



Évaluation de méthodes pour le dégagement de spécimens paléontologiques à l'aide de solutions acides

Mémoire présenté par :

Claudine Bugnon

Pour l'obtention du

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

Année académique 2014-2015

Remise du travail : *20 juillet 2015*

Jury : *26 / 27 août 2015*

Nombre de pages : *237*

Évaluation de méthodes pour le dégagement de spécimens paléontologiques à l'aide de solutions acides

Engagement

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

Date et signature :

20 juillet 2015

Remerciements

Nous remercions le Dr. Rudolf Stockar, conservateur de la section Géologie et Paléontologie du Museo Cantonale di Storia Naturale (MCSN) de Lugano, pour la mise à disposition des échantillons de roche et des poissons fossiles employés dans ce travail, ainsi que pour son expertise géologique.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur Luca Zulliger, géologue diplômé et préparateur des spécimens du Monte San Giorgio au MCSN, pour son expertise concernant la géologie du Monte San Giorgio et les traitements mécaniques appliqués aux spécimens de l'horizon Sceltrich. Nous le remercions également pour la relecture du présent dossier ainsi que pour sa disponibilité.

Nous remercions vivement le Dr. Véronique Rouchon, ingénieure de recherche au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), pour l'organisation et la supervision du stage réalisé au CRCC, pour son expertise au cours de la phase expérimentale et analytique de cette étude, ainsi que pour la relecture du présent dossier.

Nous remercions chaleureusement Madame Aude-Laurence Pfister, restauratrice diplômée, pour son rôle de Mentor et en particulier pour son soutien organisationnel. Nous la remercions également pour la relecture du présent dossier.

Nos sincères remerciements s'adressent à Monsieur Renaud Vacant, préparateur et mouleur au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN), pour son soutien dans la phase organisationnelle et pratique de cette étude, pour son aide dans le cadre du sondage, et pour la relecture du présent dossier.

Nous remercions Madame Oulfa Belhadj, assistante de recherche au CRCC, pour sa précieuse aide au cours du stage pratique ; Monsieur Vincent Rommevaux, assistant de recherche au MNHN, pour la préparation des échantillons de roche ; et Madame Marie-Madeleine Blanc-Valleron, chargée de Recherche au CNRS, pour son aide dans la réalisation et l'interprétation des analyses DRX.

Nous remercions également Madame Stefanie Bruhin pour la traduction du résumé en allemand, Monsieur Samuel Embleton pour la correction du résumé anglais, et Madame Régine Monnin, conservatrice au Service d'Archéologie et de Paléontologie du Canton du Jura, pour la relecture du présent dossier.

Enfin, nous remercions le Dr. Régis Bertholon, directeur de filière à la Haute Ecole Arc Conservation-Restoration (He-Arc CR), Madame Hortense de Corneillan, Monsieur Valentin Boissonnas et Monsieur Tobias Schenkel, et Monsieur Alexis Domjan, chargés de cours à la He-Arc CR pour leur soutien et leur disponibilité. Nos remerciements s'adressent en particulier au Dr. Christian Degrigny, enseignant-chercheur à la He-Arc CR pour son rôle de professeur référent au cours de ce travail.

Sommaire

Résumé	4
Summary	5
Zusammenfassung.....	6
Introduction générale.....	7
Partie 1. Les spécimens du Monte San Giorgio.....	8
1. Histoire moderne du Monte San Giorgio	9
2. Environnement local au Trias Moyen.....	10
3. Spécimens sélectionnés	11
3.1. <i>Provenance et sélection</i>	11
3.1. <i>Fouille et stockage</i>	13
3.2. <i>Méthode actuelle de dégagement mécanique</i>	15
4. Considérations concernant la méthode actuelle de dégagement	16
5. Examen diagnostique des prélèvements.....	18
5.1. <i>Constat d'état</i>	18
5.2. <i>Diagnostic</i>	24
5.3. <i>Valeurs culturelles</i>	26
6. Objectifs du dégagement	27
6.1. <i>Objectifs scientifiques et contraintes</i>	27
6.2. <i>Limite des dommages acceptables</i>	27
Conclusion	28
Partie 2. Les dégagements à l'acide en paléontologie : Etat de l'art.....	29
Introduction	30
1. Principes et processus chimiques mis en œuvre.....	30
2. Histoire de l'utilisation d'acides en préparation de fossiles	33
3. Méthodes actuelles de dégagement de fossiles à l'acide.....	34
3.1. <i>Dégagement</i>	35
3.2. <i>Protection des fossiles et/ou de la matrice</i>	37
3.3. <i>Cycles de traitement</i>	38

