80 V/ECS, une réaction anodique a lieu, marquée par une augmentation du courant anodique. Il est constaté que le courant durant le balayage retour est supérieur au balayage au sens direct, (Fig.13 **b** et **c**). Un pic cathodique apparaît pendant le balayage retour, il est assigné à la réduction des espèces formées durant le processus anodique. La taille du pic augmente avec le potentiel d'inversement. Apparemment, la réaction anodique la plus probable est l'oxydation du plumbate (II) en plumbate (IV) selon l'équation 15. Le pic cathodique peut être expliqué par la réduction du plumbate (IV).



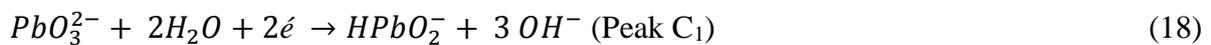
Et l'oxydation en phase solide de  $\alpha\text{-PbO}$



*b. Platernite*

La voltampérométrie cyclique de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> est enregistrée entre -0,50 V et -0,20 V/ECS à une vitesse de balayage de 5,00 mVs<sup>-1</sup>; potentiel d'inversement -1.40 V/ECS (Fig. 14). Deux pics cathodiques C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> se produisent pendant le balayage cathodique.

Centeno et al [16] ont également observé ce comportement dans une solution aqueuse de NaOH 0,10 M, ils ont expliqué ces pics avec les réactions suivantes:



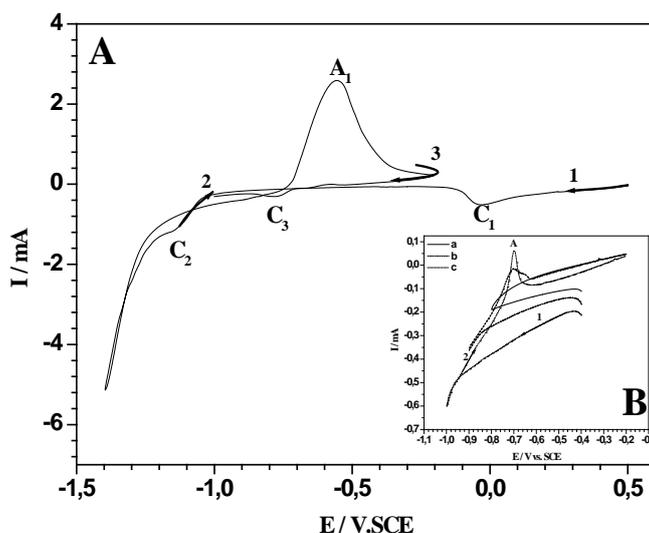
Et le processus de réduction qui suit:



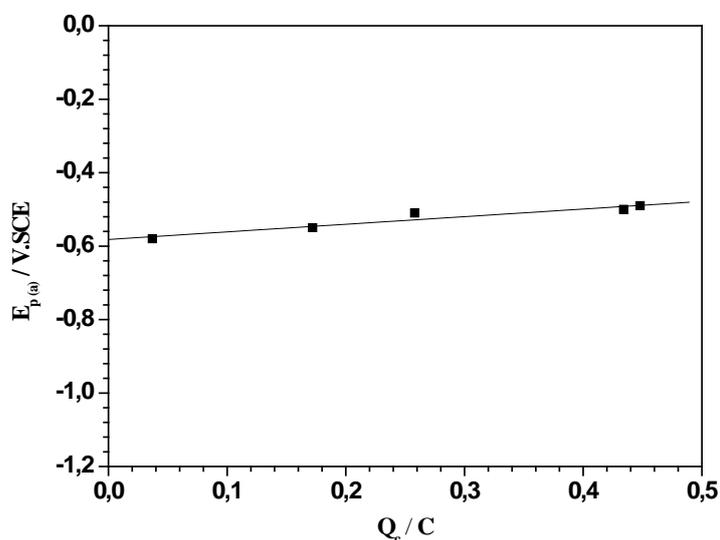
Nina Zakharchuk et al [18] ont étudié le comportement électrochimique de l' $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et du  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de NaOH 1 M, ils attribuent le pic C<sub>2</sub> aux réactions suivantes :



Le voltampérogramme  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dans la plage de potentiel de -0,40 à -1,00 V/ECS à différente limite de potentiel (Fig. 15-**B**) montre l'apparition d'un pic anodique lorsque le balayage est inversé à -1,00 V et même à -0,90 V/ECS. Le pic anodique est attribué à l'oxydation du plomb élémentaire, formé durant le processus cathodique. La réaction la plus probable, lors du balayage cathodique, est la réduction du plumbate (II), produite selon l'équation 12. Aux potentiels plus négatifs que -1,00 V/ECS (Fig. 15), le courant cathodique augmente avec l'apparition d'un pic C<sub>2</sub>. Cela peut s'expliquer par la réduction du plumbate (IV) selon l'équation 18, et la réduction en phase solide du  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> en oxyde de plomb (II) et plomb élémentaire, ce qui est en accord avec les données thermodynamiques puisque cette dernière, peut se produire à des potentiels plus négatifs que la réaction de la réduction de en phase solide de PbO et la réduction du plumbate (II) dans les mêmes conditions [30].



**Figure 14 :** **A** Voltampérométrie cyclique de la plattérite immobilisée à la surface du PIGE,  $E_i = 0,50$ ,  $E_f = -1,00$  V/ECS. Vitesse de balayage  $5\text{mVs}^{-1}$ ,  $E_{+\lambda} = -1,40$  et  $-0,20$  V/ECS respectivement. **B** Influence du potentiel d'inversement sur la réponse voltampérométrique de la plattérite immobilisée à la surface PIGE, **a**  $E_{+\lambda} = -0,80$  V **b**  $E_{+\lambda} = -0,90$  V **c**  $E_{+\lambda} = -1,00$  V, balayage entre  $-0,40$  et  $-0,20$  V/ECS à  $5,00$   $\text{mVs}^{-1}$ .



**Figure 15 :** Variations de  $E_{pa}$  en fonction de la charge consommée pendant le balayage cathodique. Conversions électrochimiques de  $\beta\text{-PbO}_2$  dispersée et immobilisée à la surface de PIGE, balayage entre  $-0,50$  et  $-0,20$  V/ECS à  $5,00$   $\text{mVs}^{-1}$ ,  $E_{+\lambda} = 1,40$  V/ECS.

#### IV.3.4 Effet du traitement électrochimique sur la structure chimique

La transformation chimique de la cérusite après traitement électrochimique est examinée par spectroscopie Raman. Initialement, la cérusite est polarisée en régime potentiostatique à -0.75 et -1.10 V/ECS (Fig. 16). Le courant cathodique observé à -0,75 V/ECS est moins significatif par rapport au courant observé à -1,10 V/ECS, la réaction électrochimique cathodique s'est produite à -0,75 V/ECS est lente. Cependant à -1.10 V/ECS, le courant est plus important surtout pendant la première heure de traitement. La figure 17 présente les spectres Raman obtenus pour la cérusite, à la fin de la polarisation. Les principales bandes caractéristiques de la cérusite 1050, 696 et  $196 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 17-a) sont disparus lorsque la cérusite est polarisée à -1.10 V/ECS (Fig. 17-b). La bande, observée à  $523 \text{ cm}^{-1}$ , est associée au mouvement de flexion de Si-O-Si du silicium [34] issu de la lame de verre utilisée comme porte-échantillons et la bande à  $1330 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au carbone vitreux utilisé pour améliorer la conductivité électrique [35, 36]. La bande Raman observée à  $145 \text{ cm}^{-1}$  est associée à l'oxyde de plomb (II) puisque le plomb métallique est naturellement recouvert par une mince couche d'oxyde de plomb [1, 37].

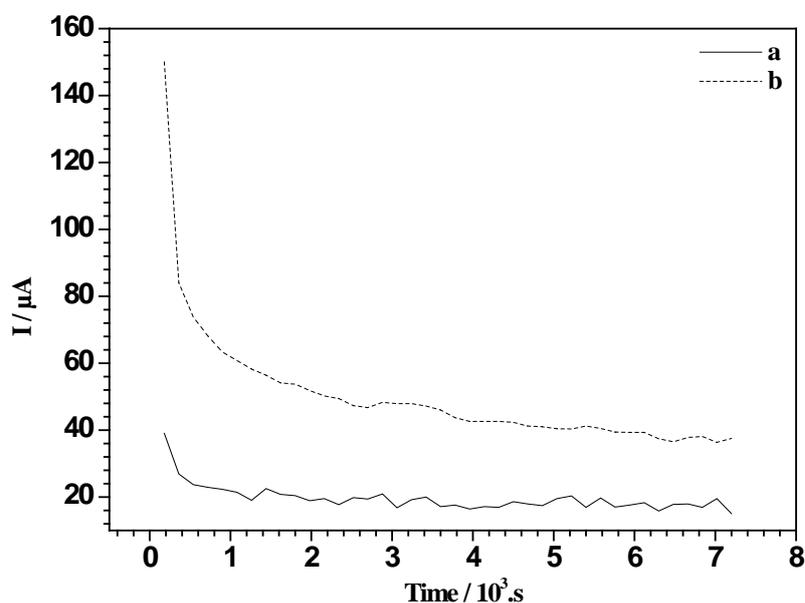
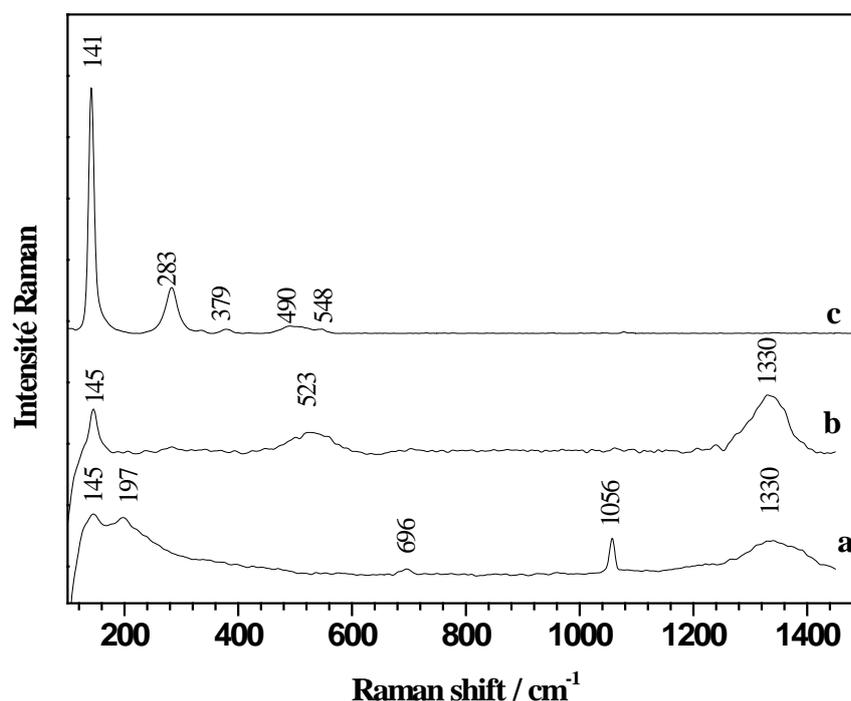


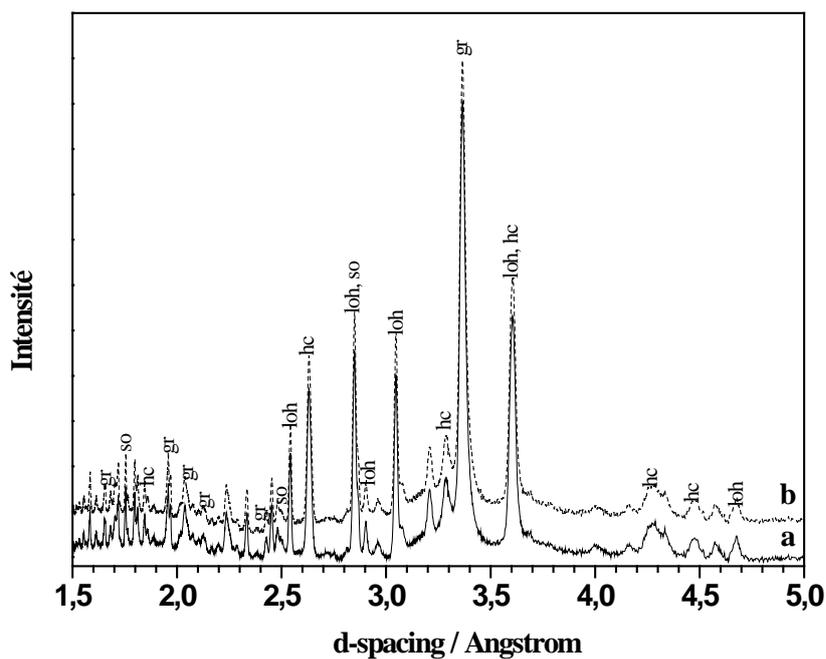
Figure 16 : Chronoampérométrie de la cérusite a -0,75 V/ECS b -1,10 V/ECS.



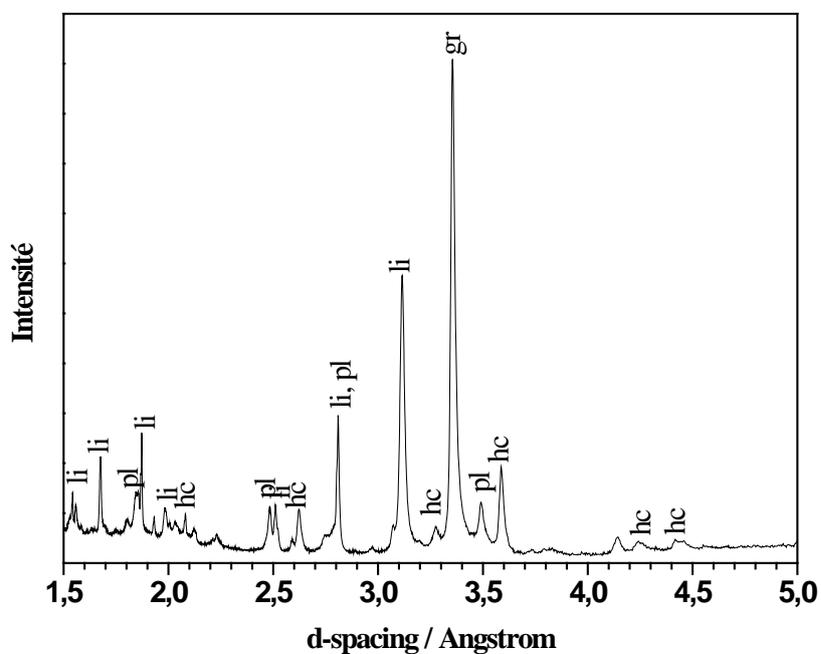
**Figure 17 :** Spectre Raman de la cérusite après polarisation **a** -0,75/ECS **b** -1,10 V/ECS et **c** 1,00 V/ECS. Durée de polarisation 24 heures.

Lorsque la cérusite est polarisée à 1,00 V/ECS durant 24 heures (Fig. 17-c), le carbonate de plomb est transformé en oxydes de plomb et les bandes principales de la cérusite disparaissent. De nouvelles bandes apparaissent à 548, 490, 283 et 141  $\text{cm}^{-1}$ , peuvent être associées à la présence du minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) qui est caractérisée par la bande 548  $\text{cm}^{-1}$  [38]. En outre, les bandes observées à 141, 283 et 379  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au massicot. La présence de cette variété allotropique de plomb est probablement due à la dégradation du minium par irradiation laser, ce qui est en accord avec la littérature [38, 39]. La bande à 490  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à une présence probable de plattèrnite.

Les analyses par rayons X, après traitement électrochimique, sont en bon accord avec les résultats de la spectroscopie Raman. La polarisation cathodique de la cérusite et la plattèrnite à -1.10 et -1.30 V/ECS respectivement, durant 24 heures, présente le même spectre DRX (Fig. 18). De nouvelles phases sont apparues, essentiellement l'oxyde de plomb hydraté ( $\text{PbO}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ), le sous-oxyde de plomb ( $\text{Pb}_2\text{O}$ ) et l'hydrocérusite.

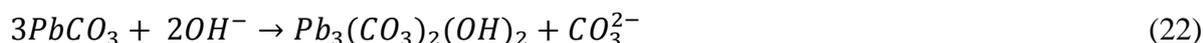


**Figure 18** : Spectre DRX de (a) cérusite polarisée à -1.10 V/ECS (b) plattérite polarisée à -1.30 V/ECS. Durée 24 heures, (gr) graphite (hc) hydrocérusite (l) plomb (loh) oxyde de plomb hydraté (so) sous oxyde de plomb.



**Figure 19** : Spectre DRX de la litharge polarisée à 1.00 V/ECS. Durée 24 heures, (gr) graphite (hc) hydrocérusite (li) litharge (pl) plattérite.

Les oxydes de plomb sont les produits de la réaction du plomb métallique (dérivée de la réduction de cérusite) avec l'air. La formation de l'hydrocérusite est très probablement due à la réaction de la cérusite (qui n'a pas réagi électrochimiquement en raison d'une mauvaise conductivité électrique) avec la solution.



Le spectre DRX de la plattèrinite traité à -1.30 V pendant 24 heures présente les mêmes phases observées pour la cérusite. La formation d'oxydes de plomb est attribuée à l'oxydation du plomb métallique créée par la réduction de la plattèrinite selon les réactions 18 et 19. La formation de l'hydrocérusite peut être expliquée par la réaction du plumbate(II) et/ou les oxydes de plomb (II) avec la solution du carbonate selon la réaction 14.

Le spectre DRX de litharge polarisé à 1,00 V/ECS durant 24 heures (Fig. 19) indique la formation d'oxyde de plomb (IV) et d'hydrocérusite. La formation de la plattèrinite peut être expliquée par l'équation 16.

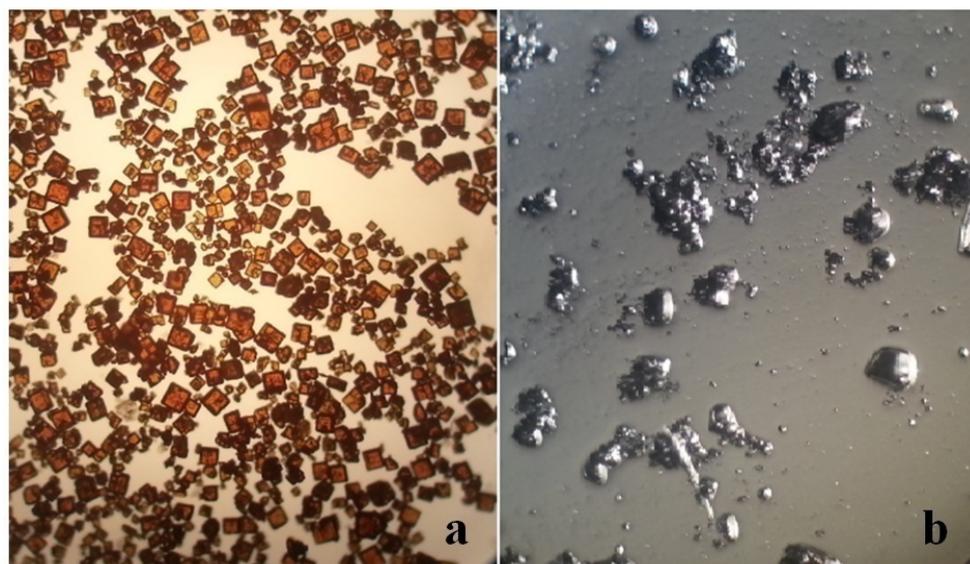
#### **IV.3.5 Effet du traitement électrochimique sur la morphologie**

Les changements morphologiques sont examinés au microscope optique. La figure 20 montre une micrographie au microscope optique de la couche de cérusite étalée sur l'électrode de platine avant et après traitement électrochimique. La cérusite de couleur blanche (Fig. 20-a) est transformée en poudre grise après 1 heure de traitement à -1,10 V/ECS dans du bain de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,5 M) (Fig. 20-b). La couleur grise caractérise le sous-oxyde de plomb, appelé également oxyde gris. La polarisation anodique, en régime potentiodynamique entre -0,60 à 1,40V/ECS à 1 mVs<sup>-1</sup>, est traduite par un changement morphologique significatif, la couche de cérusite est transformée en couche brun rougeâtre (Fig. 20-c); Cet aspect met en évidence la présence d'oxyde de plomb (IV).

L'effet de polarisation cathodique sur la morphologie de la litharge est également observé avec la microscopie optique; Les cristaux rouges d' $\alpha$ -PbO sont polarisés à -1,10 V/ECS durant 24 heures. Ils sont transformés en gouttelettes grises brillantes d'aspect métallique (Fig. 21).



**Figure 20** : Observation par microscope optique (120x) de la surface d'électrode de platine recouverte d'une couche d'**a** cérosite avant polarisation **b** après polarisation cathodique à  $-1.10$  V/ECS durant 2.00 heures **c** après polarisation anodique en régime potentiodynamique de  $-0.50$  à  $1.40$  V/ECS à une vitesse de balayage de  $1.00$   $\text{mVs}^{-1}$ .



**Figure 21** : Observation par microscopie optique (480x), **(a)** cristaux rouges de la litharge **(b)** changement morphologique de la litharge après polarisation cathodique à  $-1.10$  V/ECS, durée 24 heures.

#### **IV.4 Conclusion**

L'utilisation de l'électrode de graphite imprégné de paraffine (PIGE) offre la possibilité d'étudier la réponse électrochimique de quelques carbonates et oxydes de plomb en poudres. L'étude révèle que les carbonates et les oxydes de plomb peuvent produire des réactions cathodiques et anodiques dans le bain électrolytique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M). Leur principale réaction cathodique est la réduction en plomb métallique. Les résultats montrent que la cérusite est électrochimiquement plus active que l'hydrocérusite. Tous les composés de plomb étudiés peuvent donner une réaction cathodique au-delà de -0,90 V/ECS, et à des potentiels plus négatifs tous les oxydes et carbonates étudiés peuvent être transformés en plomb métallique. La principale réaction anodique est la transformation des oxydes de plomb (II) et des carbonates de plomb en oxyde de plomb (IV). La spectroscopie Raman, la DRX et les microcopies optiques on permet l'évaluation qualitative de l'effet du traitement électrochimique sur la nature chimique et morphologie des carbonates et oxydes de plomb étudiés. Les résultats de la spectroscopie sont en bon accord avec les résultats électrochimiques. En outre, la synthèse des oxydes de plomb (II) (litharge et massicot) par voie chimique peut être un mode de préparation intéressant.

## Références

- [1] D.L. Hamilton (1999) *Methods of Conserving Archaeological Material From Underwater Sites*, Nautical Archaeology Program, Texas A and M University, College Station
- [2] R.J. Gettens (1964) *The Corrosion Products of Metal Antiquities*. In *Smithsonian Report 1963* : 547-68, Publication 4588, D.C: Smithsonian Institute, Washington
- [3] E. Rocca, F. Mirambet , J. Steinmtz (2004) *Study of Ancient Lead Materials: A Gallo Roman Sacophargus, Contribution of Electrolytic Treatment to Its Restoration*. *J Mater Sci* 39: 2767–2774
- [4] A. Niklasson, L.G. Johansson , J.E. Svensson (2004) *Proceedings of Metal* : 273–280
- [5] H. Mousser, R. Amri , A. Madani , A. DarchenA and A. Mousser (2011) *Microchemical Surface Analysis of Two Numidian Coins*. *Appl Surf Sci* 257: 5961–5965
- [6] N.A. North, I.D. Macleod (1987) *Corrosion of Metals. Conservation Of Marine Archaeological Objects*, C Pearson Ed, London
- [7] G. Balassone, M.A. Boni, G. Di Maio and I.M. Villa (2009) *Characterization of Metallic Artefacts from the Iron Age Culture in Campania (Italy): A Multi-Analytical Study*. *Mineral* 78: 45–63
- [8] Y. Maniatis , E. Aloupi, A.D. Stalios (1993) *New Evidence For The Nature of The Attic Black Gloss*. *Archaeometry* 35: 23– 35
- [9] A.M. Pollard, C. Heron (1996) *Archaeological Chemistry*, Rsc Paperbacks, The Royal Society of Chemistry, Cambridge
- [10] M. Pourbaix(1974) *Atlas Of Electrochemical Equilibrium In Aqueous Solutions*, Nace International, Houston
- [11] I.A. Carradice, S.A. Campbell (1994) *The Conservation of Lead Communion Tokens by Potentiostatic Reduction*. *Stud Conserv*39: 100–106
- [12] C. Degriigny, R. Le Gall (1999) *Conservation of Ancient Lead Artifacts Corroded In Organic Acid Environments: Electrolytic Stabilization /Consolidation*. *Stud Conserv* 44: 157–169
- [13] T.E. Graedel( 1994) *Chemical Mechanisms For The Atmospheric Corrosion of Lead*. *J Electrochem Soc* 141 (4): 922–927

- [14] I. Lazaro, R. Cruz, Gonzalez And M. Monroy (1997) Electrochemical Study of Orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) And Realgar (As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) In Acidic Medium. *J Electrochem Soc* 144(12): 4128-4132
- [15] I. Lazaro, R. Cruz, Gonzalez and M. Monroy (1997) Electrochemical Oxidation Arsenopyrite In Acidic Media. *Int J Miner Process* 50:63-75
- [16] B. Centeno, M. L. Tascon, M. D. Vazquez, and M. Sánchez-Batanero (1991) *Electrochim. Acta* 36: 277
- [17] K.R. Rogers, J.Y. Becker, J. Cembrano J and S.H. Chough (2001) Viscosity and Binder Composition Effects on Tyrosinase-Based Carbon Paste Electrode For Detection of Phenol And Catechol. *Talanta* 54: 1059-1065
- [18] N. Zakharchuk, S. Meyer, B. Lange and F. Scholz (2000) A Comparative Study of Lead Oxide Modified Graphite Paste Electrodes and Solid Graphite Electrodes with Mechanically Immobilized Lead Oxides. *Croatica Chemica Acta*. 73 (3): 667-704
- [19] P. Chartier, R. Poisson (1969) *Le Bulletin de la Société chimique de France*. 7. 2255
- [20] H. Brooker Murray, S. Sunder, T. Peter and J.L. Vincen (1983) Infrared and Raman Spectra and X-Ray Diffraction Studies of Solid Lead Carbonates. *Can Chem* 61(3) : 494 – 502
- [21] G. Brauer (1963) *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol 1, 2 Edition, Academic Press, London, pp 748-769
- [22] C. Chamber (1975) *Modern Inorganic Chemistry*, Butterworth & Co (Publishers) Ltd, G. B
- [23] A. Blanchard (1936) *Synthetic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, London
- [24] F. Scholz, U. Schroder, R. Gulaboski, A. Dome néch-Carbo (2015) *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets Experiments with Three Phase Electrodes*, 2 Edition, Springer International Publishing, Switzerland
- [25] W.N. Martens, L. Rintoul, J. Theo Klopogge, and R.L. Frost, (2004) Single Crystal Raman Spectroscopy of Cerussite. *Am Mineral*, 89 (2-3): 352-358
- [26] G. Socrates (2001) *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, 3<sup>ed</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO 19 1UD, UK

- [27] I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs (1997) Raman Spectroscopy Library of Natural and Synthetic Pigments ( Pre-Similar To 185 Da) *Spectrochimica Acta (A)* 53: 2159-2179
- [28] L. Burgio, R.J.H. Clark, S. Firth (2001) Raman Spectroscopy As a Means for The Identification of Plattnerite (PbO<sub>2</sub>) of Lead Pigments and of Their Degradation Products. *Analyst* 126: 222 – 227
- [29] J. Wang (2001) *Analytic Electrochemistry*, 2 Edition, John Wiley & Sons, New York, pp
- [30] J. Allen Bard, R. Larry Faulkner (2001) *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, INC, USA, pp 226-243
- [31] Chang Howie and Zussman (1998) *Rock Forming Minerals Non Silicates*, Vol 5, 2<sup>ed</sup> Edition, Geological Society London, pp 273-274
- [32] V.Korshin Gregory (1999) *Corrosion And Metal Release For Lead Containing Materials: Influence of Nom, Awwa Research Foundation And American Water Works Association*, pp 137-140
- [33] D.W. Shoesmith, M.G. Bailey and P. Taylor (1988) Anodic Oxidation of Lead In Aqueous Carbonate Solutions.ii. Film Formation and Dissolution In The pH Range 9 to 14. *Can J Chem* 66 : 2941- 2946
- [34] I.A. Carlos, T.T. Matsuo, J.L.P. Siqueria, M.R.H. de Almeida (2004), *J Power Sources* 132: 261
- [35] F.L. Galeener (1979) Band Limits and the Vibrational Spectra of Tetrahedral Glasses. *Phys Rev( B)* 19: 4292–4297
- [36] I.Marshall , Nathan, E.John , Jr.Smith and K.N.Tu (1974) Raman Spectra of Glassy Carbon. *J Appl Phys*.Doi: 10.1063/1.1663599
- [37] Y. Wang, C. Daniel, Alsmeyer, Richard.L. McCreey (1990) Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. *Chem Mater*.2: 557- 563
- [38] K. Hurmer, E. Williams, J. Reutt Robey (2002) Autocatalytic Oxidation of Lead Crystallite.*Surf Sci* 297 (5589): 2033–2035
- [39] N. Navas, J. Romero Pastor, E. Manzano and C. Cardell (2010) Raman Spectroscopic Discrimination of Pigments and Tempera Paint Model Samples by Principal Component Analysis on First Derivative Spectra. *J Raman Spectrosc*. Doi:10.1002/Jrs.2646

## **Chapitre V**

**Étude spectroscopique et électrochimique des pièces en plomb et alliage Pb- 5 % Sn altérés par des vapeurs d'acides organiques**

## **Résumé**

Les objets archéologiques en plomb sont souvent alliés à d'autres éléments tels que l'étain et l'antimoine [1]. La présence d'éléments d'alliage peut affecter le processus de la corrosion ainsi que le processus de la réduction électrochimique de ces objets corrodés [2]. Dans ce travail, une étude systématique électrochimique, de pièces élaborées en plomb et en alliage plomb-étain, a été effectuée afin d'évaluer le traitement de la réduction électrochimique.

Cette étude concerne des pièces en plomb pur et des pièces en alliage plomb/étain (95/5 %). L'objectif est de déterminer les effets de la corrosion active, développée dans des atmosphères agressives. Le milieu corrosif serait la phase vapeur résultant de l'équilibre entre un composé organique liquide et sa phase vapeur, souvent trouvée dans les armoires et les vitrines de rangement ou d'exposition, en bois, dans les musées et les salles d'expositions [3]. Les composés organiques, couramment observés, sont l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propanoïque et l'éthanal [3]. Les vapeurs volatiles d'acides organiques et/ou aldéhydes sont produites suite à une activité biologique, comme la fermentation du bois, ou à des activités industrielles ou urbaines [3,4]. Expérimentalement, les échantillons élaborés en plomb ou en alliage plomb/étain sont exposés à des vapeurs corrosives d'acides organiques et le taux de la corrosion active est suivi par la variation de la masse des d'échantillons en fonction du temps d'exposition. La couche formée est caractérisée par spectroscopie Raman et par la diffraction des rayons X. Pour évaluer la réduction des composés formés par la corrosion et la stabilisation des pièces, des tests de réduction électrochimique sont ensuite effectués dans des bains électrolytiques aqueux de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5M et dans un bain d'éthanol à 0.2M de KOH.

### **V.1 Introduction**

La plupart des métaux sont instables et peuvent subir une corrosion qui dépend du milieu où ils se trouvent. Le fer rouille, le cuivre verdit, l'argent noircit et le plomb se transforme en poudre blanche. Si les conditions de mise en réserve sont mal adaptées, la plupart des métaux d'une

collection deviennent lentement des oxydes, des sulfures, des carbonates ou d'autres composés minéraux [4]. Quand la surface métallique est contaminée par des sels, des acides organiques volatils (comme ceux observés dans les armoires de rangement en bois), de l'ammoniac, des produits de nettoyage ou de la poussière, la corrosion se produit plus rapidement [4]. Le plomb lorsqu'il est stable présente généralement une surface gris foncé. Sous l'effet d'une corrosion active, il se couvre habituellement d'une poudre blanche plus ou moins adhérente, facilement attaquée par de très petites quantités d'acides organiques volatils.

Le plomb est un métal particulièrement difficile à conserver, les dommages causés par ces acides, dont l'action est parfois rapide, endommagent la surface des pièces, les informations inscrites peuvent être perdues et l'objet risque, au final, une destruction partielle ou totale. Bien que de nombreux composés organiques volatils contiennent des groupements carbonyles, les polluants organiques carbonylés qui ont une prédominance dans les musées et les salles d'exposition sont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (désignés couramment comme les aldéhydes), les acides : formiques, acétiques et propanoïque (acides organiques). Tous ces composés organiques carbonylés sont des polluants primaires libérés à partir d'une source donnée. En outre, l'acide acétique et l'acide formique peuvent être des polluants secondaires formés à partir de l'oxydation de l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, respectivement [3, 4,5].

Les gaz polluants qui présentent un risque potentiel pour les biens culturels sont des composés organiques ou minéraux. Parmi les polluants organiques, l'acide acétique, l'acide formique, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde (source d'acide formique) sont les plus répandus. Le sulfure d'hydrogène, le sulfure de carbone, et l'ozone sont également rencontrés en tant que polluants minéraux [3,4].

À l'intérieur des musées, ces polluants peuvent être libérés par les peintures, les tableaux, les tapis et les produits de nettoyage, ainsi que de nombreux autres matériaux et produits. Ils peuvent également être générés au cours de processus domestiques tels que la cuisine, le nettoyage et le chauffage. La fumée de cigarette est une source de formaldéhyde et d'autres composés toxiques [4, 6,7]. La quantité générée, d'un polluant donné, dépend de la nature des matériaux de base, des types et de l'intensité des activités à l'intérieur des musées ainsi que de l'efficacité des systèmes d'échange d'air et de ventilation. De nombreux autres gaz acétone, limonène, dioxyde de carbone et hexane sont générés à l'intérieur des musées, mais, fort heureusement, la plupart de ces composés organiques volatils n'ont pas d'effet agressif sur les collections et les objets du

patrimoine [4]. Le formaldéhyde est généralement associé à la pollution interne, générée en particulier par les produits de fabrications tels que le contreplaqué et autres panneaux composites. Dans l'atmosphère et en particulier depuis l'utilisation des carburants à base d'alcool, il est constaté que le niveau de formaldéhyde détecté est en augmentation [4].

La plupart des gaz polluants qui présentent un risque sur les collections dans les musées sont facilement convertis en leurs analogues acides à température ambiante avec un certain taux d'humidité relative. Le processus de corrosion généré par les aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde) est mal connu. Le mécanisme de la corrosion active résultant de l'oxydation de l'aldéhyde en acide organique n'a pas été vérifié expérimentalement. Très peu d'études dans ce domaine ont été réalisées [8].

Bradley et Thickett [9] ont observé qu'une atmosphère de teneur en formaldéhyde comprise entre 5 et 0,5 ppm, avec un taux d'humidité relative de 100 %, engendre une corrosion active sur des objets en plomb. Cependant, la corrosion à une humidité relative inférieure à 50 % est peu développée.

Jean Tétreault et al [10], ont réalisé une étude sur l'effet des vapeurs de l'acide formique, acétique et de l'éthanal sur la corrosion des substrats en cuivre et en plomb. Les résultats obtenus montrent que les produits de corrosions, formées sur le plomb dans une atmosphère de teneur en acides de l'ordre 4 ppmv (ppmv : partie par million de volumes), sont essentiellement la plumbonacrite et l'acétate de plomb. L'action des acides est significative sur le processus de corrosion, alors que celle de l'éthanal est négligeable.

Une étude de la dégradation des tuyaux des orgues (installées dans les églises en Europe) fabriquée en plomb a été réalisée par Niklasson et al [11], révèle l'effet agressif de l'acide formique et de l'acétique sur l'état de ces instruments. Mapelli E et all [12], ont identifié la présence de composés carbonylés volatils (l'acide acétique et l'héxanal) dans les musées du nord de l'Italie. Les vapeurs d'aldéhydes (méthanal et éthanal) émis par le bois sont responsables de la dégradation de plusieurs collections métalliques conservées dans des vitrines en bois au Musée National en Corée du Sud [13].