4. Avantages et inconvénients des traitements à l'acide	39
Conclusion	41
Partie 3. Tests de dégagement à l'aide d'acides.....	42
1. Protocole général de tests.....	43
2. Description des échantillons	45
2.1. <i>Echantillons de matrice provenant de l'horizon Sceltrich</i>	45
2.2. <i>Ecailles provenant du site d'Angeac-Charente (France)</i>	46
3. Tests préliminaires.....	47
3.1. <i>Préparation des solutions acides pour l'ensemble des tests</i>	47
3.2. <i>Mesure de prise en eau de la matrice</i>	49
3.3. <i>Comportement de poudre de calcite immergée en solutions acides</i>	49
4. Comportement d'échantillons de matrice immergés en solutions acides	54
5. Comportement d'écailles fossiles immergées en solutions acides	63
6. Evaluation de l'efficacité du Paraloid® B72 comme protection contre l'attaque acide	70
7. Synthèse.....	75
8. Propositions de recherches complémentaires.....	78
Conclusion générale.....	80
Références bibliographiques	83
Liste des figures	89
Liste des tableaux.....	92
Liste des abréviations et des sigles	93
Glossaire	95
Annexes.....	97

Résumé

Les poissons fossiles de l'horizon géologique Sceltrich (Monte San Giorgio, Tessin, Suisse), datant de l'âge du Ladinien, sont pris dans une matrice calcaire. Pour permettre leur étude, ils sont dégagés mécaniquement. Ces traitements sont longs, peuvent provoquer des dommages et sont parfois imprécis, selon les caractéristiques du spécimen et de la roche. Au cours de cette recherche, nous avons donc évalué les méthodes de dégagement à l'acide, qui permettent de dissoudre ou fragiliser les matrices calcaires.

Le protocole de tests mis en œuvre est basé sur les pratiques actuelles, définies par une recherche bibliographique ainsi qu'un sondage. Les effets de solutions d'acide acétique, formique, sulfamique, citrique et tartrique à pH 1,5, 2 et 3 ont d'abord été évalués sur des échantillons de matrice provenant de l'horizon Sceltrich. Dans un second temps, des tests semblables ont été effectués sur des écailles fossiles issues du site d'Angeac-Charente (France), vraisemblablement comparables aux spécimens du Monte San Giorgio. Enfin, la résistance aux acides d'un revêtement de protection en résine acrylique Paraloid® B72 a été testée.

Dans le cadre de ces expériences, les solutions d'acide acétique à pH 3 et sulfamique à pH 2 se sont montrées les plus appropriées. Cependant, des recherches complémentaires sont encore nécessaires, par exemple à propos des altérations dues aux traitements et des effets à long terme d'éventuels résidus acides.

Les tests démontrent également que l'acide utilisé ainsi que le pH de la solution déterminent non seulement l'efficacité du traitement sur la roche, mais aussi ses éventuels inconvénients (altération des fossiles, altération du revêtement de protection, formation de composés exogènes, etc.).

Enfin, il apparaît que l'effervescence observée lors de l'immersion de prélèvement en solution acide ne détermine ni l'innocuité du traitement sur le fossile, ni son efficacité sur la matrice. Elle n'est donc pas un critère fiable de jugement pour, par exemple, déterminer si la solution doit être renouvelée.

Summary

The fossil fishes from the Sceltrich beds (Monte San Giorgio, Tessin, Switzerland), dating from the Ladinian age, are embedded in a calcareous matrix. To allow their study, they are mechanically developed. Depending on the specimens and rock features, these treatments are long, can cause damage and be imprecise. Through our research, we evaluated acidic development methods, which dissolve or weaken calcareous matrixes.