Si aucune action appropriée n'est entreprise pour lutter contre la corrosion active, l'objet métallique atteint peut se détériorer complètement. Le traitement curatif le plus utilisé est la réduction électrochimique appelée aussi stabilisation électrochimique. Le traitement consiste à

placer L'objet à traiter dans une cellule électrochimique à trois électrodes, remplie par une solution électrolytique inerte, l'objet corrodé est placé comme électrode de travail. Une polarisation cathodique est appliquée sur l'électrode de travail par l'application d'une tension constante ou variable mesurée par rapport à l'électrode de référence. Un courant cathodique est enregistré indique l'évolution du processus de réduction électrochimique des espèces électroactive présente sur l'objet corrodé.

Quelques travaux scientifiques [14, 15,16] ont été réalisés sur la stabilisation des matériaux métalliques altérés par la corrosion active dans le but et de trouver les meilleures conditions pour restaurer les collections et les biens culturels (de nature métallique) exposés ou stockés dans les musées ou les lieux de conservation du patrimoine historique.

## **V.2 Expérimentale**

### **V.2.1 Préparation des échantillons**

Les échantillons en plomb sont préparés à partir du plomb granulé (PROLABO) de pureté de 99.95 %, les granules du plomb sont fondus dans un four, puis coulés dans un moule cylindrique en acier. Le coulé est refroidi à l'air libre. Chaque pièce élaborée de forme de disque à un diamètre de 1 cm. Un traitement de finition est effectué par polissage avec du papier abrasif à base de SiC 1000 puis rincer avec de l'éthanol.

L'alliage binaire Pb-5%Sn est préparé par la dissolution de l'étain en poudre (PROLABO) de pureté de 99.95 % dans un coulé en plomb à 500 °C, la solution doit être composée de 95 % massiques en plomb pur et 5 % massiques en étain pur, en suite la solution est parfaitement mélangé, puis couler dans un moule cylindrique en acier. La solution binaire est solidifiée par refroidissement naturel à l'air libre. Les pièces élaborées subissent le même traitement de finition appliquée pour les échantillons du plomb pur.

### **V.2.2 Préparation des solutions corrosives**

Quatre milieux corrosifs ont été préparés, avec deux concentrations pour chaque milieu. Les espèces organiques utilisées sont : l'acide formique (CHOOH, 95 %), l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH, 99 %), l'acide propanoïque (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 99,5 %) et l'éthanal (CH<sub>3</sub>CHO, 95 %). Toutes les substances organiques sont de qualité analytique.

Les concentrations de la phase liquide sont basées sur une étude qui estime que la vapeur surmontant une solution de 0.03 M d'acide acétique dans un espace clos et dans les conditions de la chambre présente une teneur en acide acétique de l'ordre de 1 mg/ m<sup>3</sup> [17,18]. Des solutions de 0.3 M sont aussi préparées afin de vérifier, l'effet de la concentration sur le développement de la corrosion active et pour accélérer le processus de la corrosion active.

Les échantillons sont placés dans des bouteilles de 0.50 l scellées (avec bouchon), chaque bouteille est remplie avec 50 ml de solution corrosive, et dedans deux échantillons, l'un en plomb et l'autre en alliage plomb-étain, les deux pièces sont suspendues dans l'espace vide, avec un fil en nylon qui est lui-même fixé au bouchon de la bouteille. Aux totales il y a 8 solutions préparées et 16 pièces qui sont exposées au test, dont 8 pièces en plomb et 8 pièces en alliage plomb- 5 % étain. Le tableau suivant résume la répartition des échantillons.

**Tableau 1** Répartition des échantillons dans les différents milieux corrosifs.

Concentration	CHOOH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CHO
0.03M	Pb / Pb-5%Sn	Pb / Pb-5%Sn	Pb / Pb-5%Sn	Pb / Pb-5%Sn
0.3M	Pb / Pb-5%Sn	Pb / Pb-5%Sn	Pb / Pb-5%Sn	Pb / Pb-5%Sn

### V.2.3 Analyse du gain en masse

Le suivi de la progression de corrosion peut être effectué par la mesure du gain de masse de chaque échantillon. Le suivi consiste à faire des pesées périodiques une fois par semaine durant 65 jours. L'opération de pesée est réalisée à l'aide d'une balance analytique de précision. Les échantillons sont séchés à 60 °C pendant 24 heures avant chaque mesure.

### V.2.4 Analyse par spectroscopie Raman

L'enregistrement des spectres Raman s'est fait à l'aide de deux spectromètres, en fonction des longueurs d'onde disponibles pour chacun d'eux, le premier spectromètre dispose de deux excitations dans le domaine du visible (514 et 785 nm) et le deuxième avec excitation dans le domaine du visible (633 nm). Le premier microspectromètre est un SENTERRA RMAN Microscope (BRUKER). L'analyse dispersive se fait par un réseau, des filtres servent à éliminer la raie Rayleigh et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier recueille le signal. Deux longueurs d'onde excitatrices sont utilisées, la première (514 nm) est émise par un laser à argon ionisé, et la

deuxième (785 nm) est fournie par un laser Al-Ga-As (Aluminium, Galium Arsénique), le deuxième microspectromètre invia Raman microscope (RENISHAW) équipé d'une source de laser rouge à He-Ne de longueur d'onde de 633 nm [19].

Avant toute analyse, nous avons choisi d'utiliser différentes longueurs d'onde d'excitation sur quelques matériaux tests choisis en fonction de leur nature proche à celle des produits de corrosion de plomb, formées habituellement dans des atmosphères corrosives de nature organique. Ces Premiers essais servent à évaluer les réponses des produits et à choisir, pour l'ensemble des analyses, l'approche fournissant les meilleurs résultats pour tous les échantillons. Les matériaux tests utilisés sont la cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ) et la litharge ( $\text{PbO}$ )

En ce qui concerne les excitations dans le domaine du visible, les spectres ont été enregistrés dans les conditions suivantes : un objectif 50x (Olympus BX Optical Microscope), des puissances du laser sur l'échantillon suffisamment important pour exciter les vibrations sans dégrader le matériau avec une bonne résolution des pics, la puissance appliquée varier de 5 % à 50 % de la puissance disponible ( 400 mW pour  $\lambda=514$  nm, 800 mW pour  $\lambda=633$  nm, et 100 mW pour  $\lambda=785$  nm) et enfin un temps d'accumulation variable suivant les composés afin d'obtenir des spectres avec un rapport signal sur bruit acceptable, sauvant le temps d'accumulation utilisé est 10 secondes. Des tests d'homogénéité ont été effectués sur l'ensemble des échantillons. Pour cela, plusieurs points ont été analysés surtout lorsque la croûte formée montra des hétérogénéités apparentes.

### **V.2.5 Analyse par diffraction des rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre type X'pert Powder de Panalytical équipé d'une anticathode en cuivre ( $\lambda=1,5418$  Å), la puissance appliquée est 45KW pour une intensité de 40 mA. L'analyse est réalisée selon les conditions suivantes : angle de départ  $[2\theta] = 5^\circ$ , angle final,  $[2\theta] = 100^\circ$ , taille de pas  $[2\theta] = 0.02^\circ$  et temps de pas 0.25s. La recherche des phases consiste à sélectionner les pics ayant les intensités les plus intenses, les valeurs sont comparées avec la base de données publier par the international centre of diffraction data (PC-PDFWIN).

### **V.2.6 Mesures électrochimiques**

L'étude électrochimique est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes en verre de volume de 50 ml. La cellule est nettoyée avant chaque expérience, en la laissant tremper dans

l'acide sulfochromique concentré, durant 1 à 2 heures puis rincée abondamment à l'eau. La pièce à traiter est placée comme électrode de travail, l'électrode de référence est une électrode en calomel saturé ( $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ), Radiometer Analytical dont le potentiel par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène est 0.248V à 25 °C.

La contre-électrode utilisée est un grillage de platine .Le grillage de platine est régulièrement lavé par trempage dans l'acide sulfochromique. L'électrode est gardée dans de l'eau désionisée entre les expériences. La surface des contre-électrodes est toujours supérieure (facteur cinq fois plus grand) à la surface de l'électrode de travail. Les électrodes sont connectées à une potentiostat de marque Solartron modèle 1287 A, pilotée par un ordinateur menu d'une interface Corrware.

Les bains électrolytiques utilisés sont des solutions aqueuses de 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 0.2M KOH/éthanol tous les réactifs sont de qualité analytique. La polarisation cathodique est réalisée en mode potentiodynamique à des vitesses de balayage qui varient 0.16 et 1.00  $\text{mVs}^{-1}$  selon le degré de l'altération de la pièce, et en mode potentiostatique à des potentiels entre -1 V/ECS, jusqu'à la limite de stabilisation du bain électrolytique.

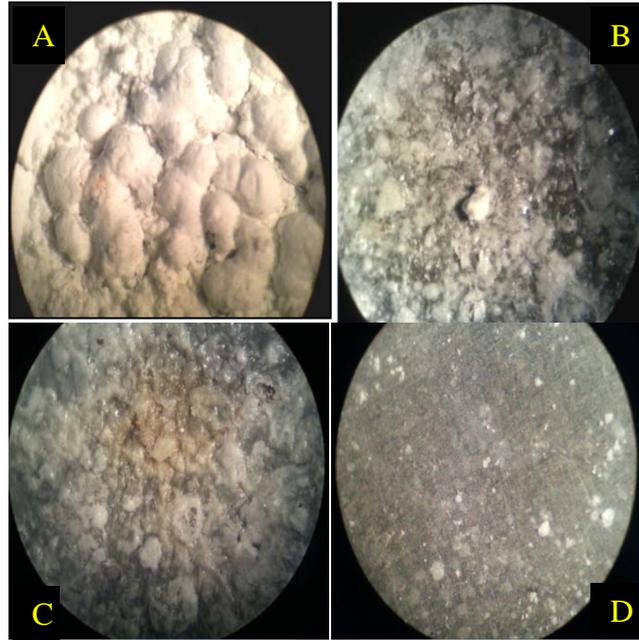
### **V.3 Résultats et discussions**

#### **V.3.1 Gain en masse**

Les pièces exposées aux différents milieux corrosifs durant 10 semaines changent d'aspects et changent de masse, une couche de corrosion est formée sur chaque pièce, la nature et l'épaisseur de cette couche changent d'un milieu à l'autre, la figure 1 présente une observation par microscope optique de l'aspect des pièces après exposition aux milieux corrosifs. La croûte formée est uniforme pour chaque pièce, et de nature poudreuse l'aspect métallique des pièces est presque masqué (dans le milieu acide acétique l'aspect métallique est totalement masqué).

L'évolution de la masse de chaque pièce pour est présentée dans la figure 2, les mesures collectées indiquent que la concentration en agent agressif affecte considérablement le processus d'attaque, plus le milieu est concentré plus l'attaque de la surface des pièces est importante, la variation de masse est plus important quand la vapeur est riche en vapeur d'acide organique.

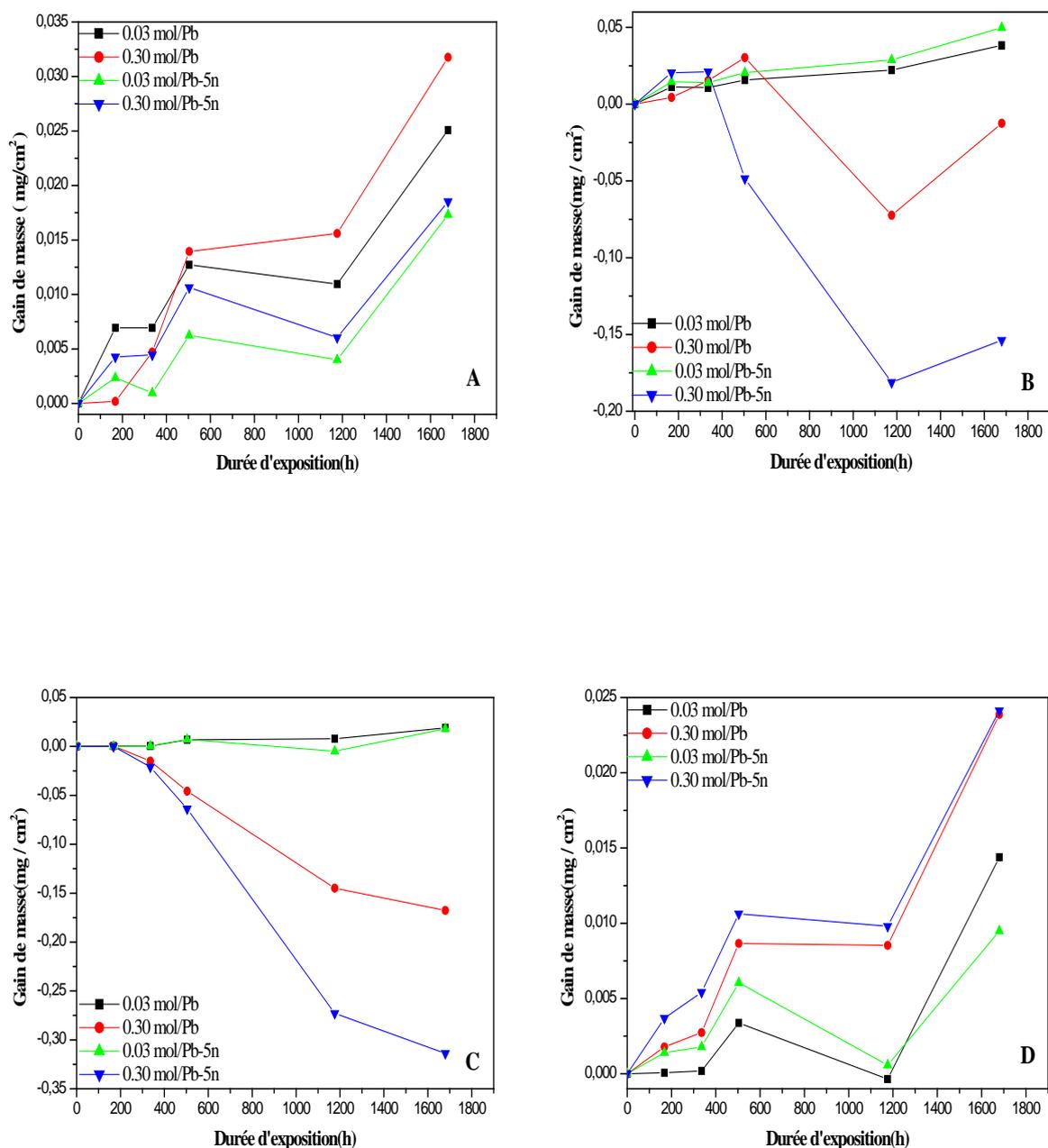
De point vu morphologique la corrosion active est développée selon le milieu exposé dans l'ordre suivant : acide acétique - acide propanoïque - acide formique - éthanal.



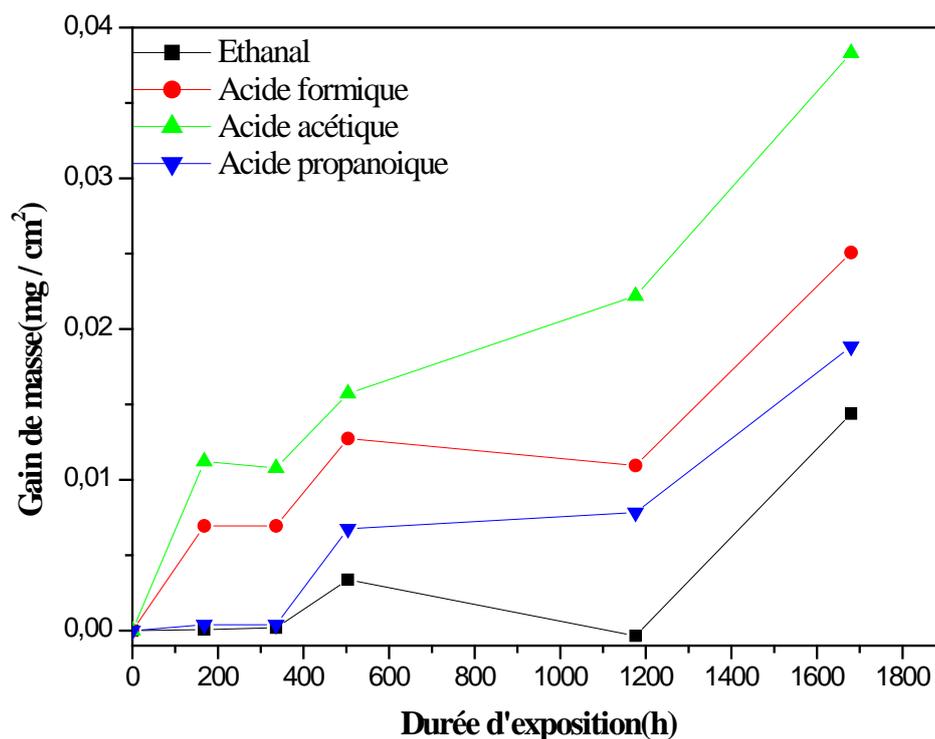
**Figure 1** : Observation par MOP de la surface des pièces après 10 semaines d'exposition aux vapeurs de solutions organiques : **A** 0.3 M acide acétique, **B** 0.3 M acide propanoïque, **C** 0.3 M acide formique, **D** 0.3 M éthanal. Magnitude 100x.

Il est remarquable de noter que la vitesse de corrosion prend d'ampleur qu'à partir de la deuxième semaine d'exposition, ce qui peut être expliqué par la détérioration de la couche passive formée sur les pièces initialement et naturellement formées, ce qui permet à la vapeur organique d'entrer en contact direct avec le métal et donc de réagir et de former une nouvelle couche sur la surface du métal, mais cette couche aura une nature active, elle permet à la vapeur de continuer à réagir avec la surface ce qui est manifesté par un gain rapide de masse après la deuxième semaine. Les courbes **B** et **C** présentent une déviation du comportement, car les pièces ont perdu de la masse, en réalité c'est le développement de la croûte de la corrosion à tel point qu'elle est devenue non adhérente à la surface et une partie de la couche externe est détachée, se qui est traduit par une perte de masse.

Les pièces exposées aux vapeurs des solutions d'acide acétique et propanoïque de 0.3 M sont fortement altérées, la mesure du gain de masse indique une perte continue de la masse des échantillons, un tel constat met en évidence l'effet corrosif de ces deux substances sur le plomb et ces alliages. La figure 3 présente une comparaison de l'évolution du gain de masse pour les quatre milieux étudiés, l'effet de l'acide acétique sur la corrosion du plomb est plus important que celui des autres substances organiques.



**Figure 2 :** Evolution du gain de masse relative des substrats de Pb et Pb-Sn en fonction du temps d'exposition aux vapeurs **A** acide formique, **B** acide acétique **C** acide propanoïque, **D** éthanal.



**Figure 3** : Comparaison de l'évolution du gain de masse relative pour les différents milieux corrosifs.

### V.3.2 Spectroscopie Raman

#### V.3.2.1 Spectres de références

Il est nécessaire de disposer une base de données de spectres Raman de référence à fin d'identifier plus aisément les échantillons analysés. Vu la nature des vapeurs organiques (acide formique, acétique et propanoïque et éthanal), la formation des sels carboxyliques du plomb est fortement probable en outre la formation des oxydes et carbonates de plomb sont souvent observés dans les produits de la corrosion du plomb, donc il est nécessaire de connaître les spectres Raman des molécules susceptibles de se former dans ces conditions. Les spectres Raman des oxydes et des carbonates de plomb sont bien documentés.

Le tableau 2 présente les différentes bandes Raman (avec leurs attributions) des oxydes de plomb et des carbonates de plomb les plus observées dans les produits de corrosion de plomb. Les données sur les spectres Raman des sels carboxyliques de plomb sont peu disponibles.

**Tableau 2** Bandes Raman pour les oxydes et les carbonates de plomb [21, 22,23].

Litharge	Massicot	Platernite	Minium	Cérusite	HC	PL	Attributions
145	143	131-161	120	71-73			vPbO
285	289	207		152		275	
336	385	367		176	321	305	
				225			
		490	549		415	421	v <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )
				683	681	681	
				838			v <sub>1</sub> (CO <sub>3</sub> )
				1054	1048.9	1049.3	v <sub>3</sub>
				1364	1052.6	1053.1	
					1363	1056.3	
				1374	1395	1385	v <sub>1</sub> (OH)
				1478			
					3533	3541 3556	

Litharge :  $\alpha$ -PbO, Massicot :  $\beta$ -PbO, Platernite: PbO<sub>2</sub>, Minium : Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cérusite : PbCO<sub>3</sub> Hydrocérusite (HC) : Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> , Plumbonacrite (PL) : Pb<sub>10</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>

Pour contourner à cette contrainte, les sels carboxyliques du formiate, d'acétate et de propionate de plomb sont caractérisés par spectroscopie Raman, les spectres obtenus sont considérés comme des spectres de référence et l'interprétation de ces spectres est effectuée par leurs comparaisons avec d'autres spectres Raman des sels carboxyliques étudiés et publiés disponibles dans la littérature.

Le spectre Raman de l'acétate de plomb est obtenu par l'analyse de l'acétate de plomb commerciale (PROLABO), et celui du formiate et propionate de plomb est obtenu par l'analyse du formiate et du propionate de plomb synthétisé.

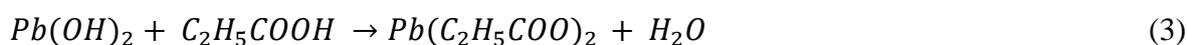
La synthèse du formiate de plomb est obtenue par l'action de l'acide formique dilué sur la cérusite selon la réaction suivante :



La cérusite est préparée par l'action d'une solution de carbonate de sodium sur une solution d'acétate de plomb à PH = 7.5, l'ajustement du pH est effectué par l'acide formique ou acétique [20].



La synthèse du propionate de plomb est réalisée selon le protocole de la synthèse du propionate de sodium. Il est obtenu par la réaction entre l'acide propanoïque sur l'hydroxyde de plomb.



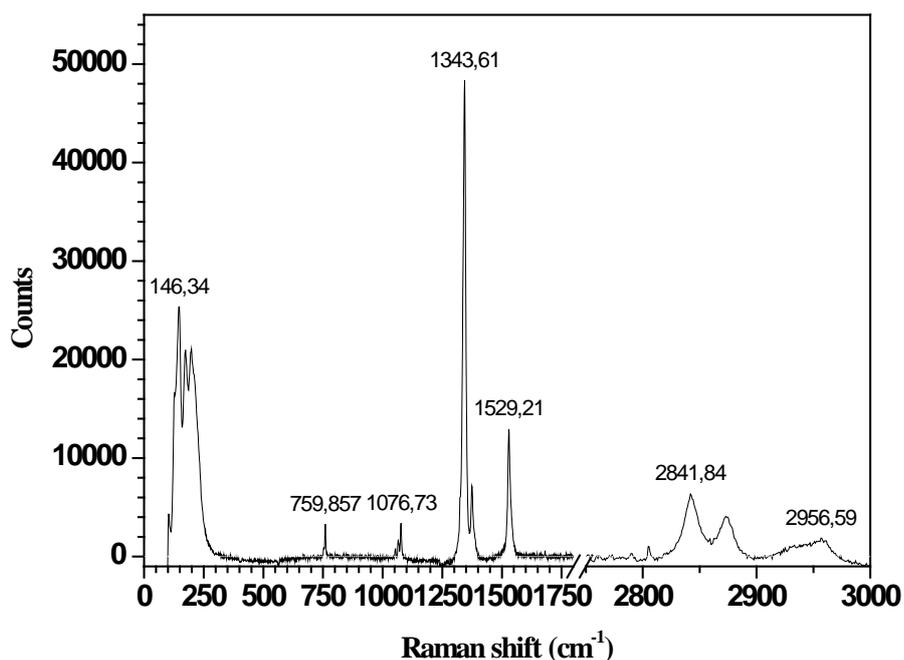
L'hydroxyde de plomb est préparé par l'action d'une solution de KOH sur une solution d'acétate de plomb [20].



#### *a. Spectre Raman du formiate de plomb*

D'après la littérature les sels d'acide carboxylique saturé présentent des bandes de vibrations d'élongation symétriques et asymétriques du groupe  $-CO_2$  entre  $1440 - 1335 \text{ cm}^{-1}$  et  $1695 - 1540 \text{ cm}^{-1}$  respectivement ainsi que des bandes de vibrations de déformation de l'ion carboxylique entre  $760 - 400 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Les sels d'ion formiate présentent des bandes entre  $1604 - 1538 \text{ cm}^{-1}$  et  $1400 - 1342 \text{ cm}^{-1}$  attribuées à l'élongation asymétrique et symétrique du  $-CO_2$  [25]. Le déplacement de fréquence observé vers  $1540 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  caractérise l'ion formate [26,26]. Les spectres Raman des sels et acides carboxyliques présentent des bandes entre  $2800$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$  attribuées au l'élongation du  $-CH$  [24,25].

Le spectre Raman du formiate du plomb enregistré (Fig. 4) présente des pics observés aux fréquences  $2841, 2874$  et  $2956 \text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique du  $-CH$ . Les sels d'ion formiate présentent des bandes proches de  $2830 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , et  $775 \text{ cm}^{-1}$  [25,26]. Le tableau.03 résume les différentes attributions des bandes observées sur le spectre Raman du formiate de plomb enregistré et celles du formiate de cuivre pour comparaison [28].



**Figure 4** : Spectre Raman du formiate de plomb synthétisé enregistré par excitation de laser 633 nm.

*b. Spectre Raman d'acétate de plomb*

Les sels d'acétate sont caractérisés par une bande intense qui apparaît entre 2925 et 2533  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à l'élongation symétrique du -CH, et une bande intense autour de 925  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à l'élongation symétrique du C-C [24,25], le spectre Raman enregistré d'acétate de plomb (Fig. 6) est aussi caractérisé par les mêmes bandes observées à 2929 et 2982  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées à l'élongation symétrique et asymétrique du -CH et à 932 et 950  $\text{cm}^{-1}$  et qui sont attribués à l'élongation symétrique du C-C de l'ion acétate. Les sels d'acides carboxyliques présentent des bandes d'élongations du  $-\text{CO}_2$  vers 1440-1335  $\text{cm}^{-1}$ , de rotation du  $-\text{CO}_2$  dans l'intervalle de 590 - 350  $\text{cm}^{-1}$  et des bandes de vibrations de déformation (balancement) de  $-\text{CO}_2$  dans l'intervalle 700 -450  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que des bandes de vibrations de déformation (cisaillement) du même groupe entre 860 — 615  $\text{cm}^{-1}$ , l'ion acétate présente des bandes d'élongation symétrique et asymétrique vers 1425 et 1580  $\text{cm}^{-1}$  [25]. L'acétate de calcium monohydrate présent des pics entre 480 et 460  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués au déplacement dû à la rotation  $-\text{CO}_2$  dans le plan du groupe  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et à la déformation du  $-\text{CO}_2$  du groupe  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ainsi que des bandes de vibrations de déformation (torsion) de  $-\text{CO}_2$  entre 686 et 660  $\text{cm}^{-1}$  [29]. Les mêmes bandes sont observées pour l'acétate de potassium et de magnésium [30].

Tableau 3 Bandes Raman du Formiate de plomb.

Formiate de cuivre Raman (cm <sup>-1</sup> )		Formiate de plomb Raman (cm <sup>-1</sup> )		Attributions
198	I	198	I	Pb-O
757	M	760	M	$\delta_s(\text{O-C-O})$
1065	F	1076	M	$\rho_{op}(\text{O-C-O}) / \delta_{op}(-\text{CH})$
1343	I	1343	I	$\nu_{as}(\text{C-O})$
1374	M	1374	M	$\rho_{ip}(\text{O-C-O}) / \delta_{ip}(-\text{CH})$
1531	I	1529	I	$\nu_{as}(\text{C-O})$
2844	F	2841	M	$\nu_s(-\text{CH})$
		2873	M	
		2956	F	$\nu_{as}(-\text{CH})$

v: élongation (symétrique et asymétrique) ;  $\delta$  : déformation (symétrique et asymétrique, dans ou or le lan) ;  $\rho$  : rotation (dans ou or le plan). I : intense, M : moyen, F : faible.

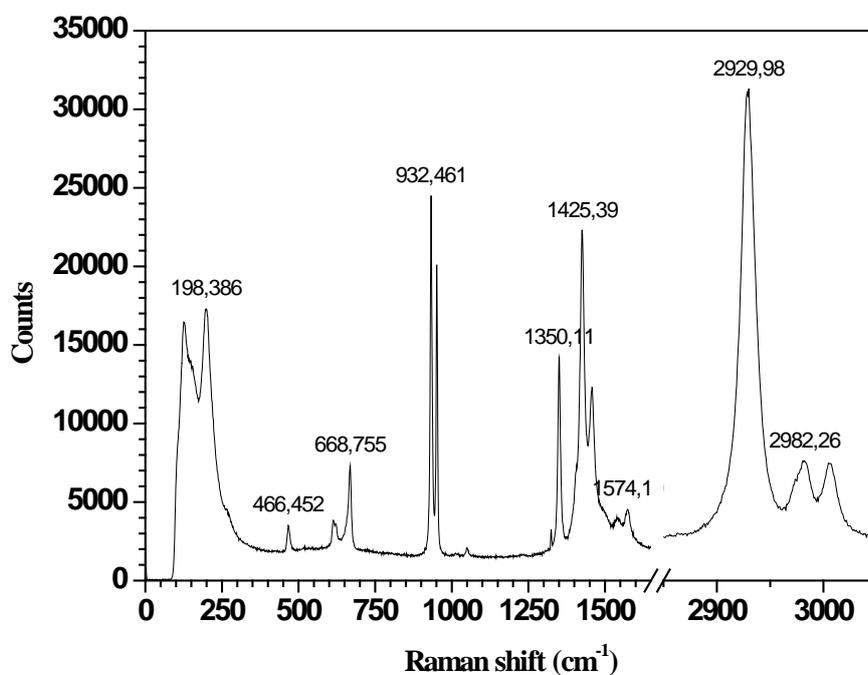


Figure 5 : Spectre Raman du d'acétate de plomb enregistré par excitation de laser de 633 nm.

Le spectre Raman de l'acétate de plomb présente les mêmes pics, et par comparaison, les différents pics sont attribués au mode de vibration correspondant. Le tableau 4 illustre les différentes attributions des bandes du spectre Raman de l'acétate de plomb et de l'acétate de calcium [29] pour comparaison.

*c. Spectre Raman de propionate plomb*

Le propionate de plomb est obtenu par la neutralisation de l'acide propanoïque avec l'hydroxyde de plomb, le protocole de synthèse est similaire au protocole de synthèse de propionate de sodium [31]. Le produit obtenu est analysé par DRX pour confirmer sa structure, la figure 6 présente le spectre DRX enregistré. Le spectre est caractérisé par les pics intenses observés vers les distances réticulaires : 12.61 °A, 6.39 °A, 3.67 °A et 2.15 °A, d'après le fichier PDF 40-1933 le produit obtenu est le propionate de plomb

**Tableau 4** Bandes Raman de l'acétate de plomb.

Acétate de calcium Raman (cm <sup>-1</sup> )		Acétate de plomb Raman (cm <sup>-1</sup> )		Attributions
		198	I	Pb-O
466-480	M	466	F	$\rho_{ip}(\text{O-C-O}) / \delta_{ip}(-\text{CH})$
620-668	F	614-668	M	$\delta(\text{O-C-O})$
931-965	I	932-950	I	$\nu_s(\text{C-C})$
1020	F	1015	F	$\rho_{ip}(-\text{CH}_3)$
1058	F	1050	F	$\rho_{op}(-\text{CH}_3)$
1364	F	1350	I	$\delta_s(-\text{CH}_3)$
1475	M	1425	I	$\nu_s(\text{C-O})$
1475	I	1456	I	$\delta_{as}(-\text{CH}_3)$
1580		1574	F	$\nu_{as}(\text{C-O})$
2932		2929	I	$\nu_s(-\text{CH})$
		2982 3006	M	$\nu_{as}(-\text{CH})$

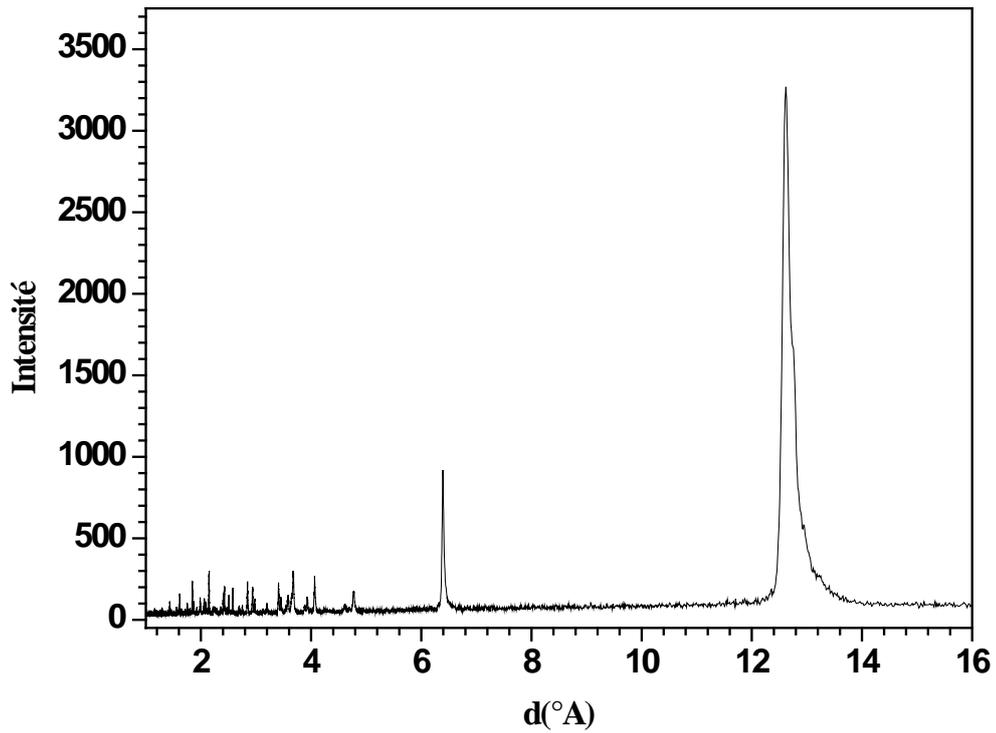


Figure 6 : Spectre de diffraction de rayon X du propionate de plomb synthétisé.

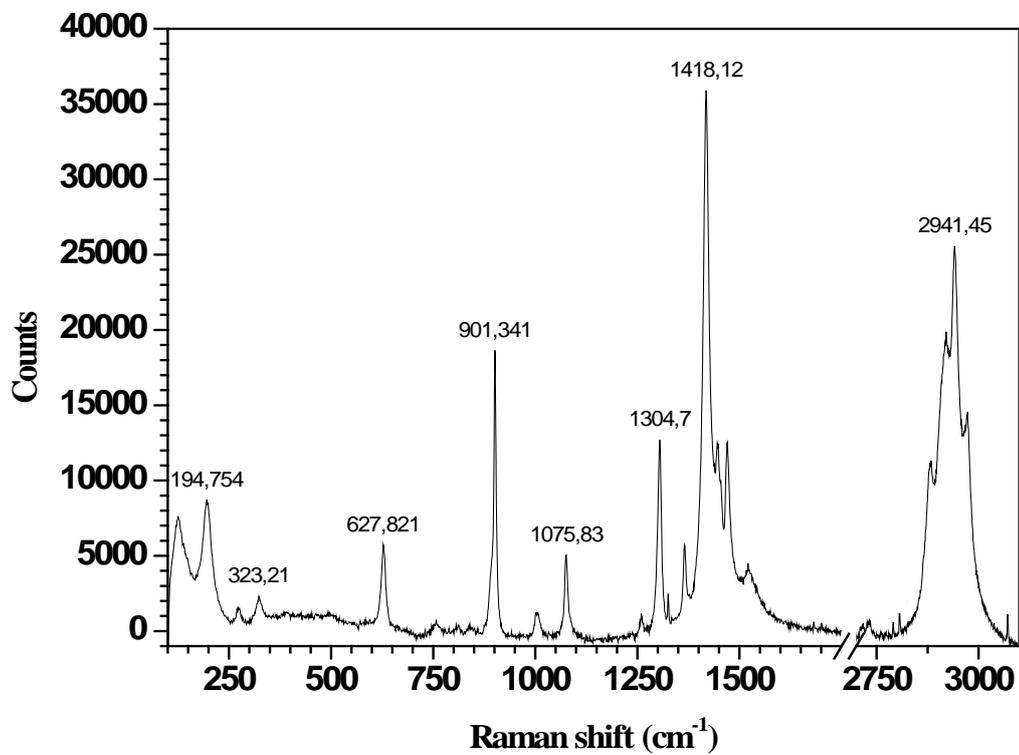


Figure 7 : Spectre Raman du propionate de plomb enregistré par excitation de laser de 633 nm.

Le spectre Raman enregistré est présenté dans la figure 7, le spectre est caractérisé par un pic intense vers  $1418\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à l'élongation symétrique du  $-\text{CO}_2$ , l'élongation asymétrique du même groupe est attribuée au pic  $1520\text{ cm}^{-1}$  [25], le pic vers  $2941\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'élongation symétrique du  $-\text{CH}$ , l'élongation asymétrique du  $-\text{CH}$  est observée vers  $2975\text{ cm}^{-1}$ , la déformation symétrique et asymétrique du  $-\text{CH}_3$  est caractérisée par les bandes  $1304\text{ cm}^{-1}$  et  $1372\text{ cm}^{-1}$  respectivement, la vibration du à la rotation du groupe  $-\text{CH}_3$  est caractérisé par la bande  $1075\text{ cm}^{-1}$ . Le pic observé à  $901\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'élongation symétrique du C-C [24, 25,27].

### V.3.2.2 Pièces altérées par vapeur d'acide formique

L'analyse par microscope Raman de la pièce exposée aux vapeurs de la solution 0.3 M en acide formique est présentée dans la figure 8, les deux spectres ne présentent pas les mêmes pics, la micro-analyse a été effectuée sur la pièce en plusieurs points, une telle observation indique que la couche formée est composée de plusieurs produits et que l'excitation avec du laser de l'longueur d'onde de 633 nm révèle des variétés outre que celles obtenues par l'excitation avec du laser à 785 nm et vice versa. Le tableau 6 illustre les différents bands observés pour les deux enregistrements.

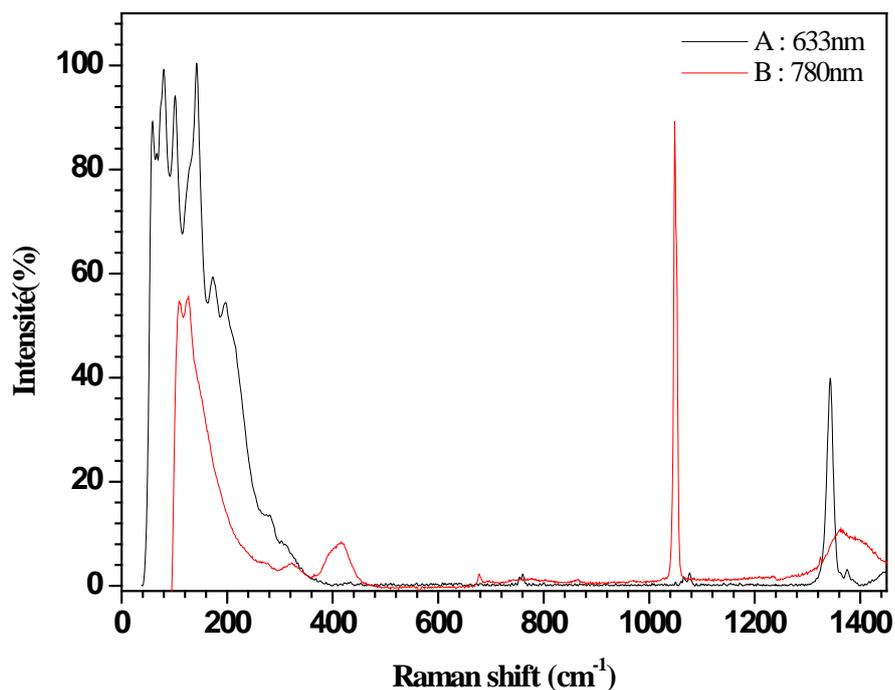
Le spectre **B** présenté dans la figure 8 est caractérisé par un pic intense à  $1049.5\text{ cm}^{-1}$  indique la présence du carbonate du plomb, les bandes observées à  $1368\text{ cm}^{-1}$  et  $419\text{ cm}^{-1}$  indiquent que l'espèce formée est l'hydrocérusite. Le spectre **A** indique la présence du formiate de plomb caractérisée par les bandes  $1530\text{ cm}^{-1}$ ,  $1343\text{ cm}^{-1}$ ,  $1076\text{ cm}^{-1}$  et  $760.5\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Le pic intense observé à  $142\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de l'oxyde de plomb

**Tableau 5** : Bandes Raman du substrat exposé aux vapeurs d'acide formique.

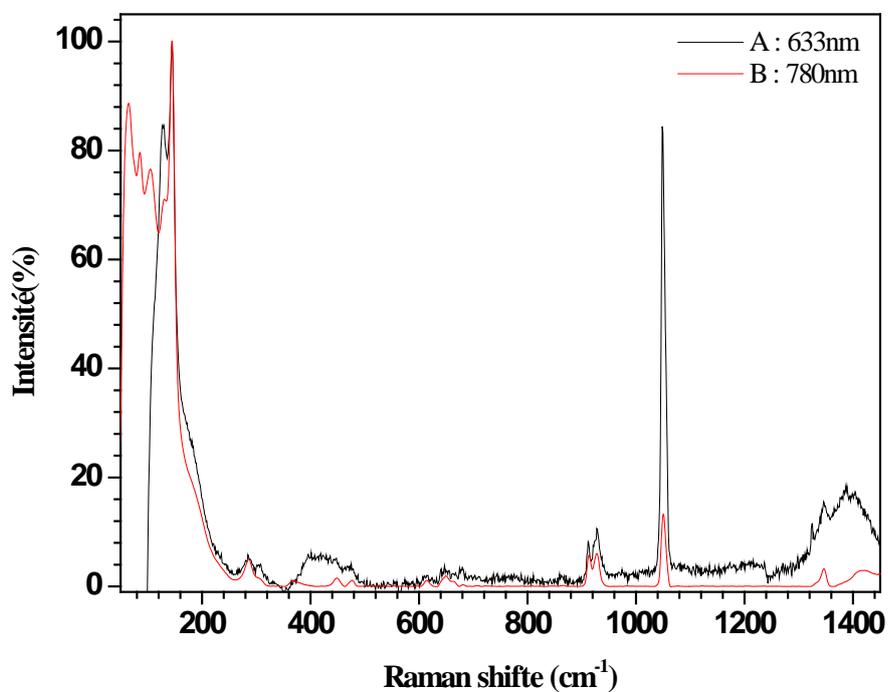
Laser (nm)	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )								
632		320	416	679		1049.5			1363
785	142				760.5		1076	1343	1374

Hydrocérusite
  Formiate de plomb
  Oxyde de plomb

*N. B. Les spectres Raman enregistrés pour les pièces en plomb et plomb-étain sont identiques.*



**Figure 8 :** Spectre Raman du substrat de plomb exposé aux vapeurs d'acide formique enregistré par excitation 633 nm et 785 nm.



**Figure 9 :** Spectre Raman du substrat de plomb exposé aux vapeurs d'acide acétique enregistré par excitation 633 nm et 785 nm.

### V.3.2.3 Pièces altérées par vapeur d'acide acétique

Les spectres Raman des pièces altérés par les vapeurs de la solution 0.3 M d'acide acétique sont présentés sur la figure 9 par l'excitation de laser de 760 nm et 660 nm respectivement. Sur le spectre **B**, les pics sur les positions  $1389\text{ cm}^{-1}$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de l'hydrocérusite, les pics observés sur  $145\text{ cm}^{-1}$ ,  $286\text{ cm}^{-1}$  et  $368\text{ cm}^{-1}$  sont attribués, à la litharge. Les pics observés (spectre **A**) vers le déplacement de fréquence de  $1422\text{ cm}^{-1}$ ,  $1346\text{ cm}^{-1}$ ,  $927\text{ cm}^{-1}$ ,  $913\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$ ,  $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $448\text{ cm}^{-1}$  et  $477\text{ cm}^{-1}$ , indiquent la présence de l'acétate de plomb, le pic observé à  $1050\text{ cm}^{-1}$  indique la présence du carbonate de plomb.

**Tableau 6** : Bandes Raman du substrat exposé aux vapeurs d'acide acétique.

Laser (nm)	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )									
632	144.5	286	368.5	448.5	477	614	650	681	913	927.5
785	145	284			477		645		912	927.8
632	1050.5	1364	1422							
785	1048.5	1389								

Hydrocérusite
  Acétate de plomb
  Litharge

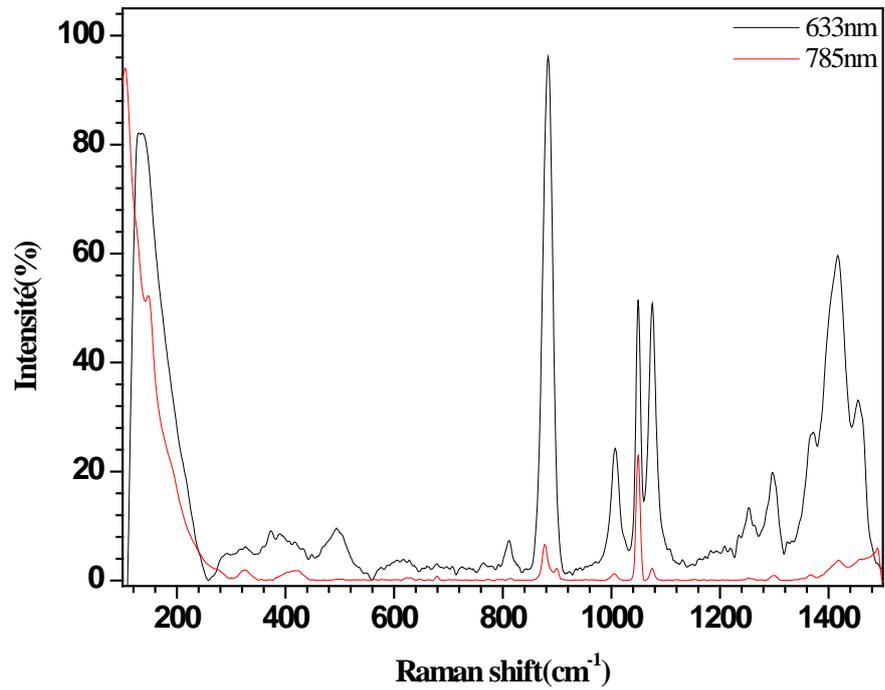
### V.3.2.4 Pièces altérées par les vapeurs d'acide propanoïque

Sur le spectre **A** (Fig. 10), les pics observés vers les fréquences  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1416\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$ ,  $1074\text{ cm}^{-1}$ ,  $1007\text{ cm}^{-1}$  et  $886\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence du propionate du plomb, l'hydrocérusite est aussi formée, suite à la présence des pics  $366\text{ cm}^{-1}$ ,  $1048\text{ cm}^{-1}$  et  $326\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes observées vers  $493\text{ cm}^{-1}$ ,  $373\text{ cm}^{-1}$  et  $130\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la platernite. De même pour le spectre **B** les bandes attribuées au propionate du plomb sont  $1418\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1251\text{ cm}^{-1}$ ,  $1075\text{ cm}^{-1}$ ,  $1005\text{ cm}^{-1}$ ,  $877\text{ cm}^{-1}$ , et celles attribuées à l'hydrocérusite sont  $1049\text{ cm}^{-1}$ ,  $1366\text{ cm}^{-1}$ ,  $419\text{ cm}^{-1}$  et  $325\text{ cm}^{-1}$ .

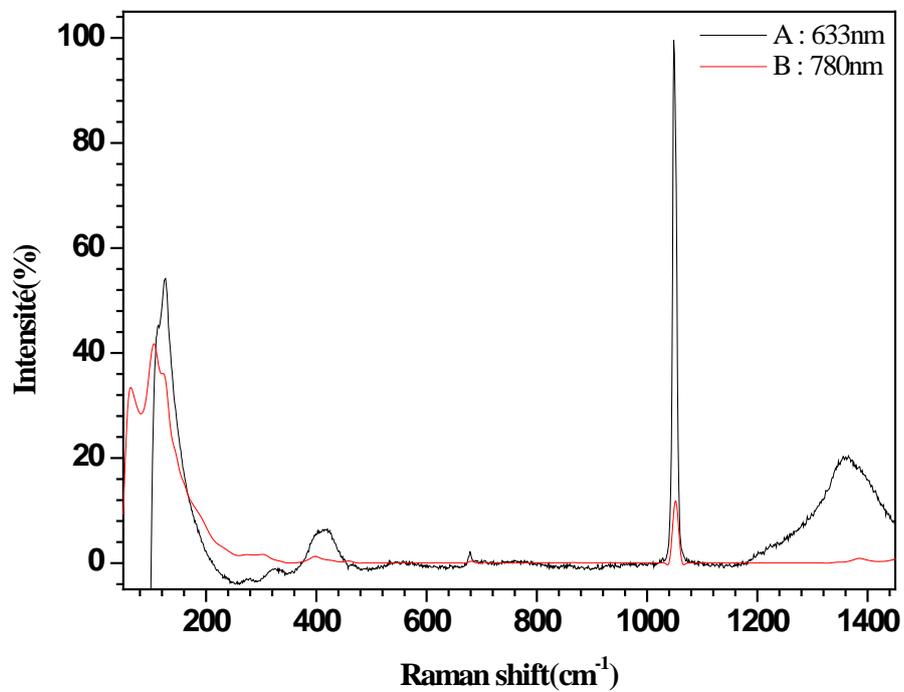
**Tableau 7** : Bandes Raman du substrat exposé aux vapeurs d'acide propanoïque.

Laser (nm)	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )									
632	130		326	373		493		811	883	
785		147	325		419		680		883	900
632	1007	1048	1074	1250	1295	1366	1416	1454		
785	1005	1049	1075	1251	1300	1366	1418			

Hydrocérusite
  Propionate de plomb
  Platernite
  Oxyde de plomb



**Figure 10 :** Spectre Raman du substrat de plomb exposé aux vapeurs d'acide propanoïque enregistré par excitation 633 nm et 785 nm.



**Figure 11 :** Spectre Raman du substrat de plomb exposé aux vapeurs d'éthanal enregistré par excitation 633 nm et 785 nm.

### V.3.2.4 Pièces altérées par les vapeurs de l'éthanal

Les spectres Raman obtenus avec l'excitation 633 et 780 nm indiquent clairement la présence du carbonate de plomb (Fig. 11). Le spectre **A** de la figure indique la présence probable de la plumbonacrite, à la suite de la présence des bandes observées vers 1383, 1051, 681, 272  $\text{cm}^{-1}$ . Il semble dextremement compliqué d'attribuer les différentes bandes Raman des spectres obtenus aux différents carbonates de plomb avec une absolue certitude. En effet, les bandes communes à la plumbonacrite et l'hydrocérusite sont très nombreuses. Les intensités relatives des bandes ne nous permettent pas de juger de la présence majoritaire de telle ou telle espèce, l'orientation préférentielle des cristaux peut influencer de manière certaine le spectre Raman obtenu, la réponse plus intense de certaines espèces peut masquer celles d'espèces moins intenses [23].

**Tableau 8** : Bandes Raman du substrat exposé aux vapeurs d'éthanal.

Laser (nm)	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )				
632	126	420	678	1048	1365
785	272		681	1051	1385

Hydrocérusite
  Plumbonacrite

### V.3.3 Analyse par DRX

L'analyse par DRX révèle les différentes phases formées sur les pièces exposées aux vapeurs d'acides organiques. Les phases formées sur les pièces de plomb et plomb - étain exposés aux vapeurs d'acide formique sont essentiellement : l'oxyde de plomb litharge ( $\text{PbO}$ ), l'hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), et le formiate de plomb ( $\text{Pb}(\text{CHOO})_2$ ) et/ou formiate hydroxyde de plomb ( $\text{Pb}(\text{CHO}_2)(\text{OH})$ ), il est constaté que les pics attribués au formiate de plomb sont plus intenses sur le spectre de la pièce Pb, ce qui indique que la quantité formée du formiate de plomb est plus importantes que la quantité formée sur la pièce en Pb-Sn, il est constaté aussi que les pics de l'hydrocérusite sont plus intenses dans le spectre de la pièce en plomb pur.

Les spectres de diffraction des RX des pièces exposées aux vapeurs d'acide acétique indiquent la formation de litharge ( $\alpha\text{-PbO}$ ), la massicote ( $\beta\text{-PbO}$ ), la platternite ( $\text{PbO}_2$ ), des carbonates de plomb et de l'hydroxyde d'acétate de plomb ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Il est constaté que la pièce en plomb pur est plus altérée (les pics des oxydes et de l'acétate de plomb sont plus

intenses). La formation du  $\text{PbO}_2$  indique que les vapeurs d'acide acétique ont un pouvoir plus oxydant que celle des vapeurs d'acide formique.

L'analyse par DRX des pièces altérées par les vapeurs d'acide propanoïque indique la présence d'un mélange d'oxydes de plomb, du carbonate de plomb et du propionate de plomb. La DRX des pièces exposées aux vapeurs de l'éthanal montre aussi que l'espèce majoritaire formée est l'hydrocérusite, un mélange d'oxydes de plomb à lieu aussi, il est remarquable que la couche formée sur la pièce plomb-étain contienne des oxydes de l'étain, essentiellement la cassitérite ( $\text{SnO}_2$ ) et l'oxyde de plomb-étain hydraté ( $\text{PbSnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), en outre la formation de la plumbonacrite ( $\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6$ ) est fortement probable, l'analyse Raman attire attention à propos de la formation de cette phase. Même pour l'analyse par DRX la certitude pour, la confirmation de la présence de la plumbonacrite restent toujours difficiles, car les deux espèces procèdent des propriétés très proches, cependant ce qui est confirmé est que l'espèce formée est un carbonate de plomb basic.

Le tableau 9 illustre les produits de corrosion qui ont été identifiés par analyse Raman et DRX sur les échantillons de plomb et plomb-étain après 10 semaines d'exposition aux vapeurs d'acides organiques.

Il est constaté que d'hydrocérusite, est formée sur tous les substrats, ce qui est dû aux conditions favorables de formation de cette variété de carbonate. Les substrats en plomb-étain sont moins altérées que les substrats en plomb pur ce qui est traduit par des pics moins intenses dans les spectres de DRX, en outre la présence des oxydes de plomb de degré d'oxydation plus élevé, montre que l'étain inhibe la corrosion du plomb, ce qui est en accord avec les mesures du gain de masse. Il est remarquable que les pics du carbonate de plomb soient plus intenses sur le substrat en Plomb-étain et les pics de carboxylate de plomb sont plus intenses sur les substrats en plomb pur pour le même milieu, une telle constatation amène à suggérer que l'hydrocérusite est produite à partir de la transformation des carboxylates de plomb. Le développement de la corrosion active sur les pièces exposées aux vapeurs d'éthanal est moins important, l'état de la surface est plus au moins conservé.

Tableau 9 : Phases identifiées par DRX sur les différents substrats.

	Acide formique		Acide acétique		Acide propanoïque		Éthanal	
	Pb	Pb-Sn	Pb	Pb-Sn	Pb	Pb-Sn	Pb	Pb-Sn
Oxyde de plomb	A	A	A	A	A	A	A	<b>P</b>
Litharge	<b>P</b>	<b>P</b>	A	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	A	<b>P</b>
Massicotite	A	A	<b>P</b>	<b>P</b>	A	A	A	A
Sesquioxyde de plomb	A	A	A	A	A	A	<b>P</b>	A
Platternite	A	A	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	A
Minium	A	A	A	A	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	A
Hydroxyde d'oxyde plomb	A	A	A	A	A	A	<b>P</b>	A
Cassitérite	A	A	A	A	A	A	A	<b>P</b>
Oxyde plomb étain hydraté	A	A	A	A	A	A	A	<b>P</b>
Hydrocérusite	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>	<b>P</b>
Plumbonacrite	<b>PR</b>	<b>PR</b>	A	A	A	A	<b>PR</b>	<b>PR</b>
Oxyde plomb carbonate	A	A	<b>P</b>	A	A	A	A	A
Formiate/ Formiate hydroxyde de plomb	<b>P</b>	<b>P</b>	A	A	A	A	A	A
Oxyde d'acétate plomb hydraté	A	A	<b>P</b>	<b>P</b>	A	A	A	A
Propionate de plomb	A	A	A	A	<b>P</b>	<b>P</b>	A	A

P : présence de la phase ; A : absence de la phase. PR : probable.

En présence d'humidité le plomb s'oxyde naturellement pour former une couche passive composée d'oxyde de plomb(II) et de carbonate de plomb (II) selon les réactions suivantes :

Réaction anodique oxydation du plomb :



Réaction cathodique réduction de l'oxygène :



Formation de l'oxyde de plomb :



Le dioxyde de carbone de l'air en équilibre avec l'eau (l'eau condensée sur la surface du plomb sous forme de film), produit des ions carbonate ou bicarbonate selon le pH.



Ces conditions favorisent la formation des carbonates de plomb

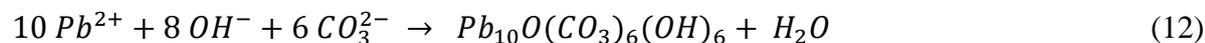
Formation de la cérusite :



Formation de l'hydrocérusite :



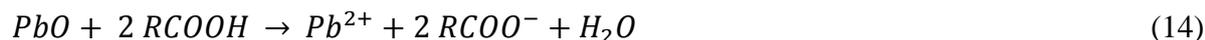
Formation de la plumbonacrite :



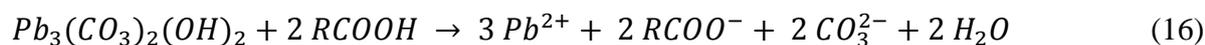
L'oxyde de plomb et les carbonates de plomb se dissolvent dans les acides carboxyliques dilués [16], ce qui signifie que le film d'oxyde et de carbonate de plomb (II) formé se dégrade par l'action des vapeurs d'acides carboxyliques condensés sur la surface des substrats. Les acides carboxyliques se dissolvent parfaitement dans l'eau :

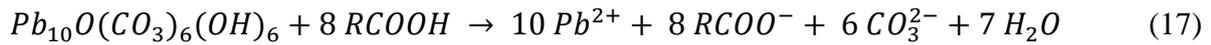


L'action de l'acide sur l'oxyde de plomb :

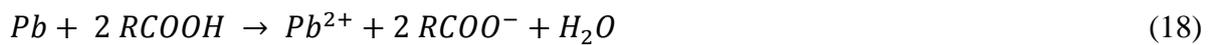


L'action de l'acide sur les carbonates de plomb :



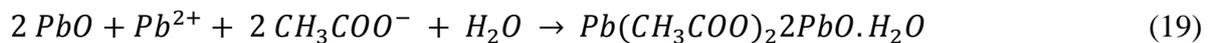


Le processus se poursuit jusqu'à ce que la surface du métal soit atteinte, la mesure du gain de masse a montré que l'évolution de cette grandeur n'est appréciable qu'à partir du quinzième jour, donc cette période correspond à la 1re phase de l'évolution de la corrosion sur les différentes pièces exposées aux vapeurs corrosives. Une fois, le film passif est détérioré, la surface du métal sera nue et elle sera exposée directement aux agents agressifs. L'action de l'acide sur le plomb :



À ce stade une nouvelle phase dans le processus entre en jeu c'est la croissance de la corrosion active [32]. L'oxydation rapide produit un excès de charges positives locales, provoquant une migration des ions négatifs dans les piqûres de corrosion. Ces ions sont principalement les carbonates, les carboxylates et les hydroxydes issus respectivement du dioxyde de carbone, acides carboxyliques, les produits dissouts et l'humidité.

Ces réactions se produisent toutes dans la phase liquide [33]. La recombinaison de ces ions forme les carbonates et les carboxylates complexes de plomb. La formation d'hydroxyde d'acétate de plomb sur les pièces exposées aux vapeurs d'acide acétique a lieu à partir du PbO selon la réaction :

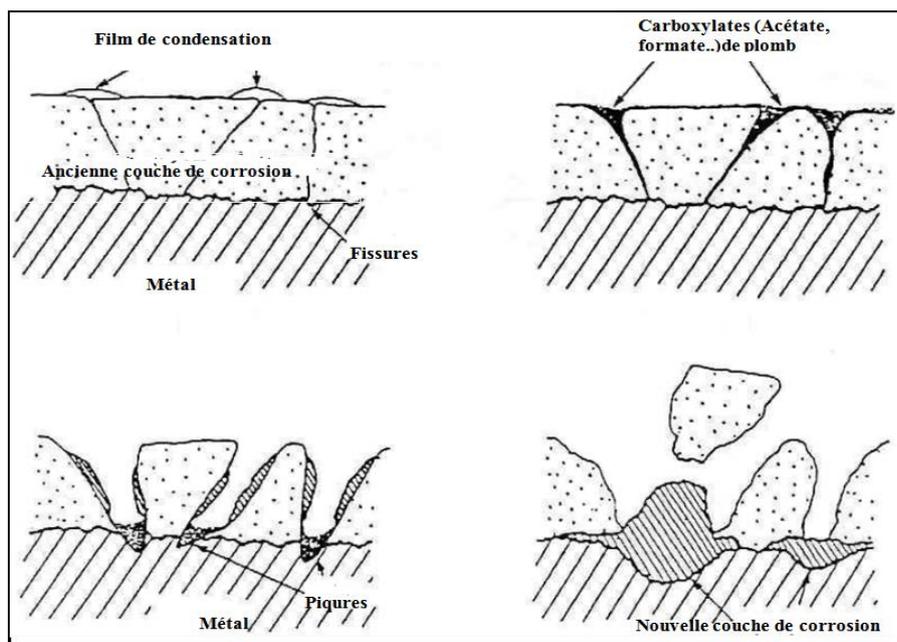


Le formiate de plomb hydroxyde observé sur les pièces exposées aux vapeurs d'acide formique a lieu aussi à partir du PbO :



Ce qui est traduit par une faible teneur en d'oxyde de plomb (II) (surtout pour les substrats exposés aux vapeurs d'acides formique et acétique), ceci a également été observé par Niklasson [17,18].

Les produits de corrosion, formés en réponse à la croissance des piqûres, se développent par couches, ces derniers sont composés essentiellement par des carbonates de plomb et des sels carboxyliques de plomb [3, 4,16].



**Figure 12** : Processus de la corrosion active du plomb généré par les vapeurs d'acides organiques, établit à partir de [16].

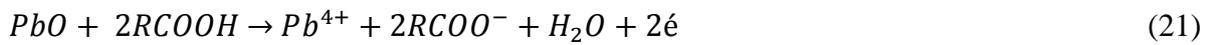
Les résultats instances de la croissance des piqûres sont la formation des épaisses taches de corrosion à l'interface du métal, la couche uniforme de corrosion, qui est toujours en dessus peut se fissurer due à l'expansion du volume des piqûres et perd son adhérence sur la nouvelle couche de corrosion.

La formation de la plattennite ( $PbO_2$ ) à lieu dans tous les milieux étudiés sauf pour l'acide formique. L'oxyde de plomb (IV) peut avoir lieu à partir du plomb (0) ou à partir du plomb (II) qui soit carbonates ou oxydes [34].

Les travaux de Yin Wang et ces collaborateurs sur le mécanisme de la formation et la stabilisation de l'oxyde de plomb (IV) montrent que les oxydes de plomb (II) et l'hydrocérusite s'oxydent en oxyde de plomb (IV) en présence d'ions chlorures et/ou du carbone inorganique dissout (CID) [34]. Lytle et Schock ont remarqué que la cérusite et l'hydrocérusite sont des phases solides intermédiaires dans la formation du  $PbO_2$  [35], il est donc fortement probable que l'oxyde (IV) de plomb formé sur les différents substrats soit le produit de l'oxydation de l'hydrocérusite et l'oxyde de plomb, les analyses par DRX ont montré qu'il n'y a pas de

formation de PbO<sub>2</sub> sur les pièces exposées aux vapeurs d'acide formique, ce qui peut être expliqué par le fait que l'oxydation du Pb (II) est catalysée par l'ion carboxylate et que l'ion formiate (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) à un pouvoir oxydant faible par rapport à celui des ions acétate et propionate. La formation du PbO<sub>2</sub> sur les pièces exposées aux vapeurs d'éthanal est fortement probable dû à la présence d'ion acétate, car l'éthanal est très volatil et il s'oxyde facilement en contact avec l'air pour former de l'acide acétique [3,4]. La formation du PbO<sub>2</sub> à partir du PbO peut-être traduite par :

Réaction anodique :



Réaction cathodique :

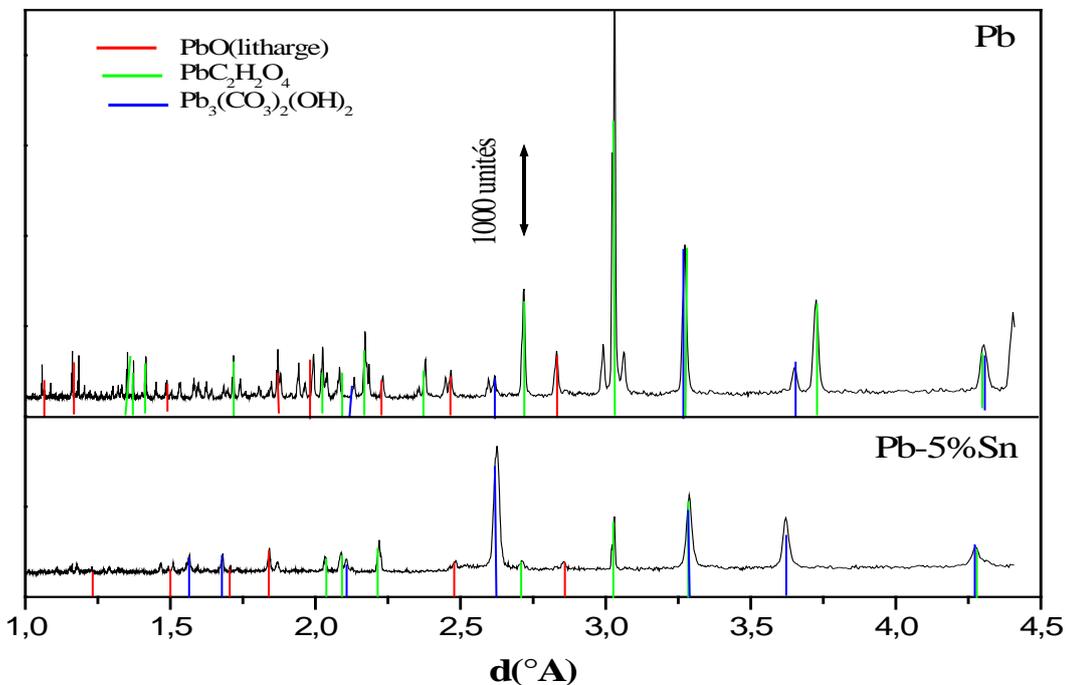


Figure 13 : Spectre DRX des substrats de Pb et Pb-Sn exposé aux vapeurs d'acide formique

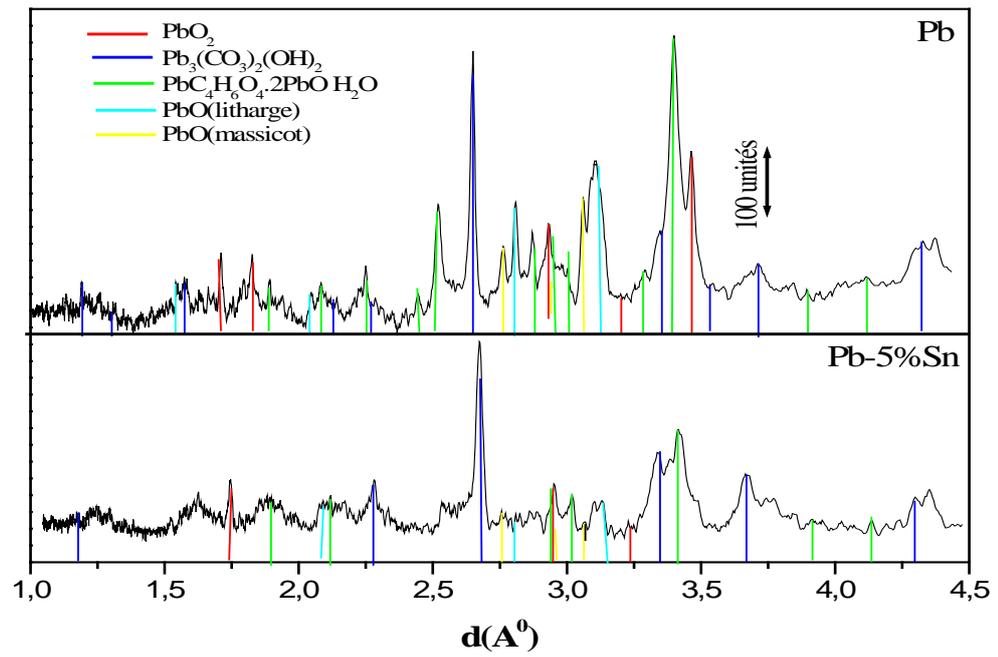


Figure 14 : Spectre DRX des substrats de Pb et Pb-Sn exposés aux vapeurs d'acide acétique

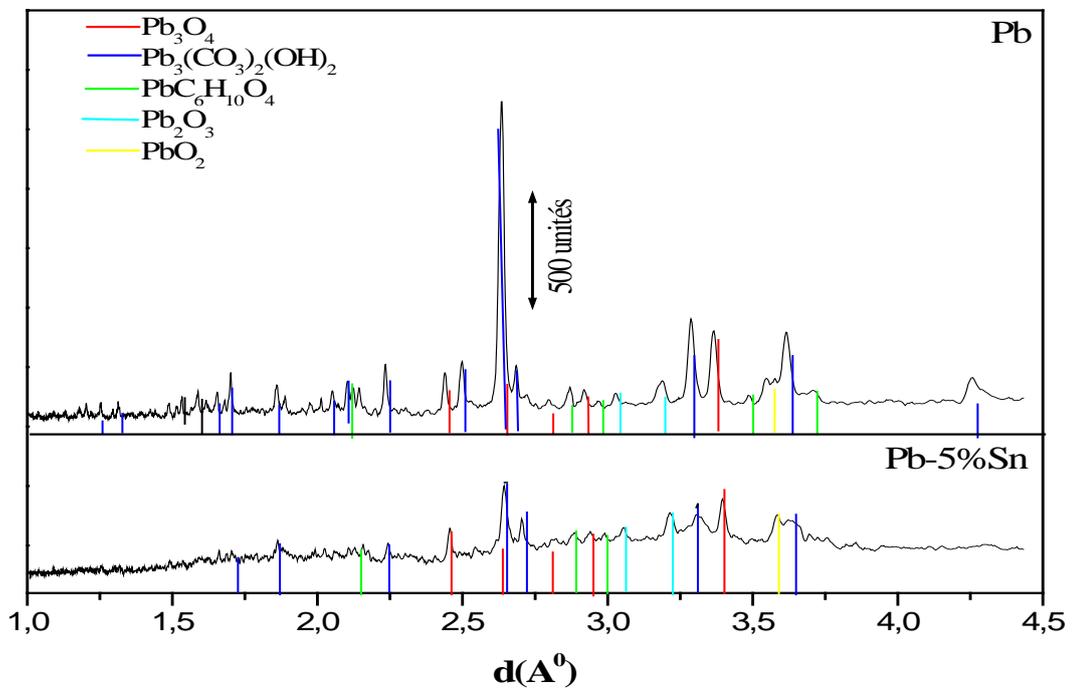


Figure 15 : Spectre DRX des substrats de Pb et Pb-Sn exposés aux vapeurs d'acide propanoïque.

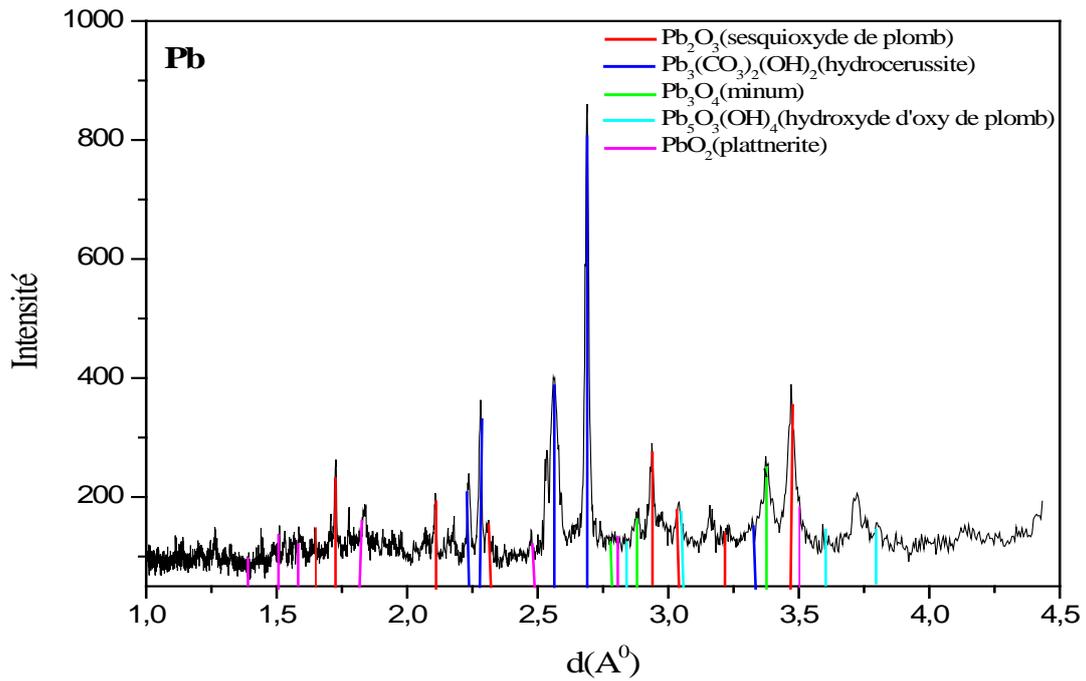


Figure 16 : Spectre DRX du substrat de Pb exposé aux vapeurs d'éthanal.