The test protocol applied is based on current practices, defined thanks to a bibliographical research and a survey. First, we assessed the effects of acetic, formic, sulfamic, citric and tartaric acids solutions at pH 1.5, 2 and 3 on matrix samples from the Sceltrich beds. Similar tests were then conducted on fossil scales from the excavation site of Angeac-Charente (France), comparable to the Monte San Giorgio specimens. The resistance of a protective coating made of acrylic resin Paraloid® B72 was finally tested.

Within the framework of this research, the acetic acid solution at pH 3 and the sulfamic acid solution at pH 2 have shown to be the most appropriate. However, additional research is required for example about the alterations caused by the treatments or the long term effects of possible acidic residues.

The tests also demonstrated that the pH of the solution and the acid used are both decisive for the effectiveness of the treatment on the rock, as well as its potential side effects (alteration of the fossils, damage of the protective coating, formation of exogenous compounds, etc.).

Finally, it appears that the effervescence occurring in an acidic solution does not determine either the innocuousness of the treatment on the fossil, nor its efficiency on the matrix. Therefore, it is not a reliable criteria to determine whether the solution must be renewed or not for example.

Zusammenfassung

Die Fischfossilien aus dem geologischen Sceltrich-Horizont (Monte San Giorgio, Tessin, Schweiz – Zeitraum des Ladiniums) sind in einer Kalkmatrix erhalten. Um ihre Untersuchung zu ermöglichen werden sie mechanisch freigelegt. Diese Behandlung kann auf Grund des Zeitaufwandes, der mechanischen Einwirkung und der Ungenauigkeiten problematisch sein. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes haben wir deshalb eine Freilegung mit Säure evaluiert, welche die Kalkmatrix auflösen oder schwächen soll.

Das gewählte Testprotokoll stützt sich auf die gegenwärtigen Praktiken und wurde anhand einer Literaturrecherche und einer Umfrage festgelegt. Die Wirkung der Essig-, Ameisen-, Sulfamid-, Zitronen- und Weinsäure bei pH-Werten von 1.5, 2 und 3 wurde zuerst auf Matrixproben aus dem Sceltrich-Horizont beurteilt. In einer zweiten Phase wurden die selben Tests auf Fischschuppen aus einer Ausgrabung in Angeac-Charente (Frankreich) durchgeführt, deren Fossilien vergleichbar mit jenen aus Monte San Giorgio sind. Abschliessend wurde die Säureresistenz eines Oberflächenschutzes aus dem Acrylharz Paraloid® B72 geprüft.

Die Testreihen haben zwar gezeigt das die Essigsäurelösung bei pH 3 und die Sulfamidsäurelösung bei pH 2 am besten geeignet sind, dennoch müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, insbesondere um Veränderungen im Material durch die Behandlung, sowie mögliche Säurerückstände und deren langfristige Wirkung abzuklären.

Die Tests zeigen, dass die Zusammensetzung der Säure und der pH-Wert die Wirksamkeit der Behandlung auf dem Gestein bestimmen. Aber auch die möglichen Nachteile sind von diesen Kriterien abhängig.

Abschliessend kann ausserdem gesagt werden, dass das Sprudeln in einer Säurelösung keine Hinweise bezüglich der Unschädlichkeit auf dem Fossil oder der Wirksamkeit auf dem Gestein gibt. Es ist somit kein verlässliches Beurteilungskriterium um, zum Beispiel, zu erkennen wann die Säurelösung erneuert werden muss.

Introduction générale

Cette étude s'intéresse au dégagement de poissons fossiles provenant de l'horizon géologique*¹ Sceltrich (Monte San Giorgio, Tessin, Suisse), datant de l'âge du Ladinien. Ils sont pris dans une matrice* calcaire*, actuellement retirée par voies mécaniques afin de permettre leur étude. Ces traitements sont longs, peuvent provoquer des dommages et sont parfois imprécis, selon les caractéristiques du spécimen et de la roche.

Outre les moyens mécaniques, les traitements à l'acide sont utilisés de longue date en préparation de spécimens paléontologiques pour fragiliser ou désagréger la matrice dans laquelle ils se trouvent, et les mettre ainsi au jour. Or, de telles méthodes pourraient répondre aux objectifs de dégagement définis pour les poissons fossiles de l'horizon Sceltrich. Le premier but de cette recherche consiste donc à évaluer différentes solutions acides en vue du dégagement de ces spécimens.