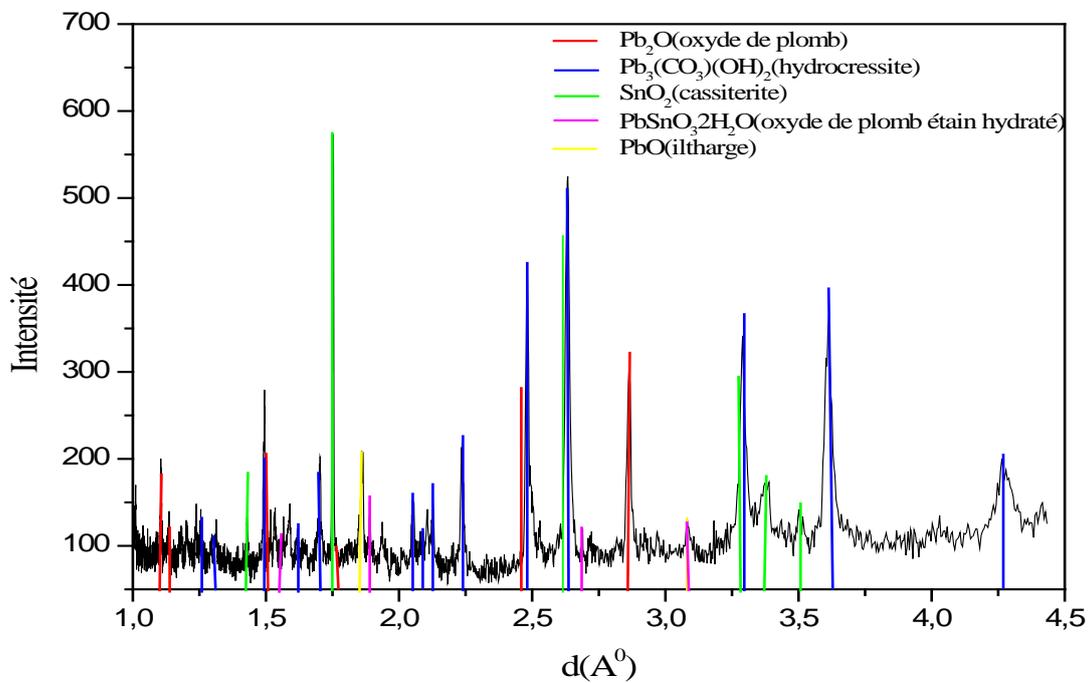


Figure 17 : Spectre DRX du substrat de Pb-Sn exposé aux vapeurs d'éthanal.

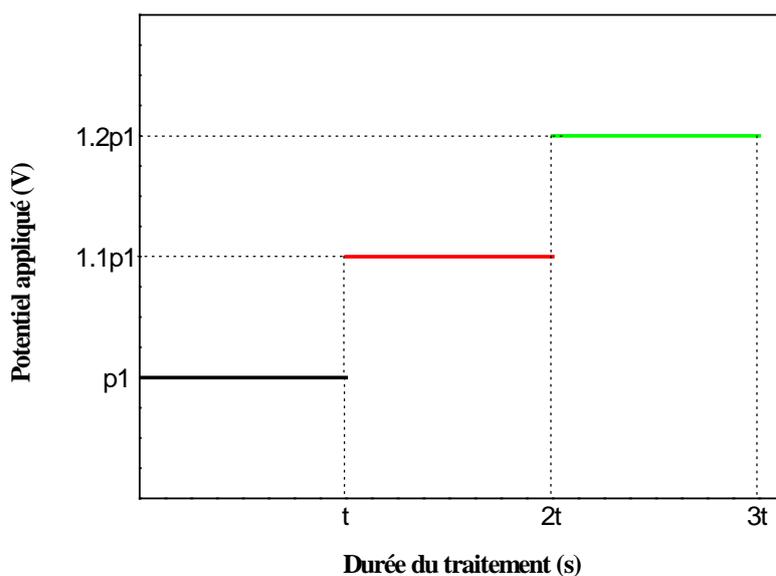
### V.3.4 Traitement électrolytique des échantillons de plomb corrodés

Plusieurs études sont réalisées dans le but de restaurer les objets métalliques en plomb altérés par la corrosion, la majorité de ces études étaient basées sur les résultats des travaux de Degriigny et Le Gall [16]. Le traitement électrochimique exposé par ces études se résume d'imposer un potentiel cathodique à l'objet à traiter dans un bain électrolytique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pendant une longue période jusqu'à ce que le courant cathodique enregistré soit constant. Parmi ces études, celle réalisée par Bart Schotte [15], qui a déduit que le traitement de stabilisation électrochimique du plomb corrodé selon les conditions proposées par Degriigny est efficace [2,16]. Une autre étude réalisée par Rocca E et ces collaborateurs sur la restauration d'un sarcophage romain en plomb corrodé, le traitement électrochimique utilisé dans cette étude consiste à polariser l'objet à traiter à un potentiel de -1.70 V/ECS dans un bain de 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de suivre l'évolution du courant cathodique jusqu'à ce qu'il devienne constant, ce qui indique la fin du processus cathodique [36].

Nos essais de stabilisation des pièces altérées par la corrosion active selon les conditions de Degriigny et le Gall, au sein du laboratoire pour tenter de stabiliser la corrosion active formée sur quelques pièces en plomb altérées par les vapeurs d'acides organiques, ont révélé quelques problèmes :

- 1-Un détachement partiel de la croûte durant les premières minutes de l'application du saut de potentiel.
- 2- Une partie de la couche de corrosion formée se dissout dans les bains électrolytiques.
- 3-La durée du traitement électrochimique, est considérablement longue.
- 4-Une couche de corrosion résiduelle reste sur la surface des pièces traitées, même après une très longue période de traitement.

Ces observations, n'ont été décrites par aucun auteur, cependant ces anomalies affectent considérablement la qualité du traitement de stabilisation électrochimique. Nous avons proposé une alternative qui présente des améliorations par rapport aux autres méthodes de restaurations des objets en plomb corrodé et qui peut être même appliquée pour d'autres matériaux métalliques.



**Figure 18 :** Schéma proposé pour la réduction électrochimique en mode potentiostatique, avec  $p$  c'est le potentiel initial appliqué.

Notre méthodologie consiste à polariser cathodiquement les objets à traiter à faible vitesse de balayage entre le potentiel à circuit ouvert jusqu'à la limite de stabilisation du bain électrolytique dans des bains de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou dans un bain non aqueux de KOH dans l'éthanol ou à polariser potentiostatiquement par palier progressif de  $-1.00$  V/ECS jusqu'à la limite de stabilisation du bain électrolytique (Fig. 18).

D'après notre recherche bibliographique, aucune étude n'a proposé l'utilisation des bains non aqueux pour le traitement de stabilisation des objets métalliques. Les essais réalisés dans ce travail montrent les avantages considérables de l'utilisation de bain non aqueux (KOH /éthanol). La stabilisation en mode potentiodynamique est aussi peu exploitée, la recherche bibliographique réalisée nous a conduits à une seule étude réalisée en mode potentiodynamique présentée par Marie-Claude Bernard [14].

#### V.3.4.1 Réduction électrochimique dans le bain de $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$

*a. Pièce altérée par les vapeurs de la solution d'éthanal 0,3 m* La réduction électrochimique de la pièce en plomb altérée par les vapeurs de la solution d'éthanal  $0.3$  M est réalisée par polarisation cathodique entre le potentiel à circuit ouvert et  $-1.4$  V/ECS à  $1.00$   $\text{mVs}^{-1}$ , dans un bain de  $0.5$  M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La pièce présente un état peu altéré (Fig. 29) la couche de corrosion formée est composée essentiellement d'hydrocérusite et d'oxydes de plomb, la courbe de polarisation obtenue est présentée dans la figure 19. Le courant cathodique commence à augmenter à partir de -1.00 V/ECS, puis il suit une évolution presque linéaire en fonction du potentiel. Le courant enregistré à la fin de la polarisation reste toujours important, donc la surface externe de la pièce porte toujours des produits de corrosion qui nécessite une autre opération de réduction. Le contrôle visuel de la surface de la pièce confirme la présence de la corrosion résiduelle sur la surface externe, la réduction (stabilisation) est incomplète, pour compléter le traitement de stabilisation une polarisation potentiostatique est appliquée avec une série de potentiel suivant le schéma de la figure 18.

La figure 20 présente la variation du courant en fonction de temps selon la procédure d'écriture au paravent la durée de traitement est fixée à 1800 s pour chaque palier de potentiel. À -1.00 V/ECS initialement le courant cathodique enregistré est important puis il décroît graduellement suit au ralentissement du processus de la réduction. Une fois la variation du courant est stable on passe au deuxième palier de potentiel. Le courant cathodique suit le même comportement, il augmente initialement puis il décroît régulièrement jusqu'à ce qu'il soit stable, cependant durant la moitié de la durée de traitement le courant est plus important que le courant mesuré à la fin du 1<sup>ère</sup> palier de potentiel, le schéma est valable pour le troisième et le quatrième palier de potentiel. À la fin du quatrième palier la pièce change d'aspect la couche de corrosion est transformée en métal.

*b. Pièce altérée par les vapeurs de la solution d'acide formique 0.3M*

Sur la figure 21 on constate que le courant augmente entre le potentiel à circuit ouvert et -1.10 V/ECS, ensuite il reste constant vers  $-4 \text{ mA.cm}^{-2}$  jusqu'à -1.40 V/ECS. L'allure de voltampérogramme indique que le processus cathodique est initialement contrôlé par transfert de charge (entre le potentiel à circuit ouvert et presque -0.80 V, puis à partir de -0.80 V un changement dans la pente de la branche cathodique suivie par un palier indique que le processus est contrôlé par transfert de masse qui est fortement probable dû à l'électrodéposition du plomb issu de dissolution du formiate de plomb. La réduction de la couche de corrosion, n'est pas complète, la continuité de traitement est réalisée par polarisation potentiostatique, (Fig. 22) après 5400 s de traitement de réduction, le courant cathodique enregistré passe de -3 à  $-0.6 \text{ mA/cm}^2$ .

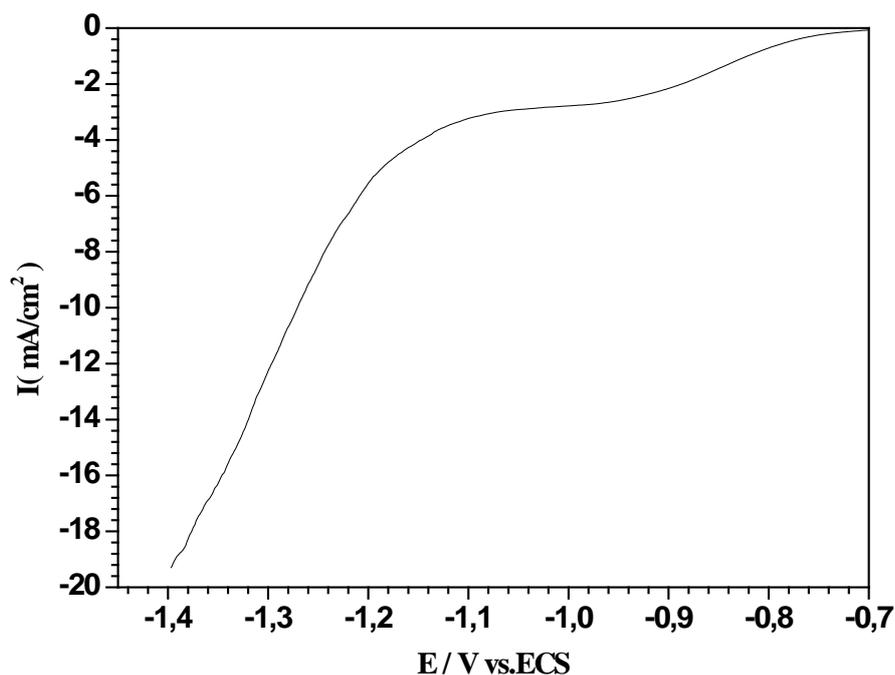


Figure 19 : Polarisation cathodique à  $1.00 \text{ mVs}^{-1}$  du substrat en Pb exposé aux vapeurs d'éthanal.

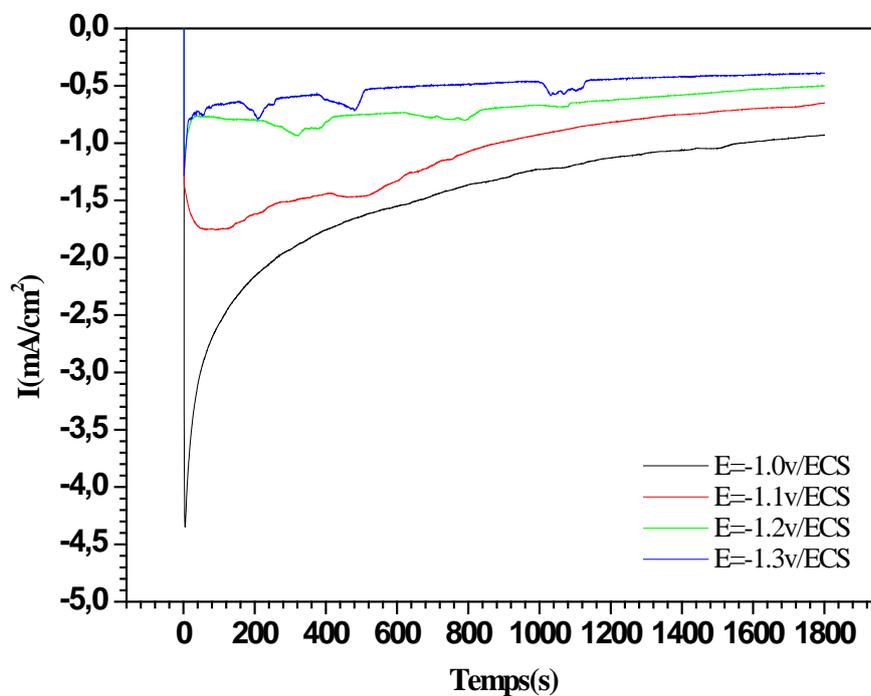


Figure 20 : Polarisation potentiostatique par palier du substrat en Pb exposé aux vapeurs d'éthanal.

À ce stade on considère que la réduction est complète. On signale ici que si l'on prolonge le traitement, le courant continu, à diminuer, mais à une vitesse très faible et le, changement morphologique de la pièce sera inaperçu.

On rappelle ici que le traitement par palier à pour objectif de donner plus de soin au traitement électrochimique de telle manière à éviter le détachement de la couche de corrosion faiblement adhérente à la surface. Cependant de point vu pratique on peut appliquer directement le potentiel à -1.30 V/ECS si on a la certitude que la couche externe devenue plus stable après le 1<sup>er</sup> traitement électrochimique.

*c. Pièce en Pb-Sn altérée par les vapeurs de la solution d'acide acétique 0.3M*

Les pièces exposées aux vapeurs d'acide acétique sont gravement altérées, la croûte formée est épaisse et composée essentiellement d'acétate de plomb, d'oxyde de plomb et du carbonate de plomb. La polarisation cathodique de cette pièce dans un bain de 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 10 et 0.16 mVs<sup>-1</sup> entre le potentiel à circuit ouvert et -1.40 V/ECS est présentée dans la figure 23. En 1<sup>er</sup> lieu la pièce est polarisée à une vitesse de 10 mVs<sup>-1</sup>, le courant cathodique enregistré est appréciable qu'à partir de - 0.90 V/ECS, le courant continu à augmenter suivant une branche cathodique presque linéaire jusqu'à -1.40 V/ECS avec un courant cathodique enregistré de l'ordre de -0.03A/ cm<sup>2</sup>. Ce test nous a permis de visualiser le comportement électroactive de la croûte formée à la surface de cette pièce qui met en évidence que le processus cathodique et contrôlé par transfert de charge. Vu la nature de cette croûte ainsi que sa composition il sera nécessaire de diminuer la vitesse de balayage, on a opté pour une vitesse de 0.16 mVs<sup>-1</sup> (vitesse de balayage conseillée par ASTM G 61) [43]. Le voltampérogramme à cette vitesse indique que le processus cathodique à lieu dès -0.60 V/ECS, le courant augmente suivant une branche cathodique jusqu'à une valeur limite de l'ordre de -27 mA.cm<sup>-2</sup>. Le courant reste constant à partir de -1.06 V/ECS. Un tel comportement indique que la cinétique est contrôlée par diffusion. Les sels carboxyliques de plomb tel que l'acétate de plomb sont solubles dans l'eau. Une fois la pièce est immergée dans le bain électrolytique, les cations du plomb (Pb<sup>2+</sup>) commencent, à se libérer. Dès qu'un balayage du potentiel cathodique est appliqué sur la pièce, la réaction d'électrodéposition du plomb, qui est un processus contrôlé par transfert de masse (diffusion) aura lieu en parallèle avec d'autres réactions cathodiques. La masse électroactive présentée sur la pièce se réduit au fur et à mesure, ce qui est traduit par le palier suivi par une diminution de courant. A -1.4 V/ECS le courant enregistré reste toujours important donc une autre opération de réduction s'impose.

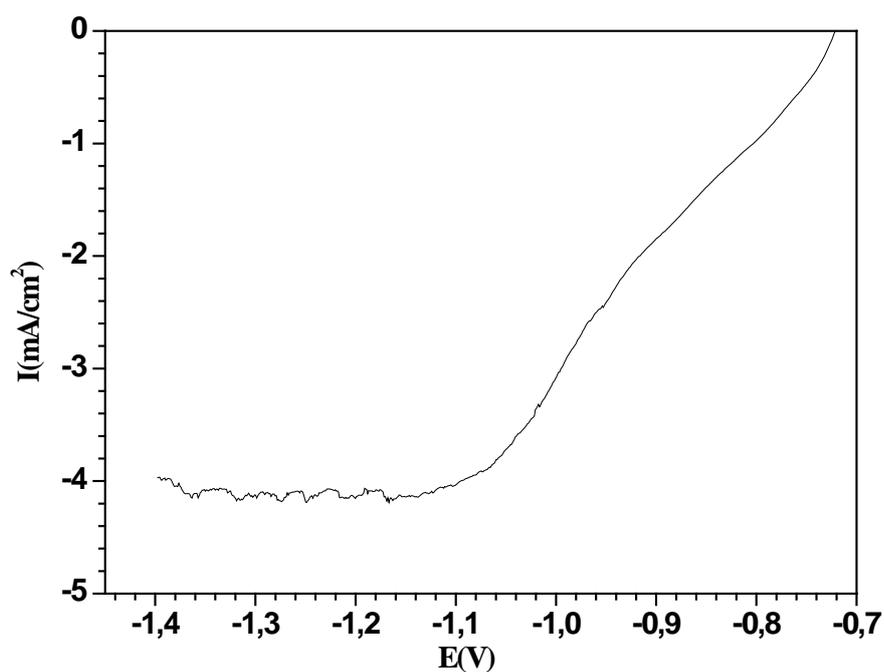


Figure 21 : Polarisation cathodique à 1 mVs-1 du substrat en Pb exposé aux vapeurs d'acide formique.

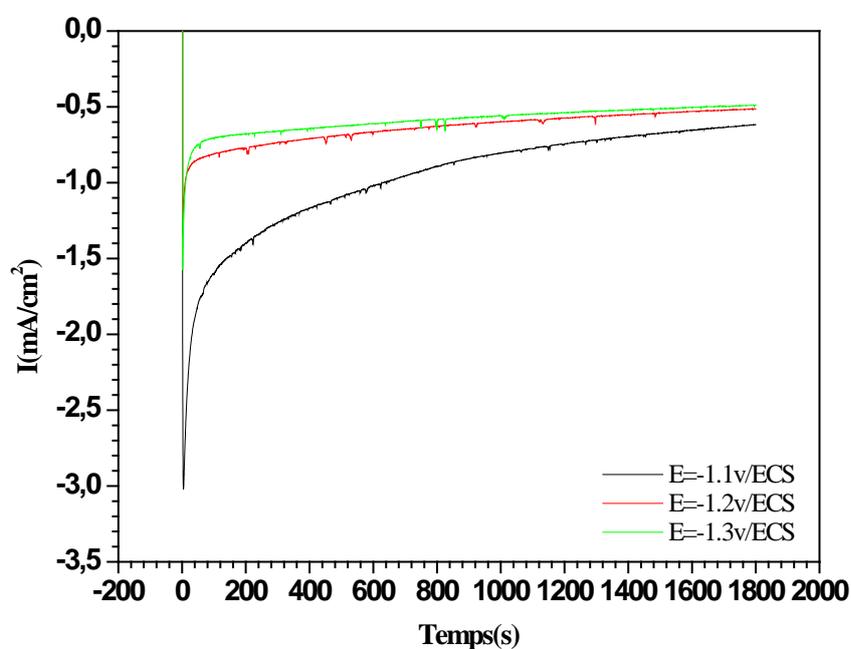
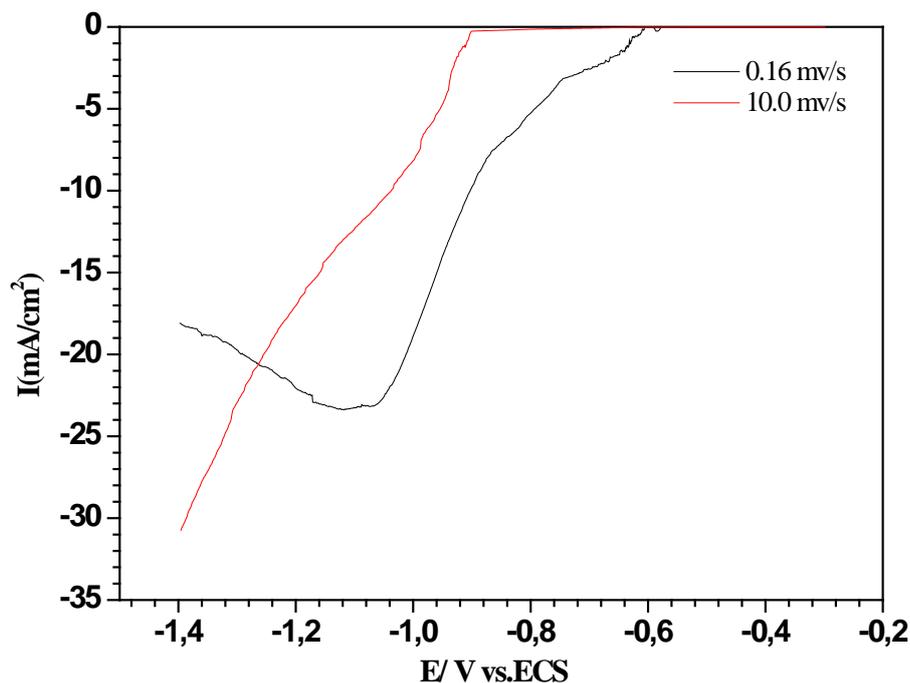


Figure 22 : Polarisation potentiostatique par palier du substrat en Pb exposé aux vapeurs d'acide formique.

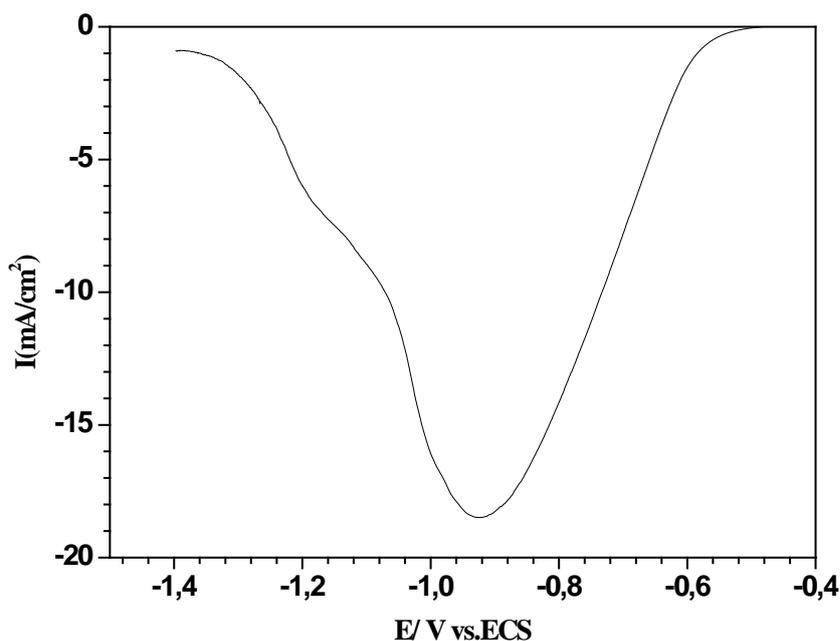


**Figure 23 :** Polarisation cathodique à 0.16 mVs-1 du substrat en Pb-Sn exposé aux vapeurs d'acide acétique.

#### V.3.4.2 Réduction électrochimique dans le bain de 0.5M Na<sub>2</sub>SO

##### a. Pièce Pb-Sn altérée par les vapeurs de la solution d'acide formique 0.3M

La polarisation potentiodynamique de la pièce en Pb - Sn exposée aux vapeurs de la solution 0.3 M d'acide formique, dans un bain de 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1 mVs-1 est présentée dans la figure 24 le voltampérogramme est caractérisé par un large pic cathodique, le courant augmente rapidement jusqu'à au pic vers -0.92 V/ECS, suite à la réduction de la couche de corrosion, au pic la vitesse de réduction atteint sa limite, le courant décroît jusqu'à se qu'il soit presque nul vers -1.4 V/ECS. La diminution de courant indique le ralentissement de la vitesse de la réaction de réduction du à la transformation des produits de corrosion en métal. À -1.40 V/ECS presque la totalité de la croûte de la surface est réduite, la pièce retrouve son aspect métallique. Il est remarquable que l'opération de réduction soit achevée en peu de temps, ce qui peut être dû à la nature morphologique de la couche de corrosion qui est peu développée sur cette pièce. La couche est composée essentiellement de format de plomb, de l'hydrocérusite.



**Figure 24 :** Polarisation cathodique à  $1.00 \text{ mVs}^{-1}$  du substrat Pb-Sn exposé aux vapeurs d'éthanal.

#### V.3.4.3 Réduction électrochimique dans le bain éthanol / KOH 0.2 M

Les pièces exposées aux vapeurs d'acides propanoïque et acétiques sont fortement corrodées, une couche épaisse est développée sur les surfaces de chaque pièce, cette couche comme était déjà mentionnée est non adhérente à la surface, de nature poudreuse et facilement détachable. Durant l'immersion des substrats dans les bains électrolytiques de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour le traitement électrochimique, on constate une dissolution partielle de la couche de corrosion, ce qui est probablement dû à la dissolution des sels carboxyliques présents dans la couche de corrosion. Une fois le traitement de stabilisation électrochimique selon la procédure d'écrite au paravent est terminé une couche résiduelle de corrosion reste sur la surface des pièces, même si le traitement est prolongé une autre fois, la corrosion résiduelle résiste à la réduction, il est constaté qu'après 24 heures de polarisation potentiostatique à  $-1.30 \text{ V/ECS}$ , la surface des pièces présente une couche de corrosion. Pour contourner ces problèmes, on a pensé de changer la nature du bain électrolytique. Le bain qui sera choisi doit satisfaire aux conditions suivantes :

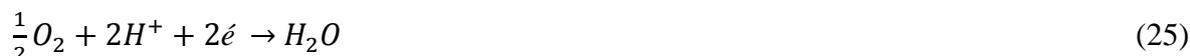
1. La solubilité des sels carboxylique, carbonates et oxydes de plomb soit faibles, pour éviter de perdre la matière de la surface des substrats par dissolution de la couche de corrosion.
2. avoir une plage de potentiel de stabilisation plus large que celle de l'eau, pour atteindre des limites de potentiels plus négatives pour accélérer le processus de réduction électrochimique.

En effet, le domaine de stabilité de l'eau est limité par les réactions d'électrolyse cathodique et anodique, la plage de potentiel de l'eau est limitée entre ces deux réactions, elle est de l'ordre de 1.30 [38]

Limite cathodique de stabilisation de l'eau :



Limite anodique de stabilisation de l'eau



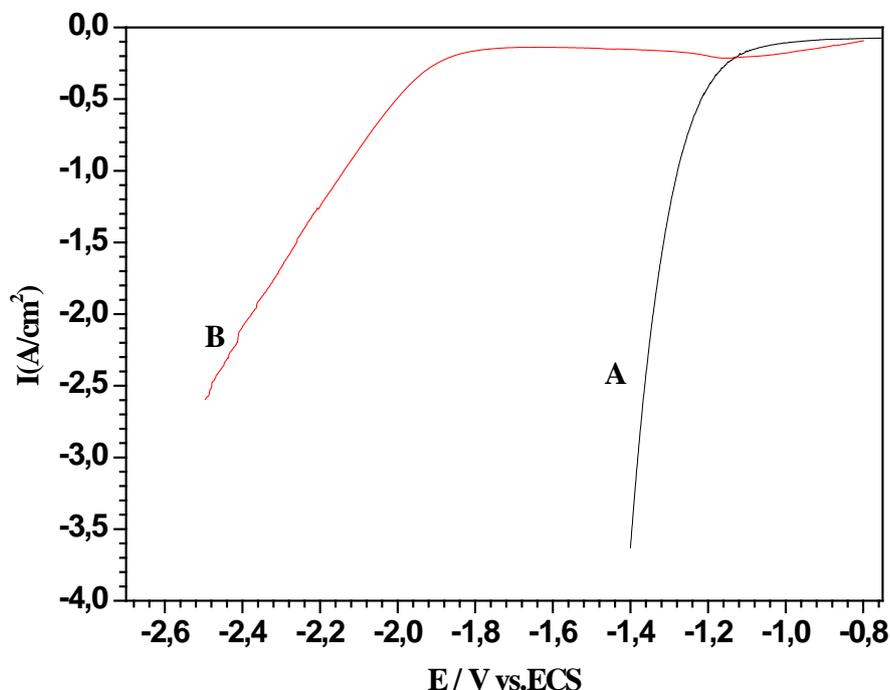
3. Avoir une bonne conductivité électrique.
4. Disponible avec un faible coût et non toxique.

Notre choix est fixé sur le bain électrolytique de l'éthanol. L'éthanol est un solvant polaire protique et miscible à l'eau en toutes proportions. Peu d'électrolytes se dissolvent dans l'éthanol cependant du fait de la nature polaire du groupement hydroxyle, l'éthanol peut aussi dissoudre des composés ioniques, comme les hydroxydes de sodium et de potassium, les chlorures de magnésium, de calcium et d'ammonium ou encore les bromures d'ammonium et de sodium. Les chlorures de sodium et de potassium ne sont eux que légèrement solubles dans l'éthanol. La constante diélectrique de l'éthanol est élevée ( $\epsilon = 25$ ), ce qui lui permet d'avoir une conductivité électrique importante [38].

#### **V.3.4.3 .1 Electrochimie du bain éthanol KOH 0.2 M**

Le domaine de stabilité de l'éthanol est plus large que celui l'eau, la réaction cathodique limite de l'éthanol est la réduction de l'hydrogène et la réaction anodique limite est celle de L'électro-oxydation de l'éthanol. Le mécanisme de l'électro-oxydation de l'éthanol n'est pas encore

totalemment compris. L'électro-oxydation de l'éthanol sur électrode de platine dans un milieu alcalin, si elle est complète mène à la formation du CO<sub>2</sub> avec la libération de 12 électrons.



**Figure 25** : Polarisation cathodique à 5 mVs<sup>-1</sup> d'un substrat en Pt dans un bain, **A** 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/eau, **B** 0.2M KOH/éthanol.

L'acétaldéhyde est reconnu comme étant un intermédiaire de la réaction. Une réaction secondaire peut aussi survenir, menant à la formation d'acide acétique. La plage de potentiel de stabilité de l'éthanol est estimée à 2 V [38,39]. La réaction d'électro-oxydation anodique de l'éthanol (si elle est complète) est [40] :



La réaction cathodique sur la cathode est la réduction de l'hydrogène :

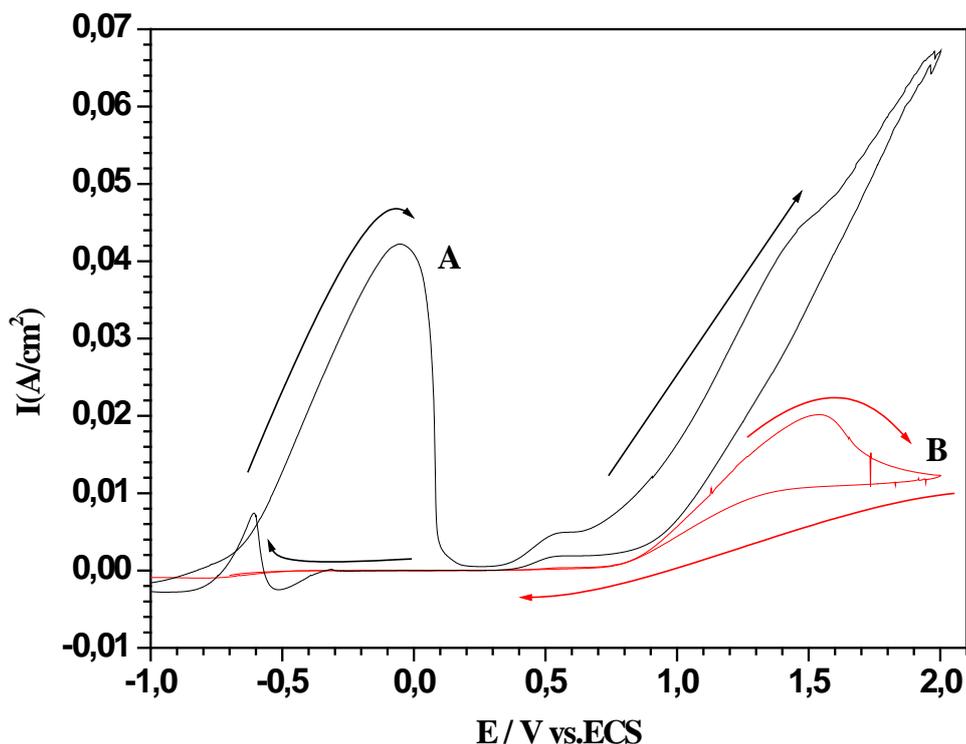


La figure 25 présente la polarisation cathodique à 5mVs<sup>-1</sup>, d'une électrode en platine dans des bains électrolytiques de 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /eau et 0.2 M KOH /éthanol entre le potentiel à circuit ouvert et -1.4 V/ECS (courbe A), -2.5 V/ECS (courbe B) pour l'eau et l'éthanol respectivement.

Sur la courbe **A**, aucune réaction cathodique n'est signalée seule la décomposition de l'eau avec réduction de l'hydrogène vers -1.2 V/ECS, sur la courbe **B** la décomposition de l'éthanol n'a lieu qu'à partir de -2V/ECS, il est clair que le domaine de stabilité de l'éthanol est plus étendu que

celui de l'eau. On a constaté que durant la polarisation cathodique du bain électrolytique éthanol 0.2 M KOH, des fines bulles commencent à avoir lieu qu'à partir de -2 V/ECS, cependant l'observation de ces bulles visuellement est difficile et au-delà de -2 V/ECS, les bulles se manifestent de plus en plus et ils ne seront remarquables qu'à partir -2.5 V/ECS. Au niveau de la contre électrode là où se déroule la réaction d'oxydation, il y a un dégagement de gaz, fort probable le CO<sub>2</sub>, il est constaté aussi qu'après une durée de traitement suffisamment lente (plus de 3 heures) le bain électrolytique change d'aspect (le volume initial du bain est 50 ml) et la solution devienne plus trouble et son odeur devienne plus piquante, ces observations indiquent qu'il y a formation des produits issus de l'oxydation de l'éthanol, qui sont principalement de l'acide acétique et l'éthanal.

L'électrooxydation de la solution 0.2M KOH / éthanol sur du platine et du graphite est étudiée par voltamétrie cyclique entre -1 V/ECS et 2 V/ECS à une vitesse de balayage de 5 mVs<sup>-1</sup>, (Fig. 26). Le sens d'un balayage de potentiel -1 V jusqu'à 2 V balayage aller, suivi du balayage de retour où le potentiel diminue jusqu'à -1 V. Sur l'électrode de platine aux potentiels les plus cathodiques (courbe **A**), il y a adsorption de l'éthanol. Lorsqu'il y a adsorption de molécules d'éthanol, celle-ci est dissociative [40,41], si bien que la surface est contaminée par des produits de décomposition de l'éthanol (CO, CH<sub>x</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>y</sub>) fortement adsorbés à des potentiels inférieurs à -0,2 V. Toutefois, à ces potentiels, il n'y a pas d'oxydation massive de l'éthanol (et donc, il n'y a pas de génération d'un courant anodique) puisque les sites d'adsorption sont bloqués par les produits de décomposition. La surface restera ainsi empoisonnée jusqu'à ce que le potentiel atteigne une valeur seuil où l'énergie est suffisante pour les oxyder. À partir de E<sub>s</sub> (potentiel seuil) le voltampérogramme du Pt dans l'éthanol montre une augmentation de courant et celui-ci augmente avec le potentiel pour former un pic dont le maximum est vers -0.06V/ECS. La diminution du courant suite au maximum du pic est due à la formation de l'oxyde de platine (PtO) qui est un mauvais catalyseur pour l'oxydation de l'éthanol [42]. Vers -0.3 V, l'oxydation de l'éthanol reprend pour former un 2<sup>ème</sup> pic avec un palier à 0.55 V/ECS puis le courant augmente une autre fois suite à la décomposition de l'éthanol. Lors du balayage en sens inverse, le platine est sous forme de PtO et ne catalyse pas la réaction d'oxydation de l'éthanol jusqu'à ce que le potentiel atteigne -0.31 V/ECS, la réduction des oxydes de platine débute à ce potentiel.



**Figure 26** : Profils d'un voltampérogramme cyclique enregistré entre -1 et 2 V/ECS à 5 mV/s, A électrode de platine B électrode en graphite.

Le courant d'oxydation de l'éthanol augmente à partir de ce potentiel. En balayage retour, le maximum du pic d'oxydation de l'éthanol est à un potentiel plus négatif que -0.60 V/ECS et les deux pics d'oxydation sont donc décalés l'un par rapport à l'autre. Les courants obtenus sont des courants transitoires toujours issus d'une surface partiellement ou totalement empoisonnée par des fragments d'éthanol [43].

L'électrooxydation de l'éthanol est une réaction multi étape très complexe mettant en jeu douze électrons par molécule d'éthanol, ainsi que plusieurs intermédiaires de réaction. Même si les recherches touchant cette réaction s'échelonnent durant de longues années, le mécanisme réactionnel reste toujours un sujet de recherche.

Plusieurs chemins réactionnels sont possibles pour oxyder l'éthanol, entre autres parce que cette molécule peut s'adsorber (électro-adsorption où un lien C-Pt est créé) de différentes façons à la surface de l'électrode. Ces différentes possibilités sont représentées à la figure 26 et sont le point

de départ des différents chemins réactionnels possibles conduisant à l'électrooxydation de l'éthanol [44]. Il a été rapporté dans la littérature que les différents chemins réactionnels proposés à la figure 27 peuvent être pris en parallèle lors d'une même expérience [40]. Cette figure se lit verticalement, avec les chemins d'oxydation incomplète (ou partielle) à gauche et ceux d'oxydation complète à droite (formation de CO<sub>2</sub>). Ce mécanisme a été proposé par Simoes et al. Sur la base d'études de réflectance infrarouge et chromatographique in situ.

On constate tout d'abord que l'éthanol peut s'adsorber de trois façons différentes sur le platine : par un ou par deux atomes d'hydrogène se trouvant sur l'atome de carbone en alfa du groupement alcool (respectivement montré à la première étape du chemin #1 et du chemin #2 (qui est répété au #3), puis par deux atomes d'hydrogène sur des atomes de carbone différents (première étape du chemin #6). Le chemin réactionnel #1 est court et mène à la formation d'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>COH). Cette oxydation incomplète de l'éthanol peut se poursuivre, mais seulement si l'acétaldéhyde se ré-adsorbe à la surface du catalyseur, ce qui est schématisé par l'étape #3. À partir de cet intermédiaire d'acétaldéhyde adsorbé, la réaction peut se terminer de façon incomplète en menant à l'acide acétique (flèche #4) ou bien à la scission du lien C-C (flèche #5, suivi de la flèche #7). Par contre, si l'éthanol est initialement adsorbé par deux atomes d'hydrogène liés au même atome de carbone (en alfa du groupe alcool), il y aura formation d'acide acétique (flèche #2) et la réaction sera incomplète. Le fait que l'acide acétique soit soluble et puisse migrer loin de l'électrode rend ce composé difficilement ré-adsorbable par le platine. De plus, on rapporte que l'acide acétique réagit avec l'éthanol pour former de l'acétate d'éthyle, ce qui limite ses chances de se ré-adsorber [40]. Enfin, le dernier chemin réactionnel proposé par la figure 26 débute avec une molécule d'éthanol adsorbée via ses deux atomes d'hydrogène liés à deux carbones différents (flèche #6), ce qui permet l'oxydation complète de l'éthanol en CO<sub>2</sub> (flèche #7). Afin d'obtenir la densité d'énergie théorique mentionnée plus haute, il faut impérativement oxyder complètement l'éthanol jusqu'au CO<sub>2</sub> et ainsi récupérer les 12 électrons par molécule d'éthanol. La difficulté de cette oxydation totale s'explique en grande partie par le lien chimique C-C qui est difficile à briser. Ce lien covalent doit être rompu pour compléter la réaction.

Le voltampérogramme du graphite dans le même bain électrolytique est présenté par la courbe **B**, le courant d'oxydation n'a lieu qu'à partir de 0.70 V/ECS, le courant d'oxydation augmente modérément vers le pic à 1.53 V/ECS, en suite il décroît en raison de la contamination de la surface par les produits d'oxydations, au balayage retour aucune réaction électrochimique n'est enregistrée.

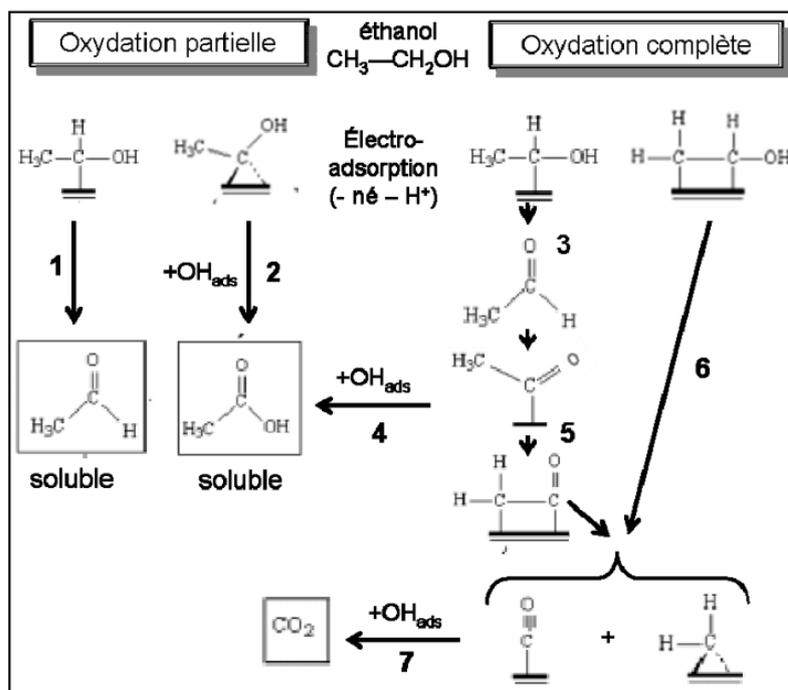


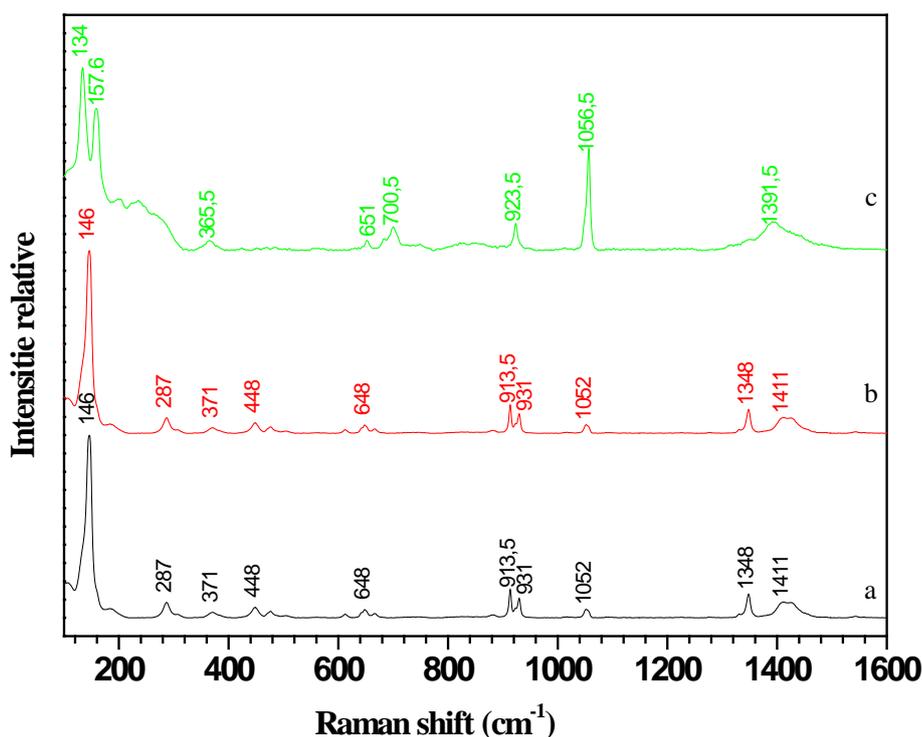
Figure 27 : Schéma du mécanisme de réaction d'électrooxydation de l'éthanol. Adaptée de [44].

Il en résulte que l'utilisation d'anode (contre électrode) en platine est plus tolérable (efficace), il permet de minimiser l'énergie consommée durant l'opération de la réduction électrochimique, ainsi qu'une meilleure exploitation du bain électrolytique d'éthanol, car si l'oxydation de l'éthanol engendre la formation d'acide acétique, le processus de la réduction va être gêné par la présence de cette molécule. Elle est la source des  $H^+$ , ce dernier à un potentiel de réduction faible, donc il a dégagement d'hydrogène à la cathode (électrode de travail) à des potentiels plus faibles que ceux de réduction des produits de corrosion, il aura un risque important de détachement de la couche de corrosion, depuis que le milieu est alcalin ce risque est réduit de fait qu'il y'a neutralisation des ions  $H^+$  par  $OH^-$ , cependant si l'expérience se prolonge pour des durées importantes, le bain se contamine en avantage en acide acétique ainsi que d'autres produits, donc il sera nécessaire de rafraîchir le bain électrolytique.

### V.3.4.3 Effet du bain sur la solubilité des produits de corrosion

On a constaté que les bains électrolytiques aqueux présentent un certain pouvoir de solvation des produits de corrosion, ce qui limite considérablement l'efficacité de l'opération du traitement de stabilisation. La figure 28 présente les spectres Raman de trois fragments d'une pièce en plomb exposée aux vapeurs d'acide acétique, le 1<sup>er</sup> fragment (a) est analysé avant émergence dans

les solutions électrolytiques, le 2e fragment (b) est émergé dans le bain électrolytique de KOH 0.20 M / éthanol, durant 30 minutes et le 3e fragment (c) est émergé dans une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5 M pendant 30 minutes. On constate que les spectres (a) et (b) présentent les mêmes pics, les principales bandes de l'acétate de plomb sont visibles (1411, 1348 et 913 cm<sup>-1</sup>). Cependant quand le fragment est émergé dans la solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> l'acétate de plomb sur le substrat est dissous dans la solution, ce qui est traduit par la disparition des bandes de l'acétate de plomb sur le spectre (c).



**Figure 28 :** Comparaison entre les spectres Raman des trois fragments d'un substrat en plomb corrodé par les vapeurs d'acide acétique (a) spectre initial (b) après émergence dans le bain d'éthanol/ KOH 0.2 M (c) après émergence dans le bain Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.5 M.

#### V.3.4.4 Réduction dans le bain d'éthanol / KOH 0.2 M

*a. Pièce en Pb altérée par les vapeurs de la solution d'acide propanoïque 0.03M*

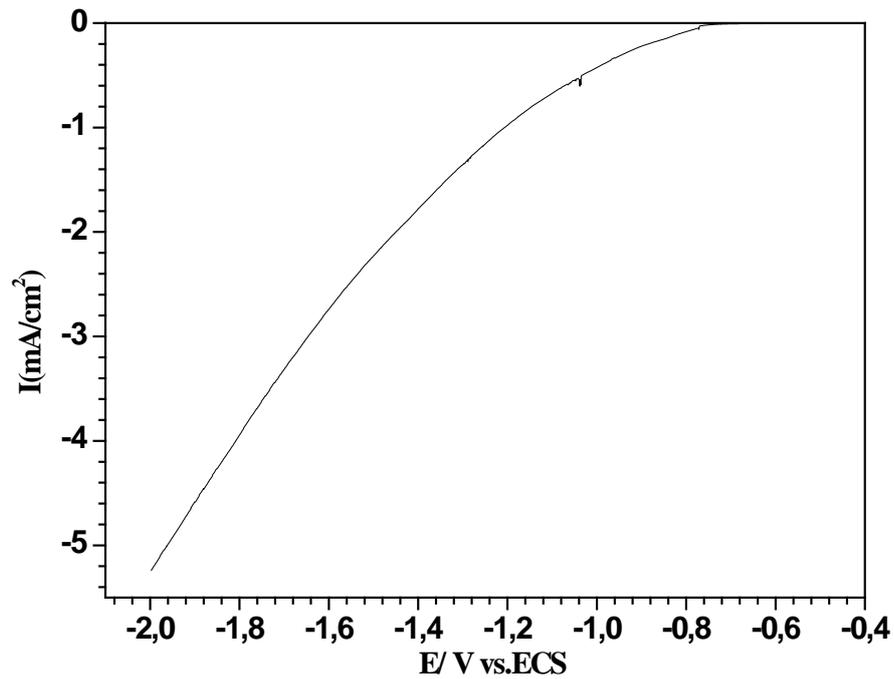
La polarisation cathodique entre le potentiel à circuit ouvert et -2 V/ECS de la pièce en plomb exposée aux vapeurs de la solution 0.03M acide propanoïque dans un bain d'éthanol / KOH 0.2

M à  $1.00 \text{ mVs}^{-1}$  est présentée dans la figure 29, le courant augmente d'une façon proportionnelle suivant une branche cathodique, ce comportement montre que le processus cathodique est contrôlé par transfert de charge. Il est constaté que la couche formée sur les surfaces de la pièce reste stable, le détachement partiel de la couche de corrosion dû à la polarisation ou par dissolution n'a pas lieu.

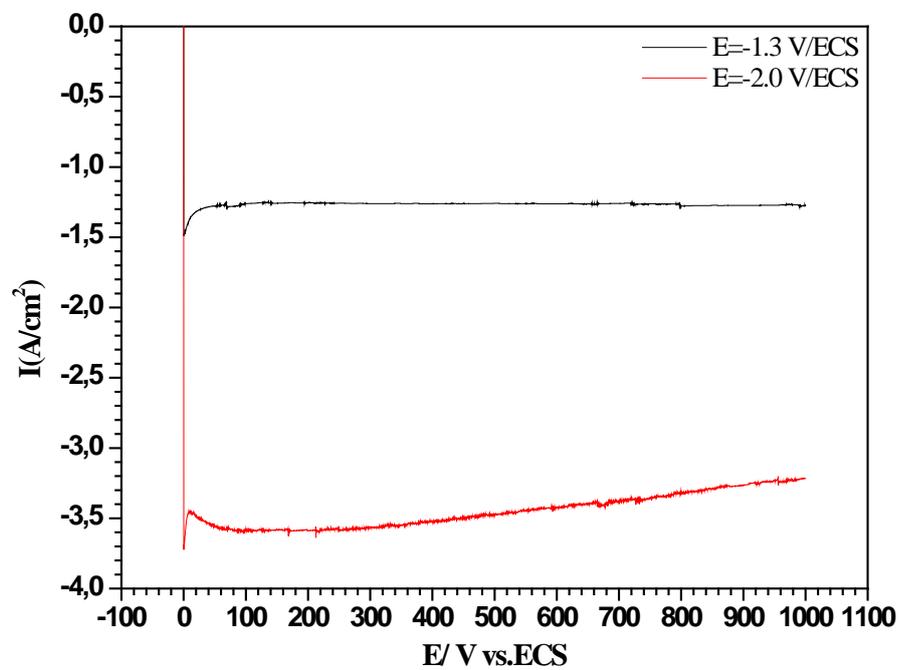
À la suite, la pièce est polarisée par potentiel imposé dans le même bain électrolytique à  $-1.30 \text{ V/ECS}$  et  $-2 \text{ V/ECS}$  respectivement durant 1000 s (Fig. 30), à  $-1.30 \text{ V/ECS}$  le courant enregistré est  $-1.2 \text{ mA.cm}^{-2}$  reste inchangé jusqu'à la fin de l'expérience, donc le processus cathodique dans ces conditions est extrêmement long, à  $-2.00 \text{ V/ECS}$  le courant mesuré est  $-3.5 \text{ A.cm}^{-2}$  durant les premiers 100 s, il diminue progressivement jusqu'à  $-3.2 \text{ A.cm}^{-2}$  à la fin de la polarisation. Dans ces conditions, le processus de la réduction cathodique est plus rapide cependant il reste toujours lent, une durée de traitement plus allongée sera nécessaire pour réduire la corrosion résiduelle.

Après 10 semaines d'exposition aux vapeurs agressives, selon les conditions mentionnées dans le tableau 1, tous les échantillons sont réduits par voie électrolytique dans un bain de  $0.2 \text{ M KOH}$  dans l'éthanol par voie potentiostatique par palier à partir de  $-1 \text{ V/ECS}$  jusqu'à  $-2 \text{ V/ECS}$  avec un pas de  $0.2 \text{ V}$  avec une durée de 3 heures pour chaque pas.

Les images photographiques prises avant et après la réduction sont représentées sur la figure 31. Les images montrent le changement morphologique produit par le traitement électrochimique dans la plupart des images, la couleur blanche de la couche de corrosion est transformée en gris ou gris foncé (couleur naturelle du plomb métallique), cependant il reste toujours des taches blanches résiduelles, ce qui est peut-être dû à la courte durée de traitement, soit à la faible adhérence entre la couche et la surface métallique. Il est remarquable de constater qu'après le traitement de stabilisation, les pièces altérées par les vapeurs d'acide acétique portent des taches jaunes, le massicot ( $\beta\text{-PbO}$ ) reconnu par cette couleur peut être l'origine de cette couche.



**Figure 29 :** Polarisation cathodique à  $1 \text{ mVs}^{-1}$  d'une pièce en Pb – Sn altérés par les vapeurs d'acide propanoïque dans un bain électrolytique d'éthanol 0.2 M KOH



**Figure 30 :** Polarisation potentiostatique par palier, suite du traitement présenté par la Figure 29.



Pièce en plomb altérée par vapeurs de la solution 0.3M acide acétique



Pièce en plomb altérée par vapeurs de la solution 0.03M acide acétique



Pièce en plomb altérée par vapeurs de la solution 0.3 M acide formique



Pièce en plomb altérée par vapeurs de la solution 0.3 M, a) éthanal, b) acide propanoïque

**Figure 31** : Images photographiques des pièces après altérations par les vapeurs d'acide organiques après traitement électrochimique.

#### **V.4 Conclusion**

Dans notre étude, les effets des vapeurs d'acides formiques, acétiques et propanoïque ainsi que l'éthanal sur le développement de la corrosion active du plomb a été évalué, les résultats montrent que les vapeurs d'acide formique, acétique et propanoïque sont très agressives, la couche de la corrosion formée est composée essentiellement d'oxydes et carbonates de plomb ainsi que les sels carboxyliques de plomb, la formation d'oxyde (IV) de plomb à lieu aussi si la concentration en agent agressif est importante.

L'éthanal présente aussi une agressivité sur le plomb, on a proposé aussi que l'éthanal s'oxyde en acide acétique pour qu'il puisse avoir le potentiel de réagir avec le plomb. La présence de l'étain comme alliage inhibe le développement de la corrosion active.

Le traitement électrochimique des pièces présente un intérêt considérable, il permet de stabiliser la couche de corrosion formée et de restaurer l'aspect métallique des pièces gravement altérées par la corrosion active.

L'utilisation du bain électrolytique d'éthanol est considérée comme alternative efficace et de grands intérêts et particulièrement si la couche de corrosion formée contient des composés solubles dans l'eau. Si la croûte formée ne contient pas des sels carboxyliques de plomb les bains électrolytiques de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seront efficaces et tolérables.

## Références

- [1] V. Costa, F. Urban (2005) Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation. *Rev Conserv* 6:48–62
- [2] C. Degriigny (1997) Étude de la dégradation des objets en plomb dans les collections publiques et les moyens de les stabiliser et conserver à long terme. Un rapport publié
- [3] T. Salthammer, E. Uhde (2009) *Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Évaluation*. Wiley-VCH. Germany. pp 273-296
- [4] M. Cecily, Grzywacz (2006) *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments*. Getty Publications.canada.11-19, 95-105 .2006
- [5] J.C.S. Chang, Z. Guo (1998) Emissions of odorous aldehydes from an alkyd paint. *Ashrae Transactions* 104, 2:1275–80
- [6] J. C. S. Chang, Z. Guo, R. Fortmann, and H.-C. Lao (2002) Characterization and reduction of formaldehyde emissions from a low-VOC latex paint. *Indoor Air* 12, 1:10–16
- [7] C. H . Risner, P. Martin (1994) Quantitation of formaldehyde, acetaldehyde, and acetone in side stream cigarette smoke by high-performance liquid chromatography. *J Chromatog Sci* 32, no. 3:76–82
- [8] M.R. Raychaudhuri, P. Brimblecombe (2000) Formaldehyde oxidation and lead corrosion. *Stud Conserv* 45, no. 4:226–32
- [9] S. Bradley, D. Thickett (1999) The pollution problem in perspective. In 12th Triennial Meeting, Lyon, 29 August–3 September 1999: Preprints, Ed. J. Bridgl and ICOM Committee for Conservation, 1:8–13. London: James & James
- [10] J. Tétreault, E. Cano, M. van Bommel, D. Scott, M. Dennis, M.G.B. Labrousse, L. Minel and L. Robbiola (2003) Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours, *Stud Conserv* 48, 4, 237-250
- [11] A. Niklasson, L.G. Johansson, J.E. Svensson (2004) Atmospheric corrosion of historical organ pipes: influence of acetic and formic acid vapour and water leaching on lead. *Metal*, in press, Canberra
- [12] E. Mapelli , G. Pedrocchi Fantoni, A. Strini (2003) Organic compound emissions from museum showcase materials, [http://iaq.dk/iap/iaq2003/2003\\_07.htm](http://iaq.dk/iap/iaq2003/2003_07.htm)
- [13] Myoung nam Kim, Hei sun Yu, Sung eun Lee (2003) A Small chamber test and odour test on medium density fiberboard grade (E0, E1). *Indoor air quality in museums*. Norwich

- [14] M.C. Bernard, V. Costa, S. Joiret (2008) Assessing indoor lead corrosion using Raman spectroscopy during electrochemical reduction. *Infrared and Raman. User group* .Vienna
- [15] B. Schotte, A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testing of a protective lead carboxylate coating, Gent University, Belgium, 2007
- [16] C. Degriigny, R. Le Gall (1999) Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation. *Stud Conserv* 44:157–169
- [17] A. Niklasson, L.G. Johansson, J.E. Svensson (2005) Influence of acetic acid vapor on the atmospheric corrosion, of lead. *J Electrochem Soc* 152: B5 19 B5 25
- [18] A. Niklasson ,L.G. Johansson, J.E. Svensson (2007) Atmospheric corrosion of lead. The influence of formic acid and acetic acid vapors, *J Electrochem Soc* 154: C618-625
- [19] Brochure: inVia confocal Raman microscope
- [20] A. K. Holliday Chambers (1975) *Modern inorganic chemistry*. The Butterworth group. London. pp 160-206
- [21] H. Brooker Murray, S.Sunder, T.Peter and J.L.Vincent (1983) Infrared and Raman Spectra and X-Ray Diffraction Studies of Solid Lead Carbonates, *Can J Chem* 61(3) 494 –502
- [22] G. Herzberg (1962) *Molecular spectra and molecular structure Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, D Van Nostrand Co. Inc, New York, pp 177- 179
- [23] M.B. Abouchacra, *Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et Physico-chimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments*, Musée national d'histoire naturelle, Paris, France, 2001
- [24] G. Socrates (2004) *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and Charts*. Edition John Wiley & Sons
- [25] A. Richard Nyquist (2001) *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. Vol 01. Edition Academic press.USA.172-202
- [26] A. Richard Nyquist (1997) *Handbook of Infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*. Edition academic press.USA.70-74
- [27] P. Larkin (2011) *Infrared and Raman spectroscopy principles and spectral interpretation*. Edition Elsevier.USA
- [28] M. Heyns (1973) Vibrational spectra of the copper (II) formate IR Raman spectra of polycrystalline copper(II) formate tetrahydrate and the light blue modification of anhydrous copper(II) formate, *J Mol Struct* 18: 471-485
- [29] Violeta Koleva (2005) *Croatica Chemica Acta* 78: (4) 581-591

- [30] Huong Bui Ly (2013) Master: University of Alberta
- [31] C. Rowe Raymond, J. Sheskey Paul, E. Quinn Marian (2009) Handbook of pharmaceutical excipients, 6<sup>th</sup> Edition, Pharmaceutical Press, UK, pp 661
- [32] H. Kaesche (1986) Metallic corrosion. NACE, Houston, 1986
- [33] S. Turgoose (1985) The corrosion of lead and tin: Before and after excavation, Lead and tin studies in conservation and technology, vol 3, pp 15–23, The United Kingdom Institute for Conservation, Miles G & Pollard S, Oxford
- [34] Yanjiao Xie, Dissolution, formation, and transformation of the lead corrosion product PbO<sub>2</sub>: rates and mechanisms of reactions that control lead release in drinking water distribution systems, Washington University in St. Louis, USA, 2010
- [35] D.A. Lytle and M.R. Schock (2005) The formation of Pb (IV) Oxides in Chlorinated Water. Journal of the American Water Works Association (97) 11:102-114
- [36] E. Rocca, F. Mirambet, J. Steinmetz (2004) J Mater Sci 39 2767-2774
- [37] ASTM standard G 61 (86), 2014
- [38] D. Aurbach (1999) Non aqueous electrochemistry. Ed Marcel Dekker. New York
- [39] K. Izutsu (2009) Electrochemistry in Non-aqueous Solutions. Wiley Vch. Germany
- [40] M. L. Tremblay, Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l'électro oxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes à cavité et de la spectroscopie d'impédance électrochimique, Université du Québec INRS- Énergie, Matériaux et Télécommunications, Canada, 2011
- [41] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm (2004) Ethanol and Acetaldehyde Adsorption on a Carbon-Supported Pt Catalyst: A Comparative DEMS Study, Fuel Cells 4: 113-125
- [42] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm (2006) Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, Pt-Ru and Pt<sub>3</sub>Sn catalysts: A quantitative DEMS study, J Power Sources 154: 351-359
- [43] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, F. Colmati, J.M. Feliu (2009) The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes, Phys Chem Chem Phys 11: 9114-9123
- [44] F.C. Simões, D.M. Dos Anjos, F. Vigier, J-M. Léger, F. Hahn, C. Coutanceau, ER. Gonzalez, G. Tremiliosi-Filho, AR. De Andrade, P. Olivi, K.B. Kokoh (2007) Electro-activity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxydation, J Power Sources 167: 1-10

## **Chapitre VI**

### **Caractérisation et étude électrochimique des pièces de monnaie antiques Numide**

## Résumé

Dans ce chapitre une étude est réalisée dans le but d'évaluer l'utilisation du traitement électrochimique comme méthode de restaurations des pièces archéologiques corrodées en plomb. Les pièces utilisées dans cette étude sont obtenues à partir du sol d'enfouissement dans le site archéologique d'Ouled Guecem Wilaya d'Oum El Bouaghui, là ou plusieurs d'autres pièces rares de l'époque numide ont été trouvées. En 1<sup>er</sup> lieu une étude de caractérisation est réalisée sur les pièces de monnaie antiques. La Microscopie Optique (MO), La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) couplé à l'Énergie Spectrométrie Dispersive (EDS) et la Diffraction Des Rayons X (XRD) sont utilisés pour la détermination qualitative et quantitative des produits de corrosion formés ainsi que le matériau utilisé dans la fabrication des pièces. Morphologiquement. Les pièces présentent une surface de corrosion rigoureuse, portant des fissures et des fosses, les détails inclus sur les pièces sont presque invisibles. La couleur externe de la surface tend du blanc vers le gris clair ou gris foncé et du marron clair vers le marron foncé. La croûte de corrosion est composée essentiellement de carbonates et d'oxydes de plomb et d'autres composés exogènes tels que la calcite. La matrice des pièces de monnaie numides étudiées est fabriquée essentiellement à partir du plomb.

Basant sur les résultats obtenus dans les chapitres précédents, essentiellement la possibilité de réduire les oxydes et les carbonates de plomb en plomb métalliques par voie électrochimique, des tests de réductions électrochimiques des pièces antiques sont réalisés dans un bain électrolytique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M). Le mode de polarisation était en régime dynamique à faible vitesse de balayage complété par une polarisation en régime potentiostatique. L'évaluation du changement morphologique et chimique suite au traitement électrochimique des pièces antiques est réalisée à l'aide du MO, MEB/EDS et DRX. Les résultats montrent que la réduction électrochimique a permis une conversion presque totale des produits de corrosion sur la surface des pièces en plomb. Morphologiquement la surface des pièces a trouvé son aspect métallique et les détails sont devenus plus visibles. Cependant l'étude électrochimique des pièces dans un milieu corrosif standard avant et après réduction électrochimique, indique que les pièces après réduction sont devenues plus vulnérables à la corrosion.

## VI.1 Introduction

L'étude des artefacts archéologiques peut améliorer les connaissances dans le domaine de la corrosion à long terme, ce qui aide les scientifiques et les restaurateurs à contrôler et arrêter le processus de la détérioration des objets métalliques anciens historiques exposés ou stockés dans les musées.

Les pièces de monnaie archéologiques sont des objets de grande valeur non seulement pour les historiens, mais aussi pour les numismates, économistes, métallurgistes et les restaurateurs. La découverte des pièces de monnaie par les archéologues durant les fouilles est un événement très important, elle est considérée comme une découverte particulière, car elle présente une source d'information sur les civilisations et une moyenne pour la compréhension et la connaissance de l'évolution de l'humanité [1]. De point de vue archéologique, l'étude de la monnaie révèle des informations importantes liées à la datation, la structure sociale, l'économie et la politique.

Les pièces archéologiques sont souvent soumises aux divers processus de corrosion, résultant à la formation des différents produits de corrosion sous forme de croûte sur la surface des pièces, ce qui change progressivement leurs aspects, principalement leurs formes et leurs natures [2]. L'état des pièces archéologiques excavées, les produits de corrosion et l'épaisseur de leurs couches dépendent de nombreux facteurs tels que la composition chimique des pièces de monnaie et les conditions environnementales dans les sites archéologiques. De nombreuses études ont été réalisées pour identifier la nature des pièces de monnaie antiques et de caractériser les produits de corrosion formés et d'essayer de donner et d'expliquer les mécanismes de corrosions observés sur les pièces trouvées [3-5].

De point de vue des conservateurs, tous les processus de conservation doivent être effectués pour révéler la morphologie de la surface des pièces pour qu'elle soit lisible, en outre le processus de conservation doit consolider les pièces pour les préserver pour les générations futures. Le nettoyage est généralement la première étape de nombreux processus de conservation. Il est l'une des opérations les plus difficiles à entreprendre lors de la conservation des objets métalliques archéologiques [6]. Tout processus de nettoyage doit être effectué avec beaucoup de respect et de considération à la forme, la fonction et le matériel de l'objet original. Cependant lorsque les pièces traitées portent d'épaisses couches de corrosion, le nettoyage risque de détruire toute la croûte de la corrosion, perdant ainsi presque tous les détails portés sur les pièces à conserver.

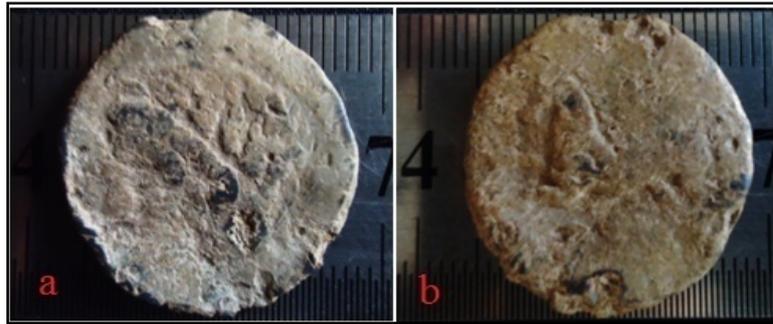
Dans des telles situations le traitement de réduction électrochimique (consolidation ou stabilisation) est considérée comme la méthode de conservation la plus adéquate [7].

Le présent travail présente une étude pour évaluer la réduction électrochimique des pièces de monnaie à base de plomb de l'ère numide corrodées dans un bain électrolytique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5M). La morphologie des pièces et examinée par le Microscopie Optique et La Microscopie Électronique à Balayage. La composition chimique de la croûte de la corrosion ainsi que la matrice métallique des pièces est étudiée par la Spectroscopie à l'Énergie Dispersive (EDS) et la Diffraction Des Rayons X (XRD). Une étude électrochimique des pièces est réalisée dans un milieu corrosif standard ASTM pour évaluer quelques paramètres de corrosion tels que le potentiel à circuit ouvert ( $E_{\text{corr}}$ ), le courant d'échange ( $I_0$ ) et la résistance de polarisation ( $R_\Omega$ ) avant et après le traitement électrochimique.

## VI.2 Description des pièces de monnaie numide

Les pièces étudiées sont des pièces de monnaie antiques de l'époque numide, ils sont offerts aimablement par le musée de Cirta de Constantine. Ces pièces comportent les mêmes pré-inscriptions, sur l'endroit des pièces un visage d'un homme barbu avec une couronne sur la tête dirigeant son regard vers la gauche cet homme c'était le roi Numide Massinissa (203-148 avant J.-C.) ou à son fils Micipsa (148-118 avant J.-C.) [8]. En revers un cheval soulevant ces pattes avant, en bas du cheval une inscription punique (KN). Les pièces étudiées sont trouvées recouvertes d'une couche de produits de corrosion, résultent de la dégradation qui s'est produite pendant leur long enterrement. Leurs aspects étaient tellement déformés que les détails de la surface sont presque illisibles. La surface externe est recouverte d'une croûte épaisse hétérogène de différentes couleurs d'aspect minéralisé et métallique à la fois.

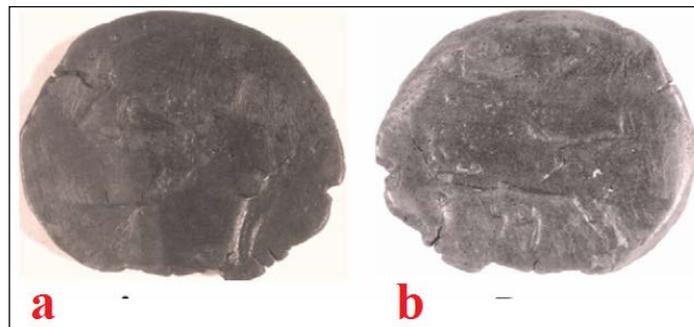
Les pièces sélectionnées pour cette étude sont désignées par  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  et  $M_4$ , ils sont présentés sur les Figures 1, 2, 3 et 4 respectivement, ils ont un diamètre presque identique de l'ordre de 25 mm. La pièce  $M_1$  pèse a une couleur blanc cassé présent un état minéralogique plus qu'un état métallique, la surface est entièrement couverte par une croûte de corrosion des parties de surface sont détachées (en avers au milieu du cou du roi et en haut de la tête et en revers en bas des pieds de cheval ainsi qu'en haut sur la circonférence de la pièce). La pièce  $M_2$  pèse 10.38g, elle présente un état de surface plus sein les détailles sont plus claires et l'aspect métallique de la pièce est plus visible.