Les méthodes de traitement à l'acide, empiriques, sont souvent mal définies et se basent fréquemment sur des sources anciennes et/ou imprécises. C'est pourquoi ce travail vise aussi à obtenir des informations d'ordre général afin, notamment, de mieux comprendre les mécanismes chimiques mis en œuvre.

Pour appréhender l'état de l'art en matière de préparation à l'acide et baser la présente étude sur les pratiques contemporaines, une recherche bibliographique ainsi qu'un sondage ont été menés. Ceci a permis de définir un protocole de tests et, entre autres, de sélectionner les solutions acides à tester.

Une première série de tests a été réalisée sur des échantillons de roche de l'horizon Sceltrich afin d'évaluer l'effet de ces solutions sur la matrice. Dans un second temps, des tests ont été effectués dans le but d'observer leurs effets sur les fossiles, en particulier pour déterminer si et comment elles les altèrent. Cette phase d'expérimentation devait initialement se dérouler sur des fragments de poissons provenant de l'horizon Sceltrich. Cependant, par manque de matière, nous avons employé des écailles fossiles comparables provenant du site d'Angeac-Charente (France).

Enfin, nous avons évalué la résistance à l'attaque acide d'un revêtement en résine acrylique, afin de déterminer s'il peut protéger efficacement les zones de la matrice que l'on souhaite préserver et les parties des spécimens mises au jour avant ou pendant traitement.

Les tests ont été réalisés au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC, Paris) au cours d'un stage de cinq mois, sous la responsabilité du Dr. Véronique Rouchon, ingénieure de recherche.

¹ Les termes suivis d'un astérisque sont définis dans le glossaire joint aux pages 95-96.

Partie 1.

Les spécimens du Monte San Giorgio



Fig. 1 : Poisson fossile P227 après dégagement mécanique. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN

1) 1. Histoire moderne du Monte San Giorgio

Les spécimens étudiés dans ce travail datent de l'âge du Ladinien (-242 à -239 Ma, période du Trias, ère du Mésozoïque)² et proviennent du Monte San Giorgio, cis à l'extrémité ouest des Alpes méridionales³ sur la frontière italo-suisse⁴ (Fig. 2). Ils sont issus de la formation* géologique du Calcaire de Meride, connue pour le nombre extraordinaire de fossiles de reptiles marins, poissons, plantes et vertébrés d'origine continentale qu'elle a livré⁵.