**Figure 1** : Photographie de la pièce de monnaie numide désignée par M<sub>1</sub> ; **a** : Endroit **b** : Revers.



**Figure 2** : Photographie de la pièce de monnaie numide désignée par M<sub>2</sub> ; **a** : Endroit **b** : Revers.



**Figure 3** : Photographie de la pièce de monnaie Numide désignée par M<sub>3</sub> ; **a** : Endroit **b** : Revers.



**Figure 4** : Photographie de la pièce de monnaie Numide désignée par M<sub>4</sub> ; **a** : Endroit **b** : Revers.

La couche de la corrosion couvre presque la totalité de la surface de la pièce, mais l'épaisseur de cette couche est moins importante que celle observée sur la pièce M<sub>1</sub>. Les pièces M<sub>3</sub> et M<sub>4</sub> conservent toujours leurs aspects métalliques. La pièce désignée par M<sub>3</sub> a une couleur gris foncé avec un état à peine conservé. La pièce M<sub>4</sub> présente une couleur grise portant des tâches noires, l'état de la pièce est plus conservé et les détails sont plus lisibles.

### VI.3 Expérimentale

#### VI.3.1 Analyse par Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée avec un diffractomètre modèle X'pert Powder de Panalytical équipé d'une anticathode en cuivre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). La puissance appliquée est 45KW pour une intensité de 40 mA. L'analyse est réalisée avec les conditions suivantes : angle de départ  $[2\theta] = 5^\circ$ , angle final,  $[2\theta] = 100^\circ$ , taille de pas  $[2\theta] = 0.02^\circ$  et temps de pas 0.25s. La recherche des phases consiste à sélectionner les pics ayant les intensités les plus intenses, les valeurs sont comparées avec la base de données publiée par l'International Centre for Diffraction Data (ICDD) (PC-PDFWIN version 1.3).

#### VI.3.2 Étude MEB/EDS et XRF

Les échantillons initialement sont observés à l'état brut sans aucune préparation. L'étude est réalisée par un Microscope Électronique à Balayage (MEB) JEOL, modèle JSM 7001F. Le microscope est couplé avec spectroscopie EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) JED2300. Pour une vue préliminaire de la morphologie et la distribution de la patine sur l'échantillon, des images à faible magnification (30x à 100x) sont utilisées; basant sur cela, les zones les plus intéressantes et représentatives sont ensuite explorées avec des conditions d'agrandissement plus élevées (1000x à 3000x). Sur la base des observations des points d'intérêt sont sélectionnées pour réaliser des microanalyses EDS à fin d'identifier la composition élémentaire moyenne de la surface étudiée. Les spectres de fluorescence X sont enregistrés sur un spectromètre Philips Magix Pro. Le spectromètre est piloté par un logiciel IQ+. Il permet de mesurer les intensités et les énergies diffractées et l'analyse qualitative et semi-quantitative des éléments du bore jusqu'à l'uranium.

Vu la limitation du nombre des échantillons à analyser par MEB/EDS et XRF au niveau des laboratoires. Les analyses effectuées sur les pièces étudiées sont regroupées au Tableau 1.

**Tableau 1** : Répartition des analyses spectroscopiques par rapport aux pièces étudiées.

Analyse	MEB /EDS	XRD	XRF	Electrochimie
M <sub>1</sub>	Oui	Oui	Non	Oui
M <sub>2</sub>	Non	Oui	Non	Oui
M <sub>3</sub>	Oui	Oui	Non	Non
M <sub>4</sub>	Non	Oui	Oui	Non
M <sub>1</sub> *	Oui	Oui	Non	Oui
M <sub>2</sub> *	Oui	Oui	Non	Oui

\* : Après traitement électrochimique

### VI.3.3 Mesures électrochimiques

L'étude électrochimique est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes en verre de 50 ml de volume. La pièce étudiée est placée comme électrode de travail, l'électrode de référence est une électrode en calomel saturé (Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>), Radiometer Analytical dont le potentiel par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène est 0.248V à 25 °C. La contre-électrode utilisée est un grillage de platine. Les électrodes sont connectées à une potensiosat de marque Solartron modèle 1287 A, pilotée par un ordinateur menu d'une interface Corrware. La polarisation cathodique est réalisée en mode potentiodynamique à des vitesses de balayage qui vouent 0.16 mVs-1 et 1.00 mVs-1 et en mode potentiostatique à des potentiels entre -1.00 V/ECS, jusqu'à -1.40 V/ECS. Pour étudier le comportement électrochimique de la patine, la surface de la pièce (M<sub>2</sub>) est grattée à l'aide d'une petite spatule avec prudence de ne pas endommager la pièce et de récolter que la poudre fine de la patine. Ensuite la poudre de patine obtenue est mélangée et homogénéisée avec du graphite en poudre dans la proportion est 75% (massique) patine, 25% graphite. La poudre préparée est immobilisée sur une électrode en graphite (tige cylindrique avec 0,5 cm de diamètre) imprégné de paraffine. L'étude de restauration électrochimique est réalisée dans un bain électrolytique de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.5 M). Vu la longue durée des traitements de restauration le bain électrolytique est rafraîchi chaque 2 heures afin d'éviter l'effet dû aux modifications des propriétés physico-chimiques du bain (pH et la concentration). Le milieu corrosif simulant la corrosion atmosphérique est une solution ASTM D1384-87 [9]. La composition de la solution ASTM est la suivante: 148 mg Na<sub>2</sub>S<sub>0</sub><sub>4</sub>, 138 mg NaHCO<sub>3</sub>, 165 mg NaCl. Tous les réactifs sont de qualité analytique.

### VI.3.4 Micrographie

L'observation optique est obtenue à l'aide d'un microscope optique (OPTIKA série B-380) couplé à une caméra numérique DSC-W320.

## VI.4 Résultats

### VI.4.1 Étude spectroscopiques et morphologiques

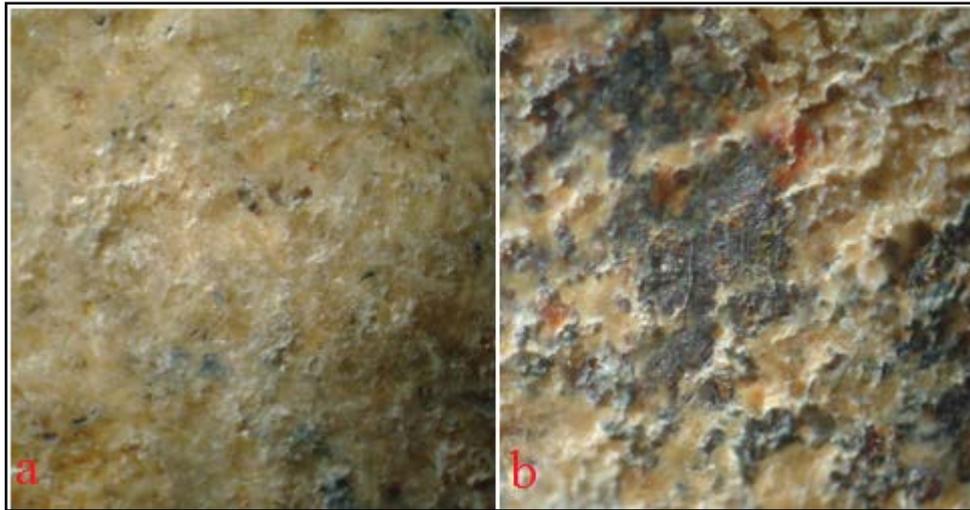
#### VI.4.1 .1 Observation optique

L'observation au microscope optique est principalement réalisée sans aucune préparation, afin de préserver l'état original de la surface des pièces. La pièce M<sub>1</sub> présente une surface rugueuse corrodée portant des fissures et des cavités. La surface présente des zones multicolores du blanc cassé, vert le gris avec des taches marron (Fig. 5). L'observation dans les zones à cavités montre une dégradation de l'état de surface avec une fissuration profonde et un aspect totalement minéralogique. Dans certaines zones, il y avait des structures de corrosion, ressemblant à des récifs coralliens pleins de pores et des cavités (Fig. 6).

La pièce M<sub>2</sub> présente aussi une surface rigoureuse, couverte par une patine de couleur blanc cassé qui tend vers le jaune, tandis que la patine de la surface originale apparue comme gris noirâtre (Fig. 7).

#### VI.4.1 .2 Analyse DRX

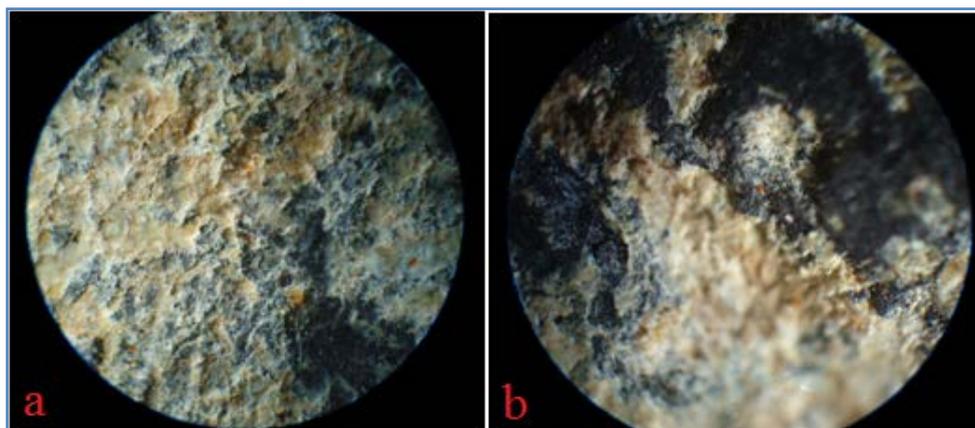
L'observation visuelle et l'examen par microscope optique a montré que les pièces M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> sont gravement altérées par la corrosion, une couche de corrosion étendue entravée la surface des pièces. La surface des pièces est rugueuse et corrodée, présente des fissures et des cavités. Il est clair qu'il existe différents types de produits de corrosion dans différentes couleurs: blanc, blanc cassé, taches brunes ou de couleurs rouge brique, surface noirâtre grise d'aspect métallique recouverte de résidus de sol. L'étude des pièces par DRX montre qu'elles contiennent différents types de produits de corrosion, essentiellement les carbonates et les oxydes de plomb et quelques composés exogènes provenant du sol. Le spectre des diffractions des Rayon X de la pièce M<sub>1</sub> est présenté dans la figure 8. D'après le fichier PDF# 01-0837, les pics de diffraction observés vers les positions  $d_{hkl} = 3.04, 1.92$  et  $2.28 \text{ \AA}$  sont attribués à la phase calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).



**Figure 5 :** Observation optique de la pièce M<sub>1</sub>, couche de patine blanche uniforme (a) surface partiellement recouverte par une couche de patine (b), magnitude 120x.



**Figure 6 :** Observation optique de la pièce M<sub>1</sub> dans les zones à cavité, aspect minéral avec fissuration (a, b), magnitude 120x.



**Figure 7 :** Observation optique de la pièce M<sub>2</sub>, patine uniforme de couleur blanc (a) surface grise d'aspect métallique, partiellement recouverte par une couche de patine (a, b) ; magnitude 120x.

La présence de l'hydrocérusite est confirmée par la présence des pics observés aux positions  $d_{hkl} = 2.62, 3.26$  et  $3.58$  (PDF# 13-0131). La présence de la phase cristobalite de l'oxyde du silicium ( $\text{SiO}_2$ ) ainsi que celle de l'oxyde du chlorure de calcium ( $\text{Ca}(\text{Cl}_2\text{O})_2$ ) est fortement probable, suite à la présence des pics de diffraction observés aux positions  $d_{hkl} = 4.04, 2.34$  et  $2.49$  °A (PDF# 04-0379) et  $d_{hkl} = 2.93, 1.69$  et  $2.04$  °A (PDF#02-0758) respectivement.

L'analyse DRX de la pièce  $M_2$  (Fig. 9) indique la présence d'un mélange de carbonates et d'oxydes de plomb sur la pièce. Une nouvelle phase du carbonate de plomb est observée, c'est la Plumbonacrite. Cette phase présente presque les mêmes pics de diffractions de l'hydrocérusite, elle est observée vers les positions  $d_{hkl} = 2.61, 4.29, 3.30$  et  $2.95$  °A (PDF#19-0680). L'observation visuelle de la pièce révèle que la patine ne couvre pas la totalité de la surface. Cet effet est traduit par la présence des pics de diffraction du matériau de base qui est le plomb métallique,  $d_{hk} = 2.86, 2.47$  et  $1.48$  (PDF#04-0686). La présence des oxydes de plomb est aussi très probable, essentiellement la litharge suite à la présence des pics DRX,  $d_{hk} = 3.05, 2.93$  et  $2.73$  (PDF#01-0824) ainsi que la platternite,  $d_{hk} = 3.51, 2.80$  et  $1.86$  (PDF# 35-1222).

Le spectre DRX de la pièce  $M_3$  (Fig. 10) indique la présence du plomb métallique;  $d_{hkl} = 2,84; 2,46; 1,74; 1.492$  et  $1.237$  °A (PDF#04-0686). Les pics observés sur les positions  $d_{hkl} = 2,09; 1,81; 1.28$  et  $1.09$  °A, sont attribués au cuivre (PDF#04-0836). D'après le fichier PDF#18-0687 les pics observés vers les positions  $d_{hkl} = 3,01; 1.85$  et  $2.61$  °A, sont attribués à la phase d'hydroxyde mixte plomb - d'antimoine, appelé la Bindheimite ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\text{OH}$ ). La Bystromite ( $\text{MgSb}_2\text{O}_6$ ) est une seconde phase d'oxyde identifiée par des pics  $d_{hkl} = 3,32; 2.57$  et  $1.73$  °A ; (PDF#07-0338).

Le spectre DRX de la pièce  $M_4$  est présenté sur la figure 5. Les pics observés vers les positions  $d_{hkl} = 2,86; 2,47; 1,74; 1.49$  et  $1.42$  °A, sont attribuées au plomb. La présence de l'hydrocérusite est très probable, depuis qu'ils existent des pics de diffraction vers les positions  $d_{hkl} = 2,62; 3,61$  et  $3,29$  °A. Les pics observés vers  $d_{hkl} = 3,12; 2,81$  et  $1,87$  °A, indiquent la présence de la litharge. La matrice métallique de cette pièce est constituée principalement de plomb. La patine est composée par des produits de corrosion notamment l'hydrocérusite et la litharge. Les résultats d'analyses DRX des quatre pièces sont illustrés dans le tableau 2.

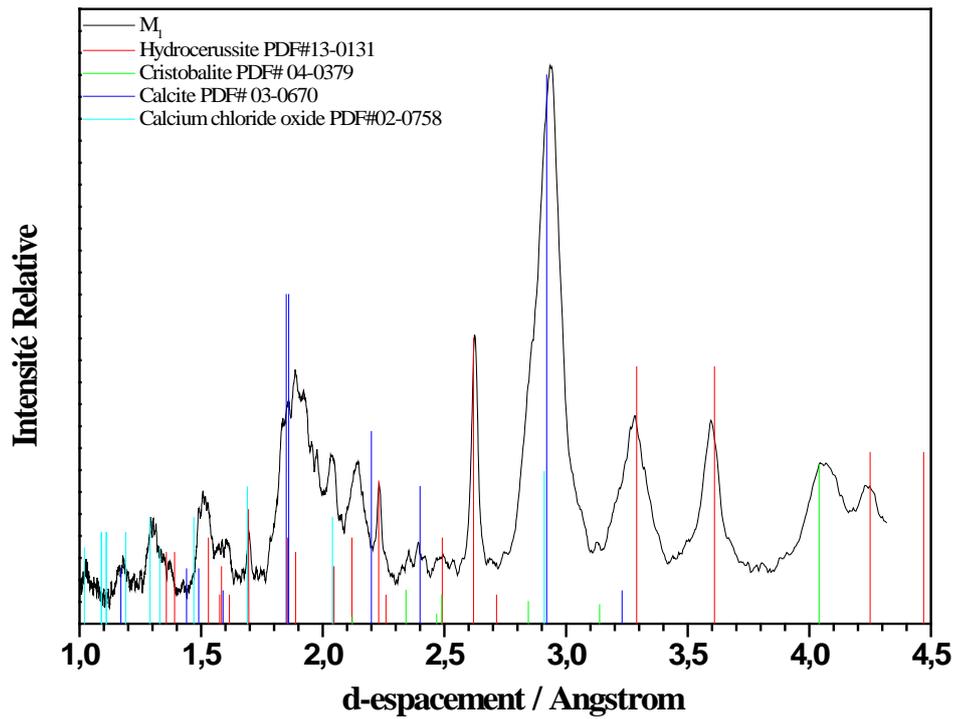


Figure 8 : Spectre DRX de la pièce de monnaie numide  $M_1$  à l'état brut.

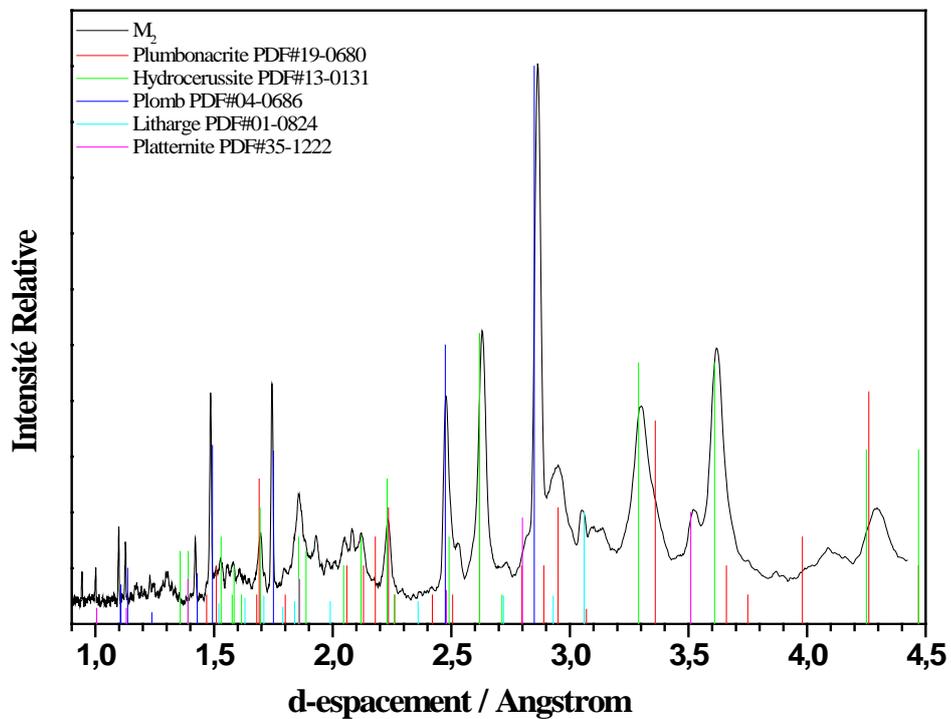


Figure 9 : Spectre DRX de la pièce de monnaie numide  $M_2$  à l'état brut.

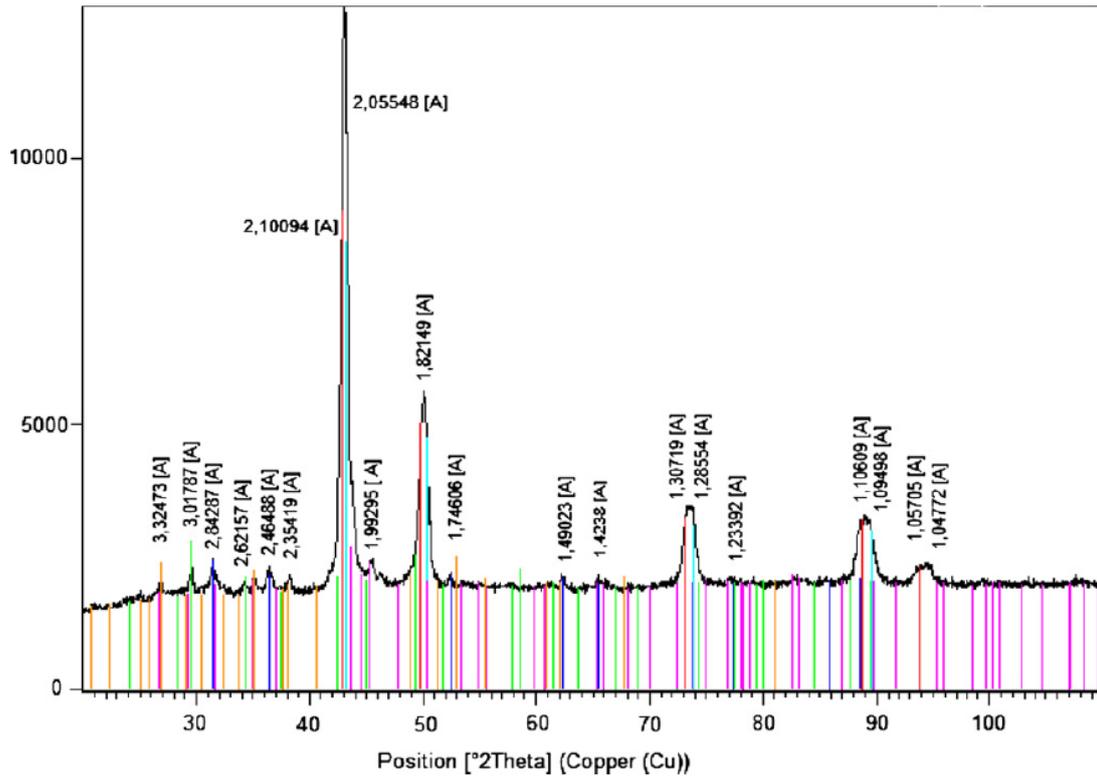


Figure 10 : Spectre XRD de la pièce de monnaie numide  $M_3$  à l'état brut.

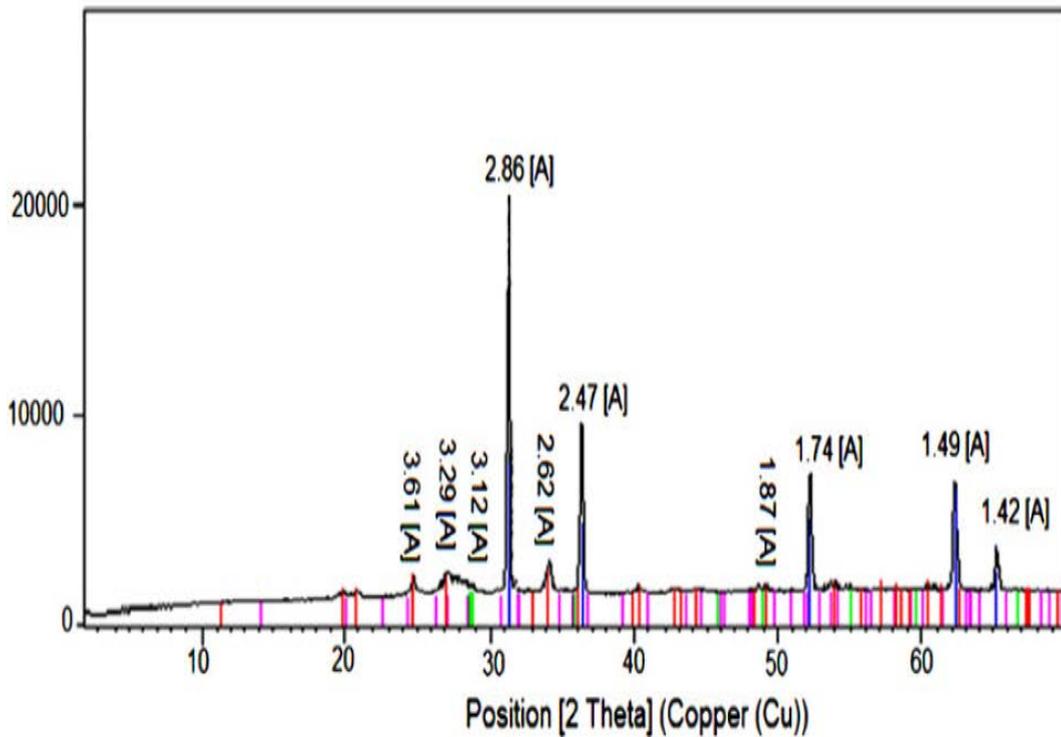


Figure 11 : Spectre DRX de la pièce de monnaie Numide  $M_4$  à l'état brut.

**Tableau 2** : Phases identifiées sur les pièces de monnaie Numide à leurs états bruts.

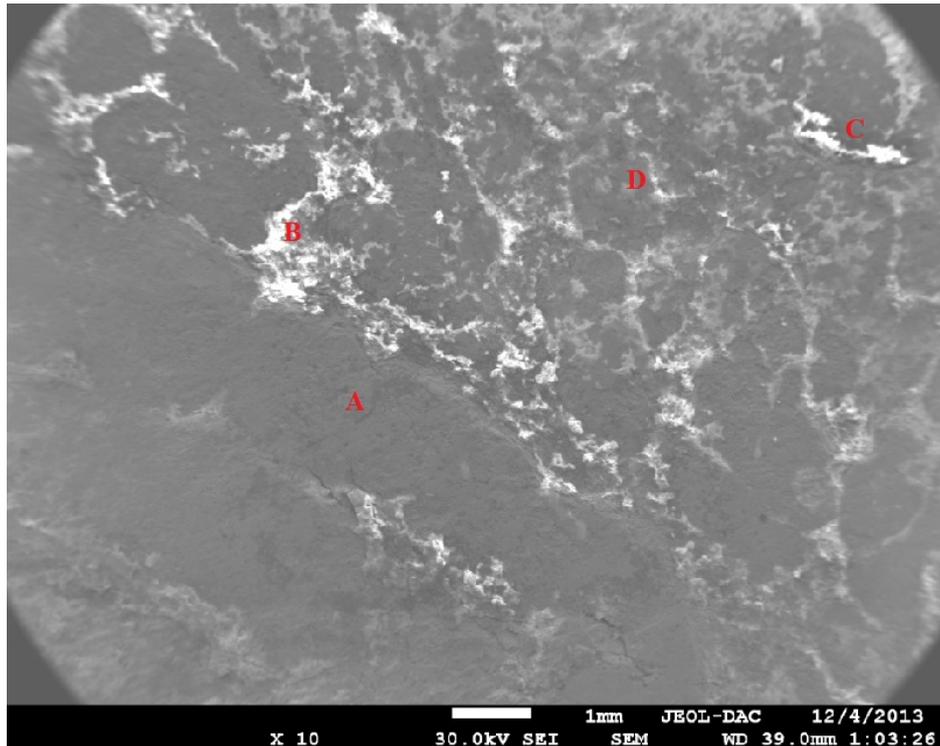
Phase	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>4</sub>
Litharge	Non	Oui	Oui	Oui
Platternite	Non	Oui	Non	Non
Hydrocérusite	Oui	Oui	Oui	Oui
Plumbonacrite	Non	Oui	Non	Non
Plomb	Oui	Oui	Oui	Oui
Cuivre	Non	Non	Oui	Non
Bindheimite	Non	Non	Oui	Non
Bystromite	Non	Non	Oui	Non
Calcite	Oui	Non	Non	Non
Cristobalite	Oui	Non	Non	Non

### VI.4.1 .3 Analyse MEB couplées à l'EDS

L'analyse est effectuée en plusieurs points et sur trois zones, l'observation par MEB permet d'observer trois zones de couleurs différentes blanches, grises et noires (gris foncé), comme c'est observer sur la figure 12. Sur la base de cette observation des microanalyses EDS, ont été réalisées.

La première analyse est réalisée dans une zone noire qui présente une fissure (point **A**) sur la figure 12. À ce point un état poudreux de la surface est observé. L'analyse EDS indique la présence des éléments suivant : le plomb, l'oxygène, le calcium, le fer et l'antimoine. Les pics observés à E=10.50 ; 12.60 ; 2.40 et 2.60 keV sont attribuables aux énergies des sous-couches  $L\alpha_1$  ou  $L\alpha_2$  ;  $L\beta_1$  ou  $L\beta_2$  ; M-V et M-IV du plomb respectivement [10]. L'analyse révèle d'autres raies vers les énergies 3.60 et 4.00 keV, caractéristique des, sous couches  $K\alpha_1$  ou  $K\alpha_2$  du calcium. Sur le spectre on observe également les raies de l'oxygène, dans l'intervalle énergétique compris entre 0.20 et 0.50 keV. La présence du fer, le cuivre et l'antimoine sont aussi probables, mais à très faible concentration. Dans le même point, une autre analyse est réalisée, mais avec un agrandissement plus poussé de la zone étudiée (Fig. 14). Le spectre EDS indique la présence d'autres éléments essentiellement le silicium et le manganèse, cependant la concentration du plomb détectée est plus faible elle est de l'ordre de 3.73 % (massique). L'oxygène présente la plus haute concentration suivie par le silicium et le calcium.

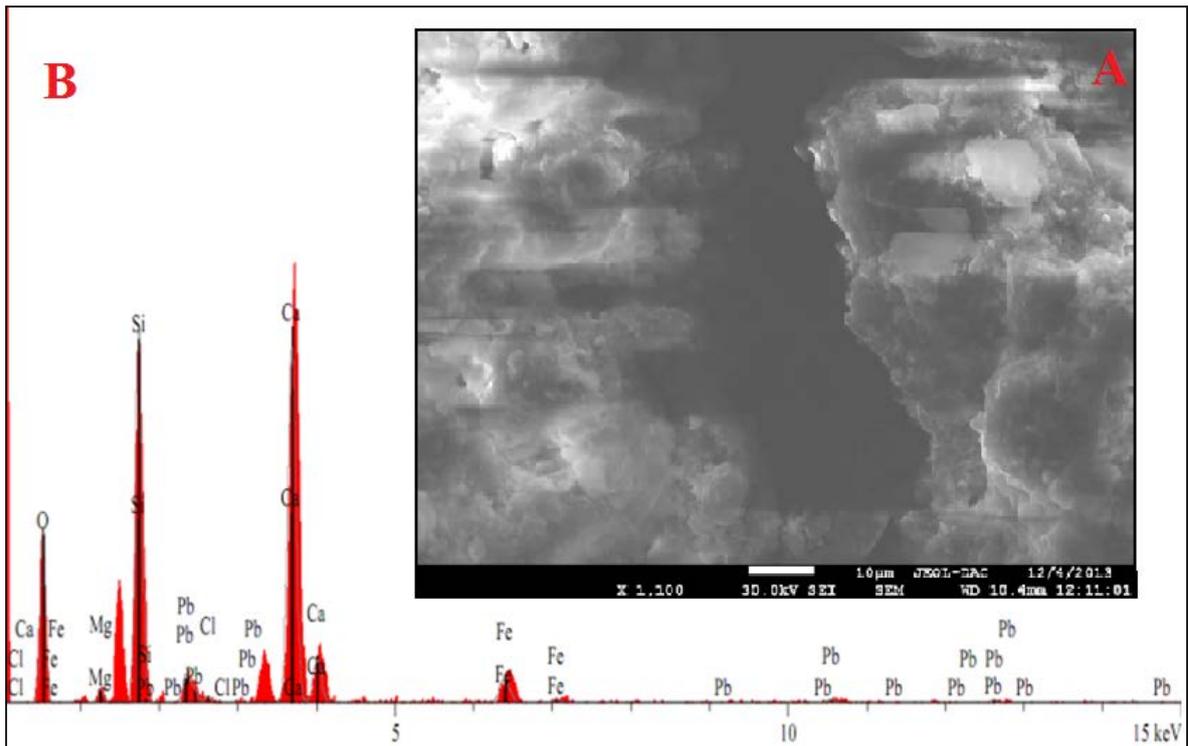
Une seconde analyse est réalisée au point **B** dans une zone blanche qui présente des fissurations sur la surface (Fig. 12), le spectre EDS révèle la présence du plomb et l'oxygène.



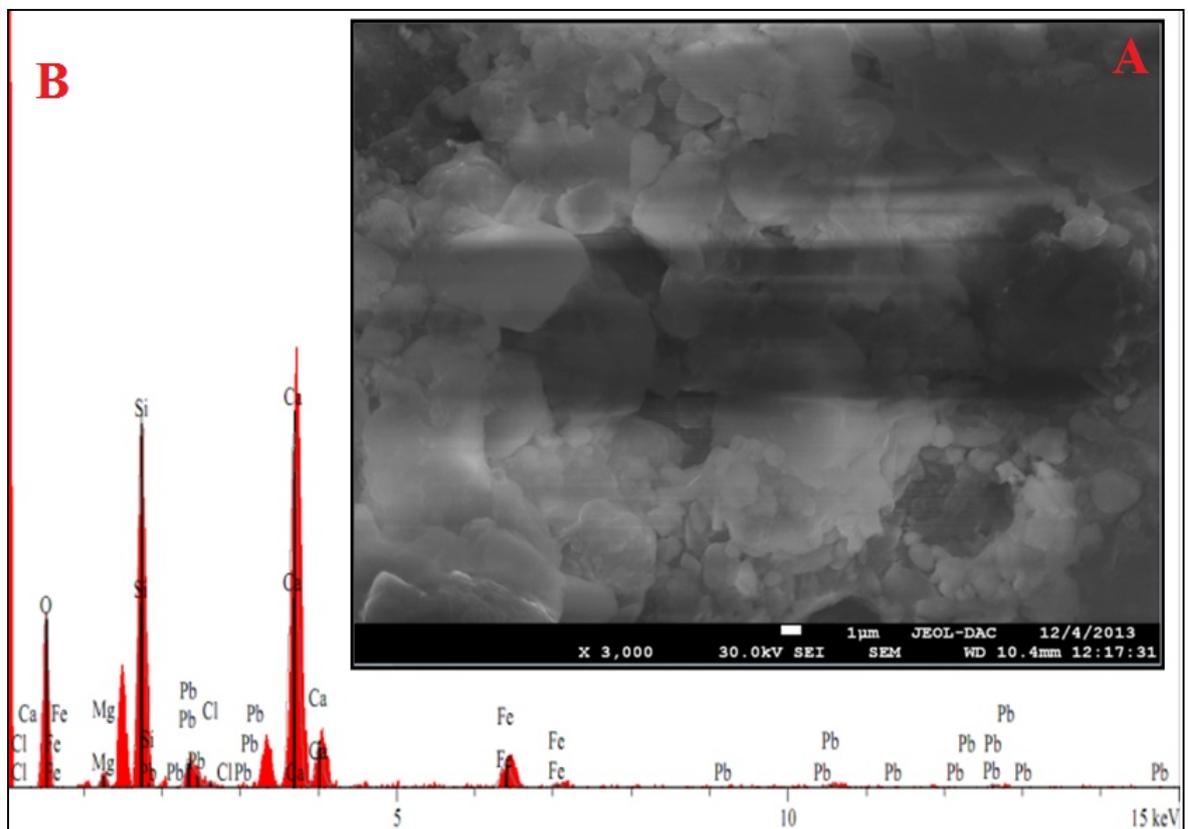
**Figure 12 :** Observation MEB de la pièce de monnaie numide M<sub>1</sub>, magnitude 10x.

De nouvelles raies sont également observées aux énergies  $E = 10.50$  ;  $11.70$  ;  $1.20$  ; et  $1.30$  keV. Ces énergies sont caractéristiques des couches  $K\alpha_1$  ou  $K\alpha_2$  de l'arsenic respectivement. On constate que l'état de surface de la pièce dans cette zone est plus compact, l'aspect de la surface dans ce point est plus régulier (Fig. 15).

La troisième analyse est réalisée sur une zone plus sombre et presque noire point **C**. (Fig. 12) L'agrandissement en ce point révèle l'état de cette zone, la surface est hétérogène avec un aspect poudreux. L'analyse EDS révèle la présence du : silicium, calcium et l'oxygène. Les raies observées aux énergies entre  $E = 1.5$  et  $2$  keV sont attribués au silicium qui est caractéristique des sous-couches  $K\alpha_1$  ou  $K\alpha_2$ . Les pics de l'élément carbone, fer, manganèse et plomb sont aussi observés. La quatrième analyse est réalisée sur une zone plus sombre point **D** caractérisée par des taches claires (Fig. 12), l'analyse élémentaire est effectuée sur une tache claire (Fig.17-A et **B**). Le spectre EDS présente des raies relatives aux énergies des sous-couches  $L\alpha_1$  ou  $L\alpha_2$  ;  $L\beta_1$  ou  $L\beta_2$  ; M-V et M-IV du plomb. Les raies attribuées à l'arsenic sont également observées aux énergies  $E = 10.5$  ;  $11.7$  ;  $1.2$  ; et  $1.3$  keV. Les raies du chlore, de l'oxygène et du calcium sont aussi observées, mais avec des faibles intensités, (Fig. 17 C).



**Figure 13 :** A Observation MEB de la pièce de monnaie numide M<sub>1</sub> au point (A) ; magnitude 1100x. B Spectre EDS associé.



**Figure 14 :** A Observation MEB de la pièce de monnaie numide M<sub>1</sub> au point (A) ; magnitude 3000x. B Spectre EDS associé.

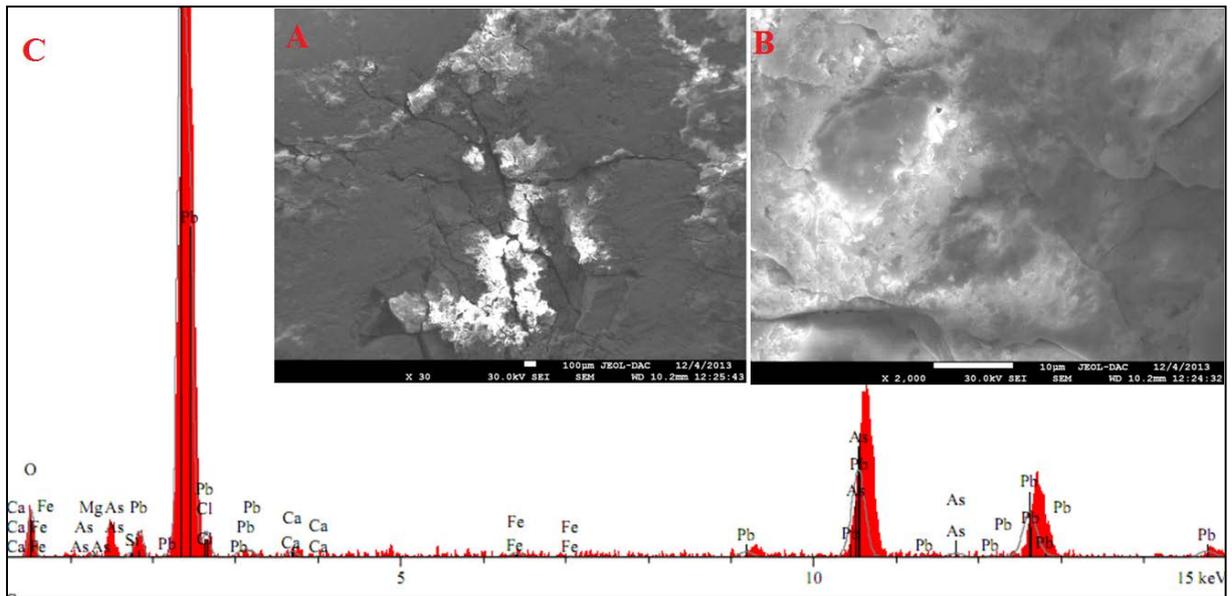


Figure 15 : A, B Observation MEB de la pièce M<sub>1</sub> au point (B) ; magnitude 30x et 2000x respectivement. C Spectre EDS associé.

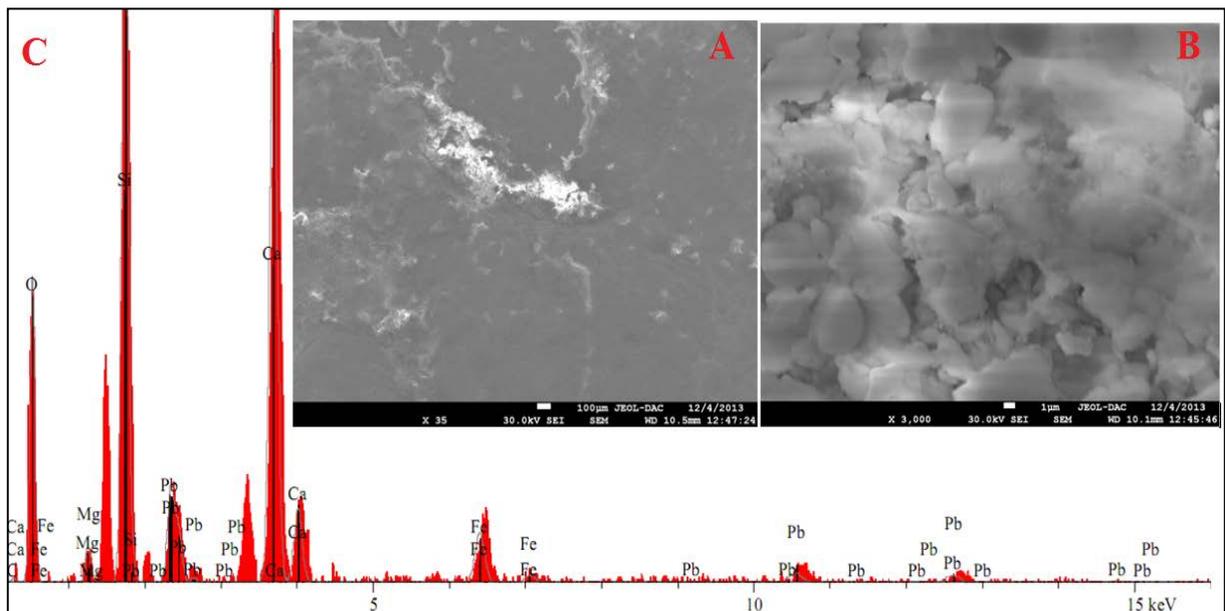
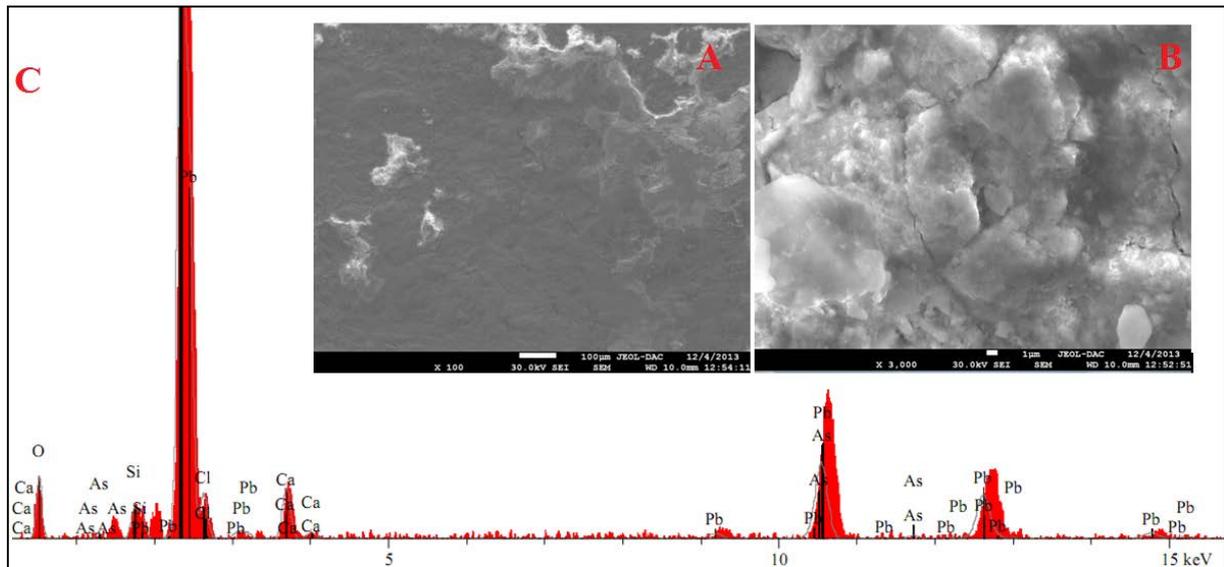


Figure 16 : A, B Observation MEB de la pièce de M<sub>1</sub> au point (C) ; magnitude 35x et 3000x respectivement. C Spectre EDS associé.



**Figure 17 :** A, B Observation MEB de la pièce M<sub>1</sub> au point (D) ; magnitude 100x et 3000x respectivement. C Spectre EDS associé.

Le tableau 3 regroupe les concentrations moyennes des éléments détectés par EDS de la pièce M<sub>1</sub>. Ces résultats montrent que le plomb est le métal majoritaire avec un pourcentage de 38.01 % (massique). L'oxygène se manifeste avec un pourcentage de 36.80 % un tel taux élevé indique que la surface de la pièce est fortement oxydée. Le fer et le cuivre sont présents avec une faible concentration (1.64 %) leurs présences peuvent être dues aux procédés de fabrication ou ils sont ajoutés en faible quantité durant la préparation du coulé pour améliorer les propriétés mécaniques des pièces. L'arsenic et l'antimoine se trouvent sauvant dans les minerais du plomb. Le silicium et le calcium, le chlore, manganèse sont des éléments exogènes qui proviennent de la contamination avec le sol là ou la pièce a été trouvée. Il est constaté que plus la concentration du plomb est élevée plus la couleur de la patine (dans l'imagerie MEB) tend vers un aspect clair.

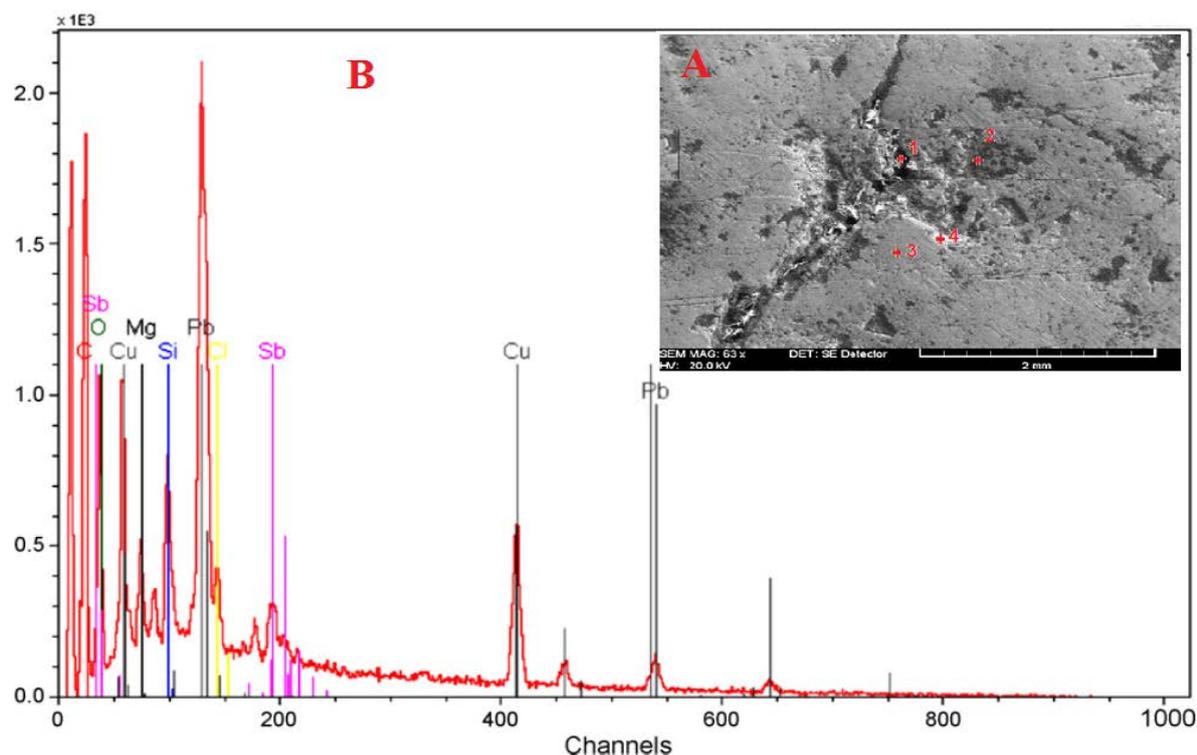
L'observation MEB de la pièce M<sub>3</sub> est présentée sur la figure 18. La surface de la pièce présente différentes zones à différentes couleurs allant du blanc au gris foncé. L'imagerie MEB montre des irrégularités ainsi qu'une rugosité dans la surface avec un état de corrosion avancée. Les couleurs contrastées indiquent que la surface de la pièce contient des éléments chimiques avec des nombres de masses différentes. En fonction de l'état de la surface (couleur, rugosité) quatre points sont sélectionnés (Fig.18-A) pour effectuer les analyses EDS. Le spectre EDS sur le point 1 est représenté sur la figure 18-B.

**Tableau 3** : Analyse EDS de la pièce Numide M<sub>1</sub> à l'état brut.

Elément	A m%	B m%	C m%	D m%	Moyenne
Pb	3.73	74.54	6.03	67.76	38.01
Cu	-	-	-	-	0.00
Fe	2.67	0.44	2.63	-	1.43
As	-	8.11	-	4.98	3.27
Ca	17.21	0.47	15.64	3.74	9.26
Si	17.22	0.26	19.46	1.62	9.64
O	57.71	15.85	53.42	20.24	36.80
C	-	-	1.46	-	0.36
Mg	1.15	0.06	1.33	-	0.63
Cl	0.28	0.24	-	1.64	0.54
<b>Total</b>	<b>99.97</b>	<b>99.97</b>	<b>99.97</b>	<b>99.98</b>	<b>99.97</b>

De nombreux éléments chimiques sont détectés notamment : cuivre, magnésium, antimoine, plomb, fer, chlore, oxygène et carbone. Les pics d'énergie à  $E = 8,04$ ;  $8,90$ ;  $0,92$  et  $0,94$  keV sont attribués aux sous-couches  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  ou  $L\alpha_1$ ,  $L\alpha_2$  ou  $L\beta_1$  du cuivre respectivement [11].

Les pics aux positions  $E = 10,44$ ;  $10,55$ ;  $12,61$ ;  $12,62$ ;  $2,48$  et  $2,58$  keV, sont attribués aux énergies des sous-couches  $L\alpha_1$  ou  $L\alpha_2$ ;  $L\beta_1$  ou  $L\beta_2$ ; M-V et M-IV du plomb [10]. L'analyse au point **1**, montre que le cuivre est l'élément le plus abondant avec près de 63 % (massique), alors que le plomb présente seulement 2,15 %. Les résultats montrent que la surface contient l'antimoine avec un pourcentage de 7,15 %. Le magnésium et le fer sont aussi observés avec des faibles pourcentages allant de 3,23 à 0,55 %. La seconde analyse est réalisée au point **2**. L'analyse EDS montre la présence des éléments: cuivre, antimoine, plomb, fer, silicium, oxygène et carbone. La Microanalyse montre que la composition chimique de la patine est composée principalement de cuivre (53,41 %) et d'antimoine (25,02 %) avec des faibles teneurs de plomb et de fer. Une troisième microanalyse est réalisée sur une zone gris clair point **3** (Fig. 18-A) révèle une composition analogue à celle observée au point **2**. La dernière analyse est effectuée sur une zone de couleur blanche, point **4**. Le résultat d'analyse indique la présence des éléments suivants : plomb, cuivre, carbone, oxygène, silicium, potassium et antimoine.



**Figure 18 :** A Observation MEB de la pièce M<sub>3</sub> au point (1), magnitude 63x. B Spectre EDS associé.

L'analyse montre que la variation de la composition chimique sur la surface est importante. En effet, allant du point 4 au point 1, une inversion des concentrations de plomb et de cuivre est constatée. Le plomb est plus concentré avec un taux de 22,81 % contre 8,99, 2,22 et 2,15 % détecté sur les points 3, 2 et 1 respectivement. En revanche, le pourcentage de cuivre a diminué (15,77 % contre 53,41 et 49,08 % sur le point 2 et le point 3). Le silicium et les autres éléments détectés (oxygène, chlore, magnésium et carbone) sont des éléments exogènes provenant probablement du sol.

L'analyse EDS de l'ensemble des points de la pièce M<sub>3</sub> donne une concentration moyenne pondérale de : 46,1 % cuivre ; 14,2 % antimoine ; 9,5 % plomb. Ces valeurs indiquent que la matrice de cette pièce est probablement constituée d'un alliage ternaire (**Cu-Pb-Sb**) avec une composition relative de 60,7 % cuivre, 23,4 % ; antimoine ; 15,9 % plomb.

**Tableau 4** : Analyse EDS de la pièce Numide M<sub>3</sub> à l'état brut.

Elément	1 m%	2 m%	3 m%	4 m%	Moyenne
<b>Pb</b>	<b>2.15</b>	<b>2.22</b>	<b>8.99</b>	<b>22.81</b>	<b>9.04</b>
<b>Cu</b>	<b>62.99</b>	<b>53.41</b>	<b>49.08</b>	<b>15.77</b>	<b>45.31</b>
<b>Fe</b>	<b>0.55</b>	<b>0.38</b>	<b>0.62</b>	-	<b>0.38</b>
<b>Sb</b>	<b>7.15</b>	<b>25.02</b>	<b>16.12</b>	<b>11.65</b>	<b>14.98</b>
<b>Si</b>	-	<b>0.18</b>	-	<b>1.05</b>	<b>0.30</b>
<b>O</b>	<b>11.16</b>	<b>6.97</b>	<b>7.44</b>	<b>23.16</b>	<b>12.18</b>
<b>C</b>	<b>12.32</b>	<b>5.29</b>	<b>14.08</b>	<b>25.53</b>	<b>14.03</b>
<b>Mg</b>	<b>3.23</b>	<b>6.06</b>	<b>2.91</b>	-	<b>3.05</b>
<b>Cl</b>	<b>0.31</b>	-	<b>0.69</b>	-	<b>0.25</b>
<b>Total</b>	<b>99.86</b>	<b>99.53</b>	<b>99.93</b>	<b>99.97</b>	<b>99.82</b>

#### VI.4.1 .4 Analyse XRF

La spectrométrie de fluorescence X est appliquée pour analyser la pièce de monnaie numide désignée par M<sub>4</sub>. L'interprétation du spectre est effectuée à l'aide d'une base de données [12, 13] contenant pour chaque élément les énergies et les intensités des lignes de diffraction des radiations des rayons X produites par cet élément. Le spectre XRF de cette pièce montre exclusivement des pics intenses du plomb (sous couches L-I, L<sub>α2</sub>, L<sub>α1</sub>, L<sub>β4</sub>, L<sub>β</sub>, L<sub>β3</sub>, L<sub>β5</sub>, L<sub>β1</sub>). Ces dernières lignes sont observées dans le domaine énergétique entre 8,5 keV et 18 keV (Fig. 19). Le résultat d'analyse montre que la pièce est composée principal par le plomb avec un taux de 99,90 % en poids, en tenant compte, les intensités relatives comparées avec les lignes d'émission. En outre, l'analyse XRF détecte 0,10 % en poids de silicium (tableau 5). Cet élément est considéré comme élément exogène.

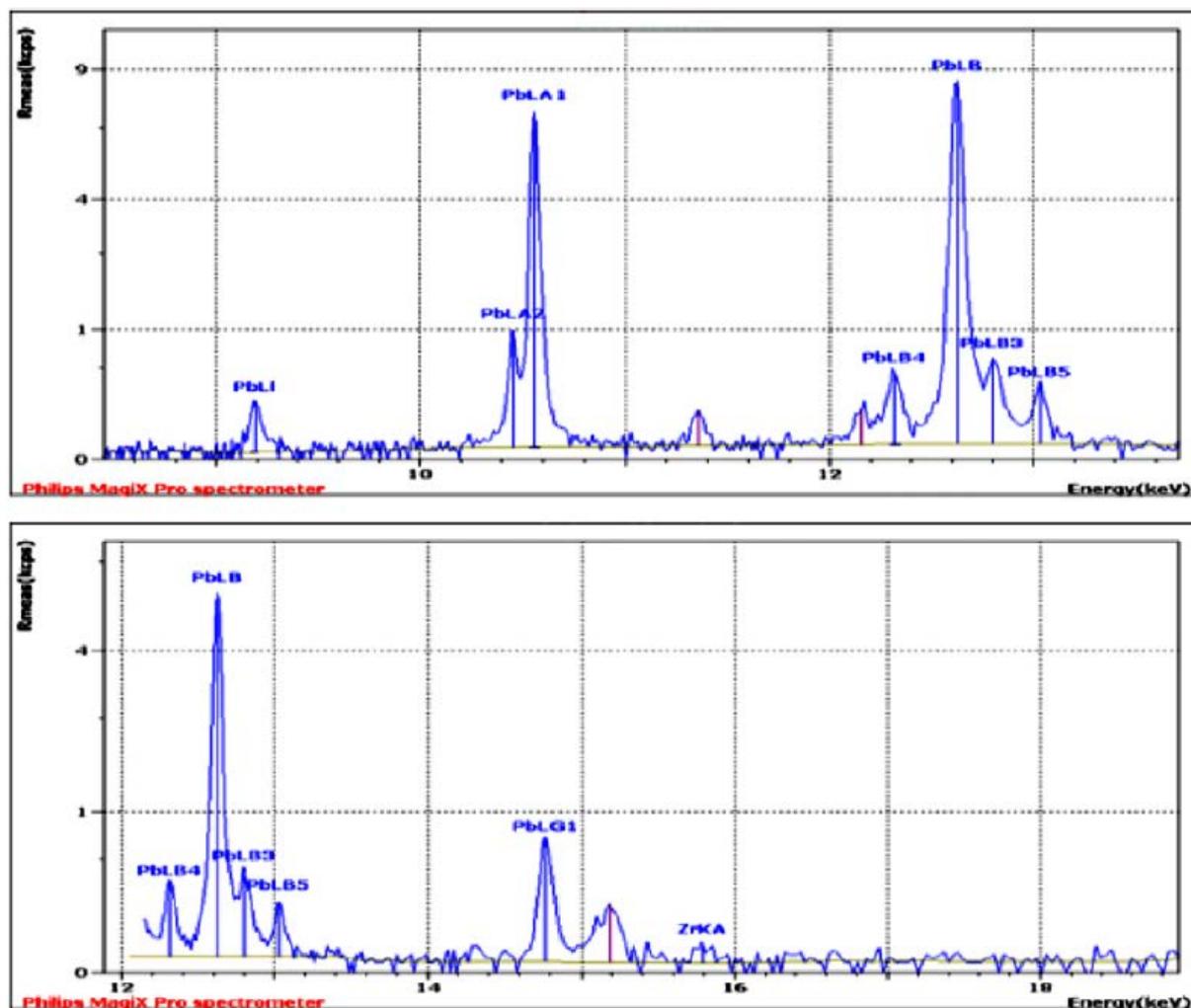


Figure 19 : Spectre XRF de la pièce M<sub>4</sub>.

Tableau 5 : Analyse XRF de la pièce Numide M<sub>4</sub> à l'état brut.

Elément	Mass%
Pb	99.90
Si	0.10
Total	100

## VI.4.2 Étude électrochimique

Les pièces concernées par l'étude électrochimique sont les pièces  $M_1$  et  $M_2$

### VI.4.2 .1 Effet de la corrosion sur les pièces étudiées

#### *a. Potentiel de corrosion*

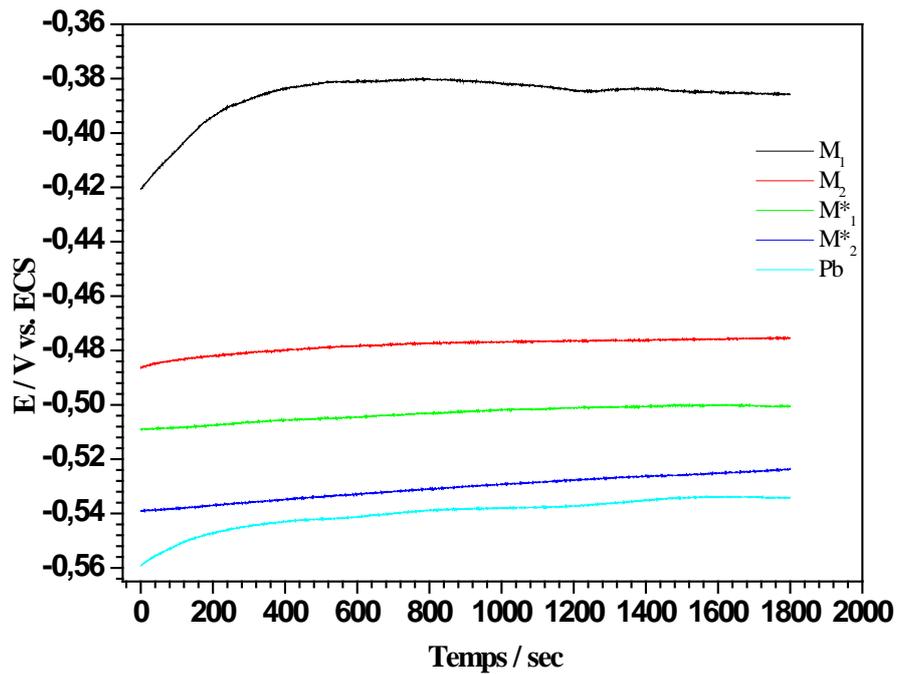
L'effet de la corrosion atmosphérique sur les pièces étudiées est réalisé par le suivi de leurs potentiels mixtes (potentiel de corrosion) dans un milieu simulant la corrosion atmosphérique (solution ASTM D1384-87). La variation du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) en fonction du temps des pièces  $M_1$ ,  $M_2$ , ainsi qu'une électrode en plomb est présentée dans la Fig. 20. Les courbes montrent clairement une augmentation du potentiel de corrosion dès le début d'immersion des pièces dans la solution corrosive, ce qui indique la formation d'une couche passive, les potentiels atteignent des valeurs presque stables au-delà de 1500 secs.  $M_1$  présente le potentiel plus noble par rapport aux autres pièces, celui du plomb est le plus faible. Un tel comportement est dû principalement à l'état de surface de chaque pièce.  $M_1$  et  $M_2$  présentent une surface recouverte d'une couche de corrosion qui agit comme barrière entre le milieu corrosif (solution ASTM) et la surface métallique des pièces.

#### *b. Résistance de polarisation*

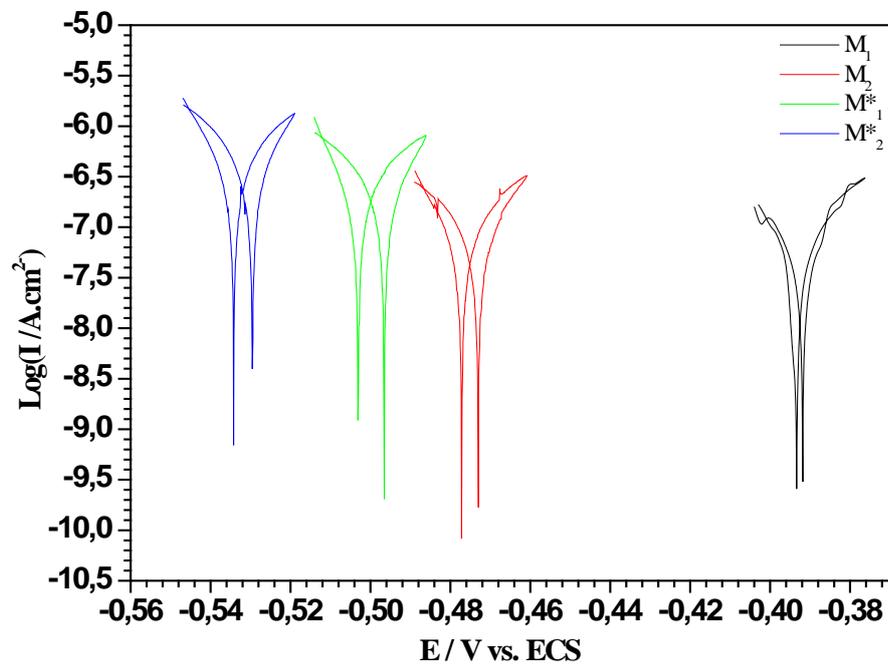
Les pièces sont placées comme électrode de travail dans une cellule électrochimique à trois électrodes, une polarisation cyclique à vitesse de balayage lent (0.167 mV/s) entre  $-0.015 + \text{PCO}$  et  $0.015 + \text{PCO}$  (PCO est le potentiel de circuit ouvert) sont appliquées (Fig. 21). Les valeurs de la résistance à la polarisation ( $R_{\Omega}$ ) ainsi que celle du courant d'échange ( $I_0$ ) sont déterminées par le logiciel CorrWare. Les valeurs calculées sont illustrées dans le tableau. 6. Les résultats montrent que la pièce  $M_1$  résiste mieux à la corrosion depuis que la valeur de sa résistance est la plus importante. De même pour  $I_0$ , la valeur du courant de corrosion de  $M_1$  est très faible ( $0.45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Il est évident que la patine formée sur les pièces antiques joue un rôle important dans le mécanisme de corrosion dans ces conditions.

### VI.4.2 .2 Étude électrochimique de la patine de la pièce $M_2$

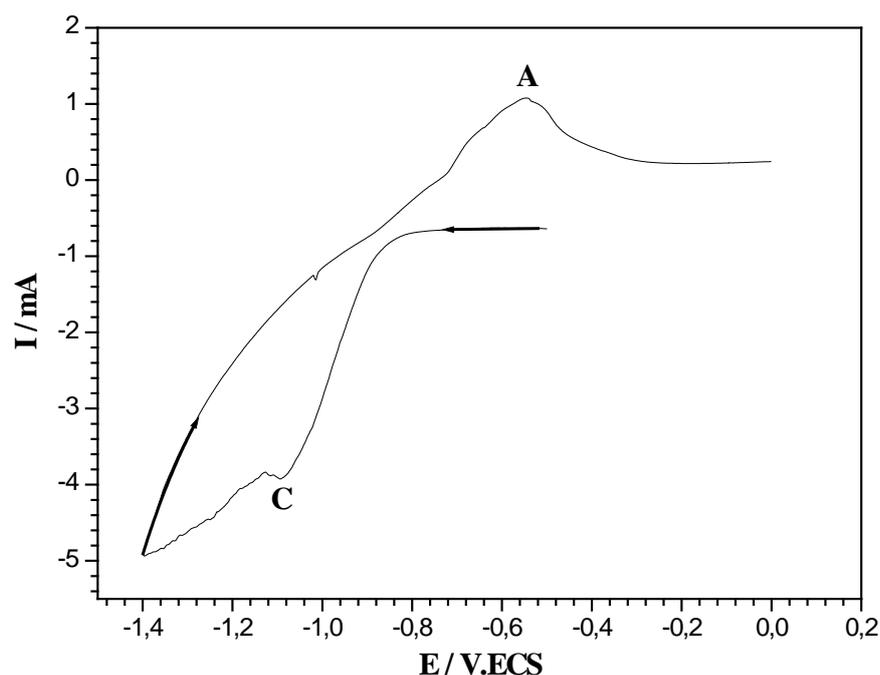
D'après l'étude spectroscopique, la patine formée est composée essentiellement par des oxydes et des carbonates de plomb et d'autres composés exogènes.



**Figure 20** : Variation du potentiel libre en fonction du temps des pièces étudiées. Bain électrolytique, solution corrosive ASTM D1384-87, à 25°C.



**Figure 21** : Voltampérogramme cyclique entre  $-0,016 + \text{PCO}$ ,  $0,016 + \text{PCO}$  V/ECS à 0,16 mV/s, potentiel initial  $-0,016 + \text{PCO}$  V/ECS. Bain électrolytique, solution corrosive ASTM D1384-87.



**Figure 21** : Voltampérogramme de la patine de la pièce  $M_2$ , immobilisée sur une électrode de graphite imprégné de paraffine entre  $-0.50$  et  $0.00$  V/ECS, balayage initial vers les potentiels cathodiques à  $2.00$  mV/s, potentiel de renversement  $-1.40$  V/ECS. Bain électrolytique  $0.50$  M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Il est démontré (chapitre. IV) que les oxydes et les carbonates de plomb peuvent se transformer en plomb métallique par polarisation cathodique. Si la patine présente un comportement similaire à celui des oxydes et carbonates de plomb étudiés, la transformation de la patine en plomb métallique sera possible. La figure 21 présente le voltampérogramme cyclique de la patine (de la pièce  $M_2$ ) immobilisée sur une électrode de graphite imprégné de paraffine. Le balayage commence à  $0.50$  V/ECS vers la direction cathodique à une vitesse de  $2.00$  mV/s. Initialement, aucun courant cathodique n'est enregistré jusqu'à  $0.80$  V/ECS, à partir de là, le courant cathodique commence à être significatif. De plus en plus le potentiel est cathodique, plus le courant cathodique augmente jusqu'à l'apparition d'un pic cathodique **C** à  $-1.09$  V/ECS. Les réactions cathodiques les plus probables sont la réduction des carbonates et des oxydes de plomb en plomb métallique. Au-delà du potentiel du pic le courant diminue puis augmente à nouveau, ce comportement indique que le processus électrochimique est contrôlé par diffusion. Les réactions électrochimiques associées sont la réduction des carbonates et/ou oxydes dissous en plomb métallique. Durant le balayage retour, le courant cathodique enregistré est toujours plus

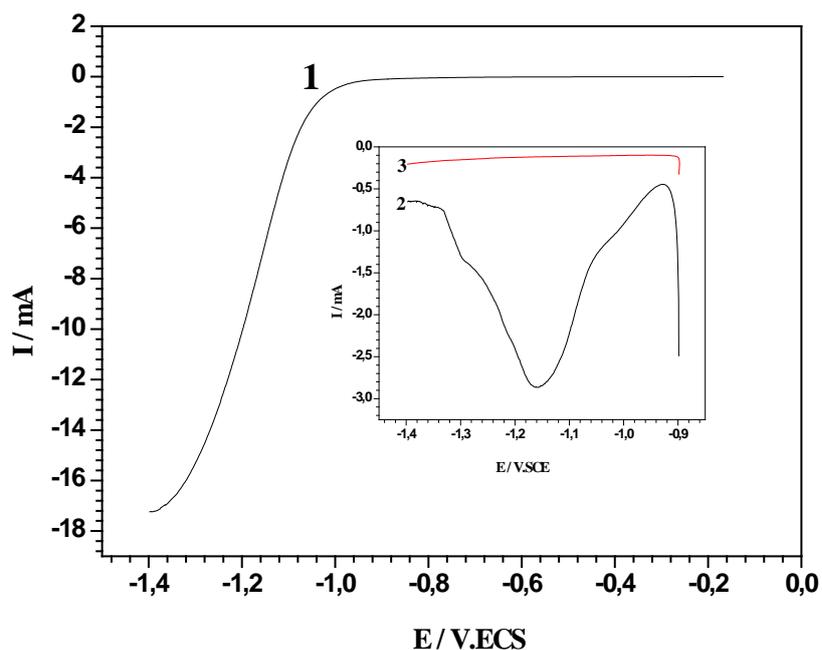
faible que celui enregistré durant le balayage aller, ce qui indique une consommation de la masse électroactive. Quand le balayage du potentiel devient plus anodique que  $-0.75$  V/ECS, le courant anodique commence à se manifester jusqu'à l'apparition d'un pic anodique A vers  $-0.55$  V/ECS. Comme c'est déjà démontré (chapitre. IV), le pic A est attribué à la formation de la cérusite ou l'hydrocérusite. On constate que l'allure du voltampérogramme de l'oxyde de plomb est très proche à celle de la patine étudiée, il est fort possible que la teneur des oxydes de plomb(II) dans la patine soit importante.

### VI.4.2.3 Études du processus électrolytique de restauration des pièces antiques M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub>

Le processus de restauration doit récupérer la surface d'origine du métal autant que possible afin de restaurer les informations historiques de l'objet. Les traitements électrochimiques appelés aussi réduction de consolidation ont été proposés dans les années 1960 pour restaurer et consolider les objets métalliques très corrodés [14, 15]. La réduction électrochimique à faible courant a été largement étudiée et appliquée sur les artefacts en plomb sévèrement corrodés depuis que la porosité de la couche de corrosion permet l'accès de l'électrolyte à la surface métallique. Généralement, la réduction électrochimique est réalisée dans des conditions potentiostatiques pour éviter tout dégagement local d'hydrogène qui peut endommager les parties fragiles du matériau. D'après Degriigny et al [16], la réduction des carbonates de plomb peut être effectuée à  $-1,40$  V/ECS dans un bain de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5 M).

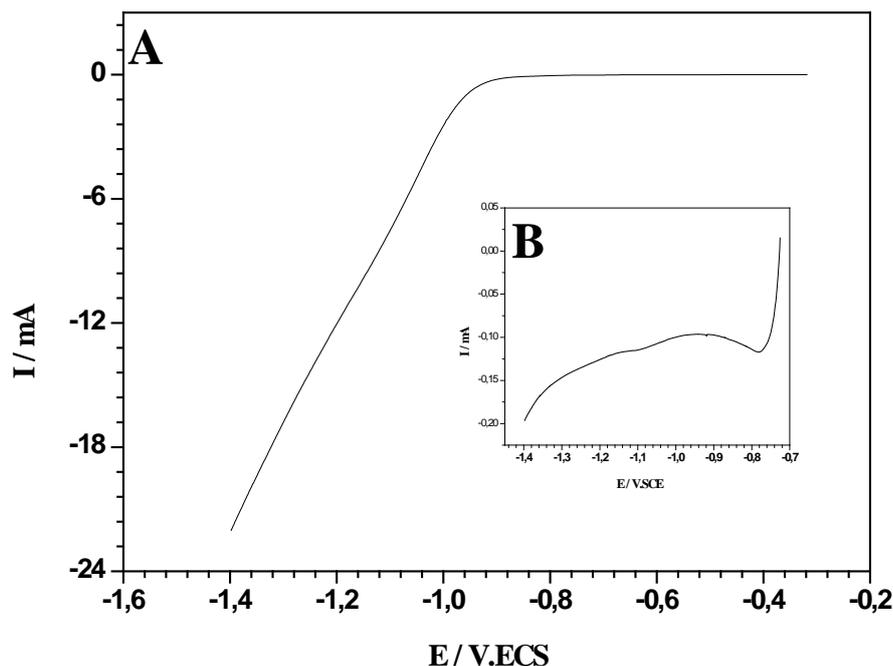
On a constaté que l'application directe d'un saut élevé de potentiel comme c'est indiqué par Degriigny et al, peut engendrer quelques problèmes (plus du détail est présenté dans le chapitre. V). De ce fait, une nouvelle procédure pour le traitement électrochimique de consolidation est présentée dans cette section.

La polarisation cathodique est réalisée soit en régime potentiodynamique à partir de  $0.80$  V/ECS jusqu'à  $-1.40$  V/ECS à faible vitesse de balayage ( $0.16$  mV/sec ou  $1.00$  mV/sec), ou d'appliquer progressivement des sauts de potentiel en régime potentiostatique à partir de  $-1.00$  V/ECS jusqu'à  $-1.30$  V/ECS. La figure 22 présente des courbes de la polarisation cathodique en régime potentiodynamique de la pièce M<sub>2</sub> à une vitesse de  $1.00$  mV/sec. Vu l'état de la pièce, l'opération de restauration électrochimique est réalisée en trois étapes (courbes 1, 2 et 3).



**Figure 22 :** Polarisation cathodique en régime potentiodynamique de la pièce M<sub>2</sub> (1) balayage initial entre PCO et -1.40 V/ECS, vers les potentiels cathodiques à 1.00 mVs<sup>-1</sup> (2,3) deuxième et troisième balayages entre -0.90 et -1.40 V/ECS à 0.16 mVs<sup>-1</sup>. Bain électrolytique 0.50M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

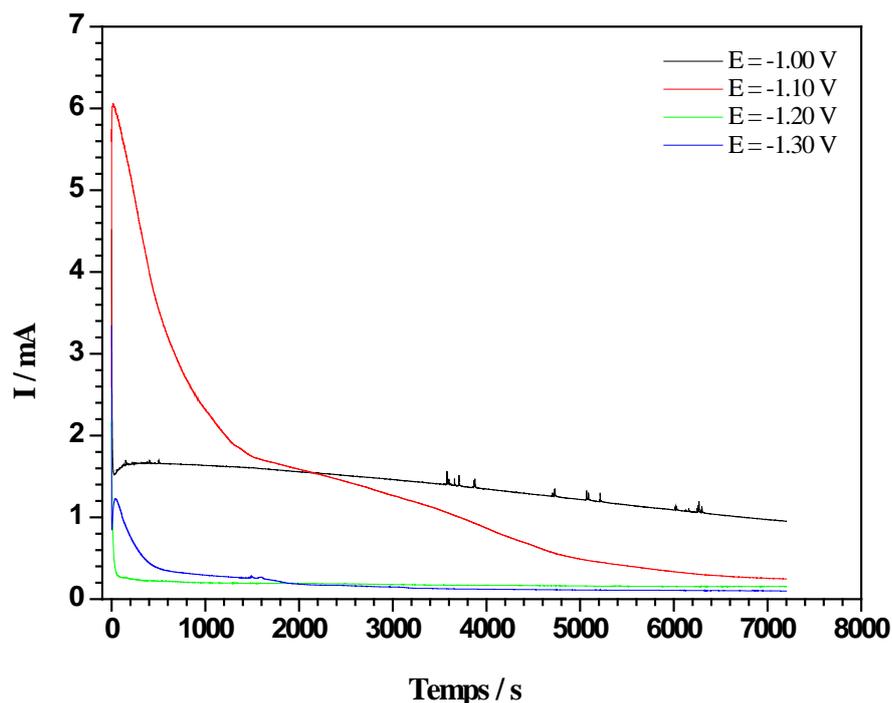
Sur la courbe (1) on constate que le courant cathodique commence à augmenter qu'à partir de -0.90 V/ECS, c'est à partir de ce potentiel que les oxydes et les carbonates de plomb commencent à se réduire, comme c'est déjà démontré dans le chapitre. IV. À la fin du balayage le courant cathodique enregistré est important -17.20 mA ce qui signifie que la surface de la pièce contient toujours des espèces électroactive. La même opération est refaite (courbe 2), cependant le balayage est initié à partir de -0.90 V/ECS à 0.16 mV/s. Le courant augmente progressivement jusqu'au pic à -1.16 V/ECS, ensuite il décroît continuellement dû à l'épuisement de la masse électroactive (oxydes et carbonates de plomb), à -1.40 V/ECS le courant enregistré aboutit à -0.65 mA. Il est remarquable que le courant à la fin de balayage soit moins important que celui enregistré dans la 1<sup>re</sup> opération de polarisation, il en résulte que la majorité des espèces électroactives existantes sur la pièce ont réagi électrochimiquement. Une troisième polarisation est appliquée pour s'assurer que la totalité de la matière électroactive a réagi. Sur cette courbe (courbe 3) le courant cathodique est très faible sur toute la plage de balayage, ce qui indique que la pièce est consolidée (ou en autre terme est restaurée).



**Figure 23** : Polarisation cathodique en régime potentiodynamique de la pièce M<sub>1</sub>(1) balayage initial entre PCO et -1.40 V/ECS, vers les potentiels cathodiques à 1.00 mVs<sup>-1</sup> ; **A** balayage initial **B** balayage final. Bain électrolytique 0.50 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La figure 23-A présente le voltampérogramme de la polarisation cathodique en régime potentiodynamique de la pièce M<sub>1</sub> entre le potentiel à circuit ouvert et -1.40 V/ECS à 1mV/sec. Aucun courant cathodique n'est enregistré entre le PCO et -0.90 V/ECS. Ce qui indique que les espèces électroactives présentes sur la pièce sont essentiellement des oxydes et/ou des carbonates de plomb. Au-delà de -0.90 V/ECS le courant cathodique augmente presque linéairement avec le potentiel, le courant atteint -22 mA à -1.40 V/ECS.

À la fin de cette phase de traitement, la surface externe de la pièce présente toujours une couche de corrosion, ce qui est traduit par un courant cathodique élevé à la fin de balayage. Le traitement de réduction est complété par une série d'opérations de polarisation cathodique en régime potentiostatique. La figure 24 présente les courbes potentiostatique enregistrées durant 7000 secs pour chaque saut appliqué de potentiel dont la valeur est -1.00, -1.10, -1.20 et -1.30 V/ECS respectivement. Initialement, le potentiel appliqué est -1.00 V/ECS, le courant enregistré ainsi que la variation du courant durant la polarisation sont relativement faibles.



**Figure : 24** Polarisation cathodique complémentaire en régime potentiostatique de la pièce M<sub>1</sub>.  
 Courbes obtenues après polarisation initiale présentée sur Figure 22-A. Bain électrolytique Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.50 M.

À l'étape suivante (-1.10 V/ECS) le courant cathodique enregistré durant les 2200 premières secondes est plus élevé que celui obtenu à -1.00V/ECS. Le profil de cette courbe de réduction peut-être interprété comme a été décrit par Degriigny et Le Gall [16].

Degriigny et Le Gall indiquent que la première région (I) est marquée par une augmentation du courant de réduction, due à la polarisation progressive de l'ensemble de l'échantillon (Chap. I, Fig. 11). Ceci est confirmé dans notre expérience; dès le début de la polarisation jusqu'au point où le courant de réduction est maximum (Fig. 24, E= -1.10 V/ECS).

La deuxième et la troisième région, selon Degriigny et Le Gall, le profil décroissent du courant est dû à la diminution de la quantité des produits de corrosion sur la surface de la pièce (masse électroactive) qui sont convertis et à la réduction progressive de l'épaisseur totale. D'après Bart Schotte [7] la diminution du courant est en effet due à la conversion des patches poreux de corrosion.

La dernière étape, d'après Bart Schotte [7], est associée à la réduction de la couche de corrosion uniforme (film), la fin du traitement est bien déterminée par inspection visuelle. La réduction du film corrosion, commence du métal vers l'électrolyte. Par conséquent, le traitement est terminé lorsque la surface entière passe à la couleur gris foncé. Par contre, Degriigny et le Gall considèrent que cette étape présente la fin de traitement.

D'après notre constatation le traitement est jugé terminé que par inspection visuelle à l'œil nu et observation avec microscope optique, car les taches et/ou les couches de corrosion dense (de faible porosité) se réduisent difficilement, vu à la limitation de pénétration de l'électrolyte dans la structure de corrosion.

A -1.20 V/ECS, le profil de la courbe diffère de la précédente aucun changement n'a apparu sur l'aspect de la pièce, cependant à -1.30 V/ECS, le profile de la courbe rassemble à celui obtenu avec -1.10 V/ECS, mais l'intensité du courant est moins importante en raison que la totalité des espèces électroactive ont déjà réagi, mais il on reste que le courant observé durant les premières 1895 secondes est plus élevé que celui obtenu durant la même période avec un potentiel de -1.20 V/ECS. Une deuxième polarisation en régime potentiodynamique est appliquée (Fig. 23 B) pour évaluer le traitement appliqué. On constate que le courant enregistré est très faible par rapport à celui obtenu initialement (Fig. 23-A). On considère de point de vue électrochimique que la pièce est restaurée.

La mesure du potentiel libre des pièces restaurées dans le bain ASTM D1384-87 (voir Fig.20) montre que les pièces sont devenues plus vulnérables à la corrosion, le potentiel ainsi que la résistance à polarisation ont diminué d'une façon très appréciable.

**Tableau 6** : Paramètres électrochimiques de la corrosion des pièces M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> avant et après traitement électrochimique, dans un bain corrosif ASTM D1384-87.

	<b>R<sub>p</sub> (Ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>I<sub>0</sub> (μA/cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>E<sub>0</sub>(V)</b>
<b>M<sub>1</sub></b>	<b>57874</b>	<b>0.45</b>	<b>-0.393</b>
<b>M<sub>1</sub>*</b>	17447	0.15	-0.499
<b>M<sub>2</sub></b>	<b>47150</b>	<b>0.55</b>	<b>-0.475</b>
<b>M*<sub>2</sub></b>	9835	2.64	-0.531

\* : Après traitement électrochimique

### VI.4.3 Changement morphologique et structural après traitement électrochimique

#### VI.4.3.1 Analyse DRX/EDS

Les spectres DRX des pièces M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> après traitement électrochimique sont présentés sur la figure 25. Les phases initialement existantes sur les pièces sont disparues, les spectres présentent les pics caractéristiques du plomb métallique. Quelques pics d'hydrocérusite et de litharge sont aussi détectés, notamment sur la pièce M<sub>1</sub>, mais avec une faible intensité.

De point vu morphologique, les pièces ont trouvé leurs aspects métalliques (Fig. 27, 28)

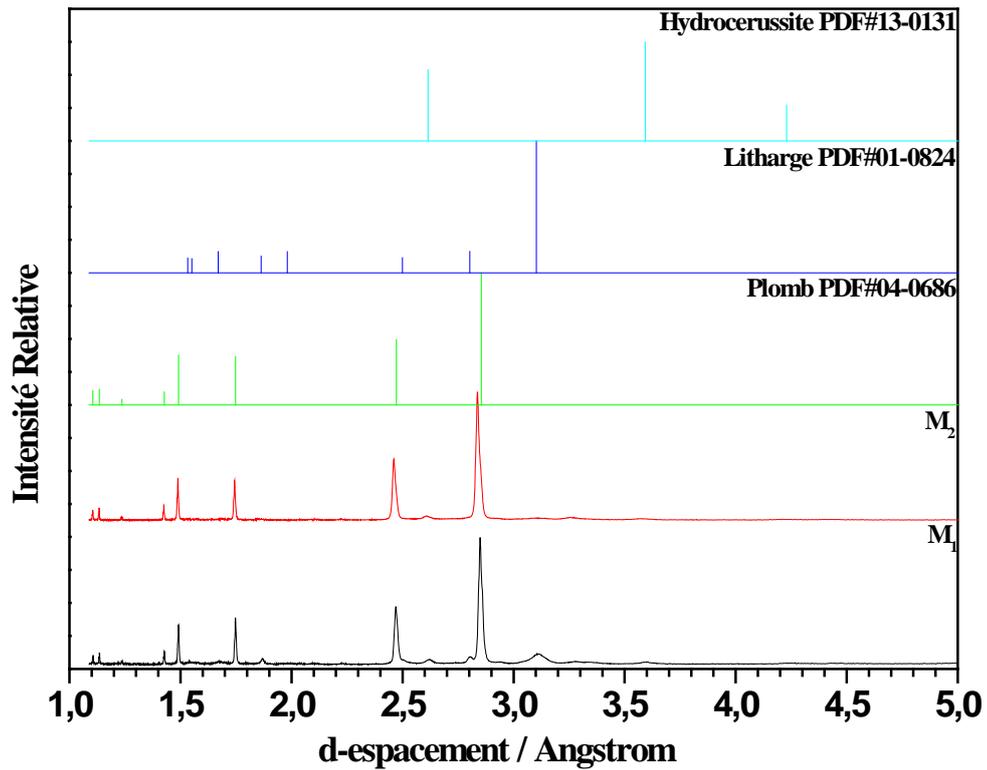
Les spectres EDS des pièces après traitement (Fig. 26) sont caractérisés par les pics d'énergies des sous-couches L $\alpha_1$  ou L $\alpha_2$  ; L $\beta_1$  ou L $\beta_2$  ; M-V et M-IV du plomb. L'analyse élémentaire montre que le taux d'oxygène a beaucoup diminué par rapport au taux analysé avant le traitement (M<sub>1</sub>). L'analyse indique que la concentration de l'oxygène a diminué de 36.80 % à 11.89 %.

**Tableau 7** : Analyse EDS des pièces M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> après traitement électrochimique.

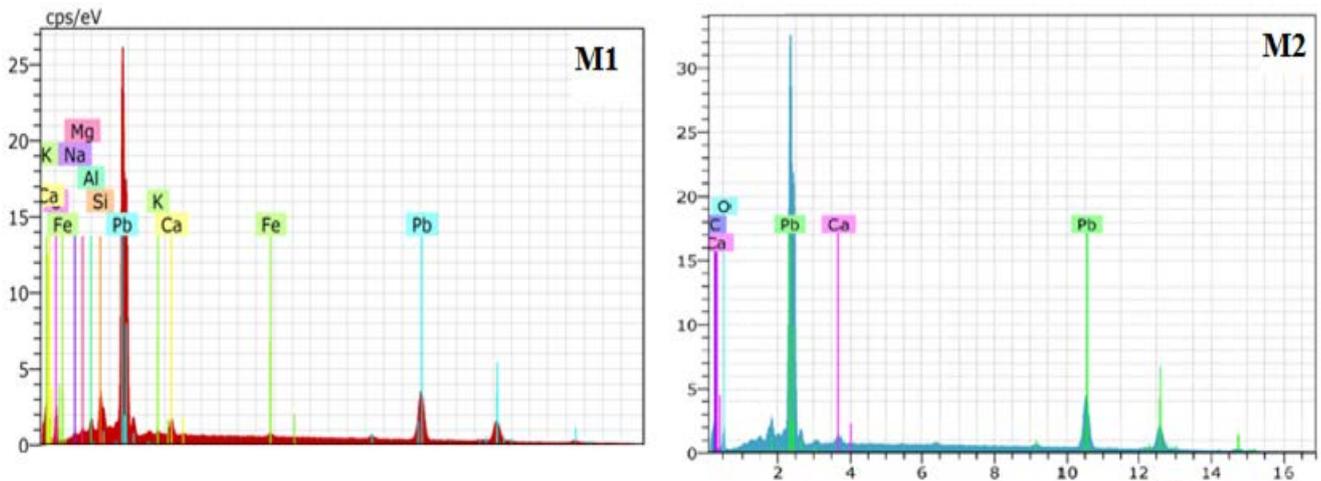
	Elément	O	Pb	Ca	Al	Si	C	Total
M <sub>1</sub>	% Massique	11.89	79.63	2.44	1.24	1.85	0.88	<b>97.33</b>
M <sub>2</sub>	% Massique	7.36	82.93	1.27	0.00	0.00	8.44	<b>100</b>

#### VI.4.4 Conclusion

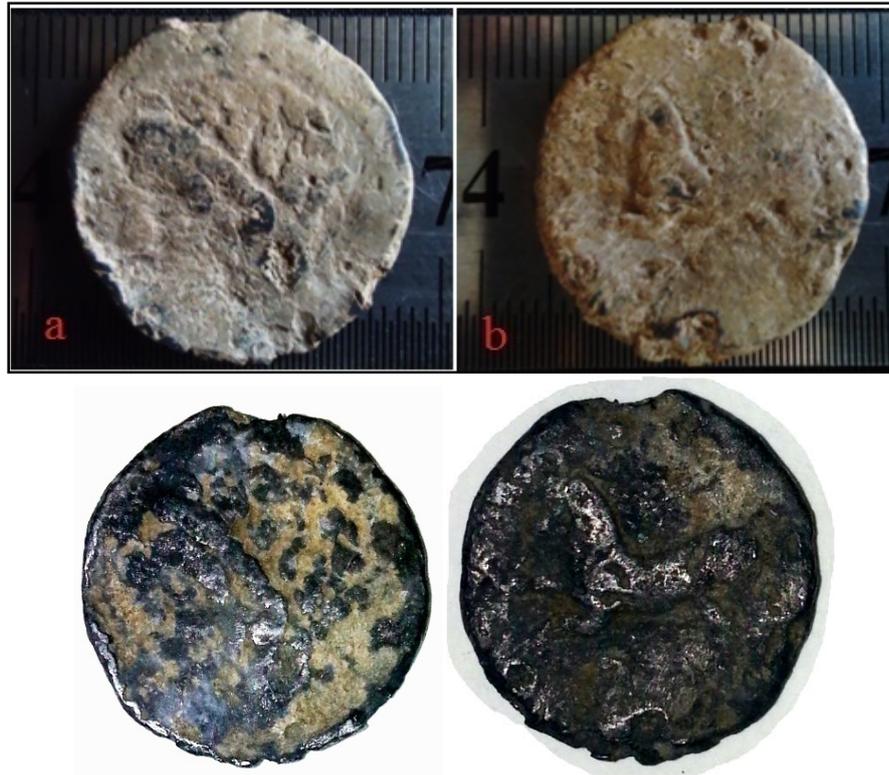
Pour éviter toutes actions inappropriées de restauration qui pourrait endommager les artefacts ou supprimer des informations historiques, une étude complète des matériaux anciens est nécessaire. Dans le cas des pièces de monnaie numides en plomb, l'étude spectroscopique a permis de déduire la composition chimique de la matrice des pièces ainsi que la composition de la patine formée sur chacune d'elles. Par la suite, un traitement électrolytique est appliqué pour récupérer la surface métallique d'origine contenant les informations historiques.



**Figure 25** : Spectres DRX des pièces M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> après traitement électrochimique. Spectres de références du Plomb PDF#04-0686, de litharge PDF #01-0824 et d'hydrocérusite PDF#13-0131, pour comparaison.



**Figure 26** : Spectres EDS des pièces M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> après traitement électrochimique.



**Figure 27** : Pièce M<sub>1</sub> avant et après traitement électrochimique **A** face Avers **B** face Revers.



**Figure 28** : Pièce M<sub>2</sub> avant et après traitement électrochimique **A** face Avers **B** face Revers.

## Références

- [1] R. Reale, S.H. Plattner, G. Guida, M.P. Sammartino and G. Visco (2012). Ancient coins: cluster analysis applied to find a correlation between corrosion process and burial soil characteristics. *Chem Cent J*, 6(Suppl 2):S9
- [2] A.Al Zahrani , M. Ghoniem (2012) Characterization of coins from the Najran hoard, Saudi Arabia, prior to conservation, *Int J Conserv SCI* 3, 3:143-152
- [3] H. Mousser, R. Amri, A. Madani, A. Darchen and A. Mousser (2011) Microchemical surface analysis of two numidian coins. *Appl Surf Sci* 257: 5961–5965
- [4] M. Schreiner, M. Melcher, K. Uhlir (2007) scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage. *Anal Bioanal Chem* 387 : 737–747
- [5] A.L. Mata, A. Carneiro, M.M. Neto and I.T.E. Fonseca (2010) Characterisation of five coins from the archaeological heritage of portugal. *J Solid State Electr* 14:495–503
- [6] J. Novakovic , P.Vassiliou , E. Georgiza (2013) Electrochemical cleaning of artificially tarnished silver. *Int J Electrochem Sci* 8:7223-7232
- [7] B. Schotte, A study of the electrolytic reduction of corroded lead objects and the application, characterization and testing of a protective lead carboxylate coating, Gent University, Belgium, 2007, pp : 22
- [8] J. Alexandropoulos (2001) Les monnaies de l'Afrique antique: 400 Av. J.-C, 40 Ap. J.-C. Presses Universitaires du Mirail. Toulouse, pp 152-155
- [9] ASTM standard D1384-87, 1988
- [10] Synergy Creations, Periodic Table for Windows 4.0.3, Impress Your Chemistry. Teacher Again, [www.synergycreations.com/periodic/windows.html](http://www.synergycreations.com/periodic/windows.html)
- [11] E. Paparazzo E (1994) *Appl Surf Sci.* 74 61
- [12] B.V. Almelo, Software for Philips Pw 244 and Magix Pro XRF Specrometre, by Philips Analytical, Netherlands
- [13] Magix Pro and Super Q version 3.0 System. User's Guide Panalytical (Philips Analytical)
- [14] R.M. Organ (1963) Recent advances in conservation. Edited by G. Thomson Butterworths, London, pp 128
- [15] I.A. Carradice and S.A.Campbell (1994) *Stud Conserv*39: 100
- [16] C. Degriigny, R. Le Gall (1999) Conservation of ancient lead artefacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation. *Stud Conserv* 44:157–169, 1999

## Résumé et conclusion générale

Le développement de la corrosion sur les pièces métalliques à base de plomb engendre la détérioration de ces derniers, ce phénomène est observé surtout sur les collections dans les musées. Le traitement de consolidation (réduction) électrochimique est une technique efficace pour conserver les objets métalliques altérés par la corrosion. Cette technique est peu étudiée et très peu utilisée au niveau national. L'objectif de cette étude est d'améliorer cette technique et de l'appliquer sur quelques pièces métalliques antiques à base de plomb, afin d'évaluer l'efficacité de cette technique ainsi que la possibilité de son application sur les collections exposées ou stockées dans les musées nationaux. Dans cette thèse des études ont été réalisées pour répondre à ce contexte. La recherche est consacrée sur le plomb depuis que son utilisation dans l'antiquité est très réponde et que les collections d'artefacts métalliques sont souvent en plomb ou ces alliages.

Le comportement électrochimique du plomb dans quelques bains électrolytiques, notamment le bain électrolytique de carbonate est étudié par voltammétrie. L'oxydation du plomb dans des solutions aqueuses de carbonate de sodium à des *pH* allant de 7.5 à 13.5 est étudiée par polarisation anodique. Les films formés durant l'oxydation sont étudiés par Spectroscopie Raman.

Depuis que d'épaisses couches de corrosion poudreuse composée essentiellement de Cérusite ( $\text{PbCO}_3$ ), d'hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) et d'oxydes (II, IV) de plomb sont couramment formées sur des objets en plomb. Le comportement électrochimique de ces poudres immobilisées sur électrode en graphite imprégné de paraffine (en anglais *Paraffin Impregnated Graphite Electrodes* (PIGE)) est analysé par voltammétrie cyclique, Diffraction des Rayons X et Spectroscopie Raman. Les résultats montrent que les poudres de carbonates et d'oxydes de plomb étudiés peuvent réagir électrochimiquement à partir de certains potentiels pour donner du plomb métallique durant la polarisation cathodique ou de s'oxyder en avantage en oxydes (IV) de plomb durant la polarisation anodique.

L'effet des vapeurs de quelques acides organiques (acide formique, acétique et propanoïque) et l'éthanal sur le développement de la corrosion active sur le plomb et alliage Pb-5% Sn est

expérimenté. Souvent ces vapeurs sont détectées dans les musées et les salles d'expositions. Les couches de corrosion formées sont composées essentiellement d'hydrocérusite et les carboxylates de plomb. Des tests de réduction électrochimique sont effectués dans des bains électrolytiques aqueux de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5M et dans un bain d'éthanol à 0.2 M de KOH. Le bain non aqueux d'éthanol utilisé montre quelques avantages considérables par rapport aux bains aqueux.

Les résultats obtenus à l'issue des études précédentes ont permis d'appliquer le traitement électrochimique sur des pièces antiques en plomb corrodé. Les expériences sont réalisées sur des pièces de monnaie de l'ère NUMIDE. Morphologiquement les pièces présentent une surface de corrosion rugueuse, les détails inclus sur les pièces sont presque invisibles. La croute de corrosion est composée essentiellement de carbonate et d'oxyde de plomb et d'autres composés exogènes. Le traitement de réductions électrochimique est réalisé dans un bain électrolytique de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M). L'évaluation du changement morphologique et chimique suite au traitement électrochimique des pièces antiques montre que la réduction électrochimique est une méthode efficace. Morphologiquement les pièces ont trouvé leurs formes. Cependant l'étude électrochimique des pièces dans un milieu corrosif standard avant et après réduction électrochimique, montre que les pièces après réduction sont devenues plus vulnérables à la corrosion atmosphérique.

Cette étude à révéler qu'on basant sur les techniques spectroscopiques et électrochimiques le traitement d'objets métalliques gravement altérés par la corrosion est possible et ceci par la transformation des produits de corrosion par réduction électrochimique en métal ce qui permet une restitution de la nature métallique des objets corrodés ainsi que leurs préservations. Notre étude était consacrée pour les pièces à base de plomb, cependant la méthodologie peut être appliquée pour les autres matériaux métalliques. À partir des résultats obtenus, on peut proposer un plan général qui permet de traiter les objets métalliques corrodés.

Initialement, on commence par un examen visuel et microscopique méticuleux de l'objet à restaurer afin d'évaluer son état mécanique et morphologique, ensuite la surface de l'objet est analysée, pour identifier la nature des composés sur sa surface ainsi que sa matrice métallique. Si la surface est composée essentiellement par des produits exogènes tels que le sable et les composants de la terre, dans ce cas un traitement de nettoyage s'impose selon des protocoles appropriés. Si les oxydes de la matrice métallique sont les composants majoritaires de la croute, le traitement électrolytique par réduction électrochimique sera appliqué. Dans ce cas. Il est

primordial de choisir une solution électrolytique sûre, elle doit être chimiquement inerte avec tous les composés de l'objet à traiter et que ces derniers ne se dissolvent pas dans cette solution. Une fois, la solution électrolytique est choisie, on doit, connaître le comportement électrochimique des oxydes et le métal de base dans ce bain et ceci comprend, les potentiels de leurs réactions cathodiques et anodiques.

On se basant sur les données récoltées ultérieurement, le traitement électrolytique par réduction électrochimique sera appliqué. Une polarisation cathodique initiale en régime potentiodynamique à partir du potentiel à circuit ouvert à faible vitesse de balayage ( $0,16 -1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ ) est appliquée essentiellement dans le cas d'objets friables par la corrosion. La fin du traitement de réduction (consolidation) électrochimique sera évaluée par un contrôle visuel et optique de la surface de l'objet traité pour vérifier les résidus de la corrosion. Si le contrôle de la surface n'est pas concluant, on recommence le traitement électrochimique. Il est aussi préférable d'utiliser les méthodes spectroscopiques pour vérifier le résultat du traitement électrochimique.

## ملخص

إن العمل المقدم في هاته الأطروحة بعنوان "دراسات كهروكيميائية وطيفية لسطح قطع معدنية من أجل إعادة تهيئتها وترميمها" كرس لدراسة وتحليل أسطح بعض العملات المعدنية الأثرية، التي يعود تاريخها إلى الفترة النوميديا (200 قبل الميلاد) وترميمها مع الحفاظ على جميع المعلومات التي تحملها. أجريت بواسطة المجهر الإلكتروني المرفق بمطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية ( EDS ) إلى جانب ، فلورية الأشعة السينية، حيود الأشعة السينية و مطيافية رامان.

وأظهرت النتائج أن القطع النقدية المدروسة مصنوعة أساسا من مادة الرصاص. كما أن طبقة الصدأ المتكونة على القطع النقدية متكونة غالبا من الهيدروسيروسيية  $Pb_3(CO_3)_2(OH)$  و أكاسيد الرصاص. إن معرفة كمون الإرجاع لمختلف المواد المكونة لطبقة الصدأ يعتبر عامل بالغ في الأهمية من أجل إجراء إعادة التهيئة الكهروكيميائية. وقد بينت النتائج المتحصل عليها أن التحول الكهروكيميائي في محلول كهرومائي لكاربونات الصوديوم لمكونات نواتج تآكل الرصاص إلى الرصاص المعدني ممكن. وتم تحديد كمون الإرجاع بتقنية القياس الفولطي الدوري وأكدت النتائج بقياسات تحت كمون ثابت. أجريت جميع الاختبارات في خلية كهر وكيميائية ذات ثلاثة أقطاب متصلة بجهاز البتونسوستات ( potentiostat ) متصلة و مسيرة بكمبيوتر. وكشفت هذه الدراسة، على وجه الخصوص ما يلي:

- جميع مركبات الرصاص المدروسة يمكن أن تقدم تفاعل مهبطي انطلاقا من  $-0.90 \text{ V/SCE}$  من أجل كمونات مهبطية أكثر سلبية تتحول كل من كاربونات و أكسيدات الرصاص المدروسة إلى رصاص معدني.
- التفاعل المصعدي الأساسي هو تحول كل من كاربونات و أكسيدات (II) الرصاص إلى أكسيد (IV) الرصاص .

تمت دراسة الإرجاع الكيميائي لكل من السيريسية  $(PbCO_3)$ ، الهيدروسيروسيية  $Pb_3(CO_3)_2(OH)$  , أكسيديا (II) الرصاص وثنائي أكسيد الرصاص  $(\beta-PbO_2)$  باستخدام قطب من الغرافيت مخصب بالشمع في محلول كهرومائي لكاربونات الصوديوم بتركيز  $0.5 \text{ M}$ . بينت النتائج المتحصل عليها أن إرجاع نواتج التآكل يتم انطلاقا من كمون ملائم، إذ أن الإرجاع الكهروكيميائي يعتبر الطريقة المثالية لمعالجة القطع المعدنية مع المحافظة على المعلومات المحمولة عليها مع سلامة القطعة. إذ يتمثل الإجراء في إرجاع المعدن المتأكسد على سطح القطعة المعدنية من أجل توطيد القطعة الهشة جراء التآكل من جهة، و من جهة أخرى تحويل نواتج التآكل إلى معدن.

**الكلمات المفتاحية :** رصاص , الكهروكيمياء , التآكل , حيود الأشعة السينية , رامان التحليل الطيفي

## Résumé

Le travail de cette thèse, intitulée "**Etudes Electrochimiques et Spectroscopiques de la Surface d'Objets Métalliques en vue d'une Restauration**" est consacré à l'étude et à l'analyse de surfaces de quelques pièces monnaie archéologiques, datant de l'époque Numide (environ 200 ans avant J. C.) et à leur restauration tout en conservant toutes les informations qu'elles portent. Les analyses ont été effectuées au moyen de la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS, la fluorescence X, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

Les résultats montrent que les matrices sont, pour la majorité des pièces étudiées, en plomb. L'hydrocérusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) et des oxydes de plomb sont les produits de corrosion les plus fréquemment trouvés sur les pièces de monnaie analysées. La connaissance du potentiel de réduction des produits de corrosion est primordiale pour une action appropriée dans le processus de restauration électrochimique. Les études électrochimiques effectuées, montrent que la transformation des produits de corrosion du plomb en plomb métallique est possible dans un bain électrolytique carbonaté. Les potentiels de réduction ont été déterminés par voltammétrie cyclique et corroborés par des mesures potentiostatiques. Tous les tests ont été effectués dans une cellule électrochimique à trois électrodes connectées à un potentiostat piloté par ordinateur. Cette étude a permis de constater, en particulier que :

- Tous les composés de plomb étudiés peuvent donner une réaction cathodique à partir de  $-0,90 \text{ V/ECS}$  et, à des potentiels plus négatifs, tous les oxydes et les carbonates étudiés peuvent être transformés en plomb métallique.
- La principale réaction anodique est la transformation des oxydes de plomb (II) et des carbonates de plomb en oxyde de plomb (IV).

La réduction électrochimique de la cérusite, l'hydrocérusite, l'oxyde de plomb (II) et le dioxyde de plomb ( $\beta\text{-PbO}_2$ ), à l'aide d'une électrode de graphite imprégné de paraffine (PIGE), a été effectuée dans une solution électrolytique de carbonate de sodium  $0,5 \text{ M}$ . Les résultats des travaux réalisés montrent que la réduction des produits de corrosion est obtenue à un potentiel bien choisi et la réduction électrochimique est avérée la méthode de choix pour traiter les pièces sans qu'elles perdent les informations qu'elles portent et sans qu'elles soient abimées. Le procédé consiste à réduire le métal oxydé, qui se trouve sur la surface en vue de consolider l'objet fragilisé par la corrosion d'une part, et de renverser les produits de corrosion en métal (sans perte de ce dernier), d'autre part.

**Mots clés :** Plomb, Électrochimie, Corrosion, DRX, Spectroscopie Raman

## Summary

The work of this thesis entitled "**Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metallic Objects Surface for Restoration**" is devoted to study and analysis of some archaeological coins surfaces dating from the Numidia period (about 200 years BC) and their restoration while retaining all the information they carry. Analyzes were carried out using EDS-coupled with scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy.

The results show that the coins matrices are mainly made by lead. Hydrocerusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) and lead oxides are the most common corrosion products found on coins surface. The knowledge of reduction potential of corrosion products is paramount for appropriate action in the electrochemical restoration process. The electrochemical studies carried out show that the transformation of the lead corrosion products into metallic lead is possible in electrolytic solution of sodium carbonate. The reduction potentials were determined by cyclic voltammetry and corroborated by potentiostatic measurements. All tests were carried out in three electrodes electrochemical cell connected to potentiostat controlled by computer.

This study revealed in particular that:

- All the studied lead compounds can give cathodic reaction from  $-0.90 \text{ V/SCE}$ , at more negative potentials, all studied lead oxides and lead carbonates can be converted into metallic lead.
- The main anodic reaction is the conversion of lead oxides (II) and lead carbonates into lead oxide (IV).

The electrochemical reduction of the cerusite ( $\text{PbCO}_3$ ), hydrocerusite ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), lead oxides ( $\text{PbO}$ ) and lead dioxide ( $\beta\text{-PbO}_2$ ) was carried out using a paraffin impregnated graphite electrode (PIGE) in an electrolytic solution of 0.5 M sodium carbonate. The results show that the reduction of the corrosion products is obtained at a well chosen potential and the electrochemical reduction proved the method of choice for treating metallic objects without losing the information they carry, and without being damaged. The process consists in reducing of the oxidized metal which is on the metallic object surface in order to consolidate the embrittled object by corrosion on the one hand, and to reverse the corrosion products into metal (without loss of the latter), on the other hand.

**Keywords:** Lead, Electrochemistry, Corrosion, XRD, Raman Spectroscopy