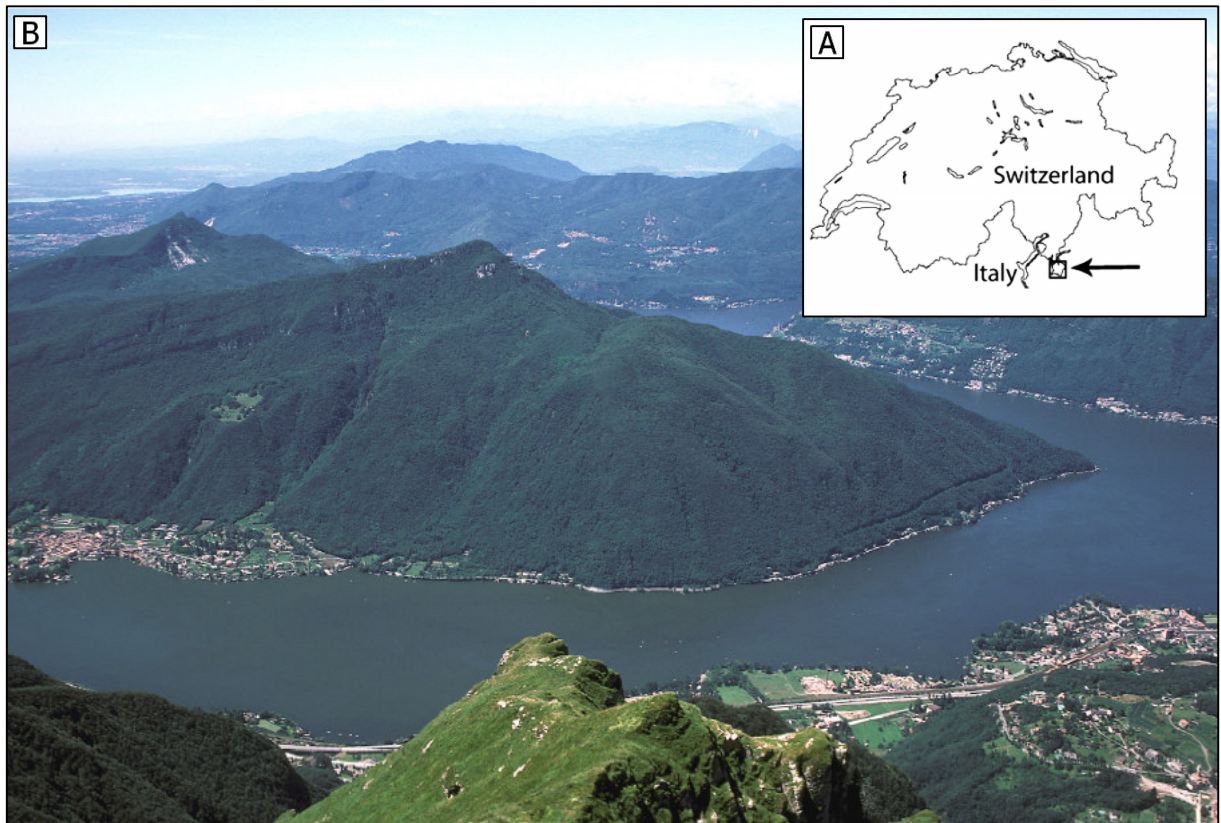


Fig. 2 : Emplacement géographique **(A)** et vue du Monte San Giorgio (au centre de l'image) depuis le Monte Generoso **(B)**. (Stockar, 2012, p.3 et 12)

Les premières fouilles de grande ampleur sur le versant italien du Monte San Giorgio sont réalisées par la Société italienne de sciences naturelles et le Musée Civique d'Histoire Naturelle de Milan en 1863⁶. Au cours du 20^{ème} siècle, le versant suisse est fouillé par M. Bernard Peyer du Musée de zoologie de Zürich (1924), puis par les universités de Bâle et de Zürich (1950 - 1968), l'Université de Zürich (1994 - 2005), et l'Université de Milan (1996 - 2003)⁷. Depuis 2006, ce versant est exclusivement

² International Commission on Stratigraphy [En ligne].

³ Stockar et Garassino, 2013, p.347.

⁴ Fondazione del Monte San Giorgio [En ligne].

⁵ Stockar et Garassino, 2013, p.347.

⁶ Stockar, 2012, p.4.

⁷ Stockar, 2012, p.4-5.

fouillé par le Museo Cantonale di Storia Naturale (MCSN)⁸ de Lugano sous la responsabilité du conservateur de la section Géologie et Paléontologie, le Dr. Rudolf Stockar⁹.

En raison de la collection de spécimens paléontologiques exceptionnelle et de l'importante littérature dont il est la source, ce site constitue la plus importante référence « *pour toute découverte future de vestiges marins du Trias dans le monde* »¹⁰. C'est pourquoi la formation du triasique située sur le versant suisse du Monte San Giorgio a été inscrite à la liste du patrimoine mondial de l'Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) en 2003 ; le versant italien y a été ajouté en 2010¹¹.

1) 2. Environnement local au Trias Moyen

Au Trias Moyen, la zone qu'occupe le Monte San Giorgio est une marge continentale* passive s'ouvrant sur l'océan Néo-Thétis (Fig. 3). Très influencée par les moussons, elle se situe dans l'hémisphère nord à une latitude intertropicale*¹².

La succession sédimentaire du Monte San Giorgio s'est formée dans des conditions environnementales particulières : il y a environ -242 Ma, à l'Anisien tardif, une ingression marine submerge la région des Alpes méridionales. Des bassins pélagiques* ouverts sur l'océan mais restreints par des barrières récifales se forment, conduisant à la création de plateformes carbonatées et d'intra-plateformes pauvres en oxygène. En parallèle, l'activité volcanique locale provoque la formation de tuf volcanique* et l'appauvrissement en oxygène au fond des bassins¹³.

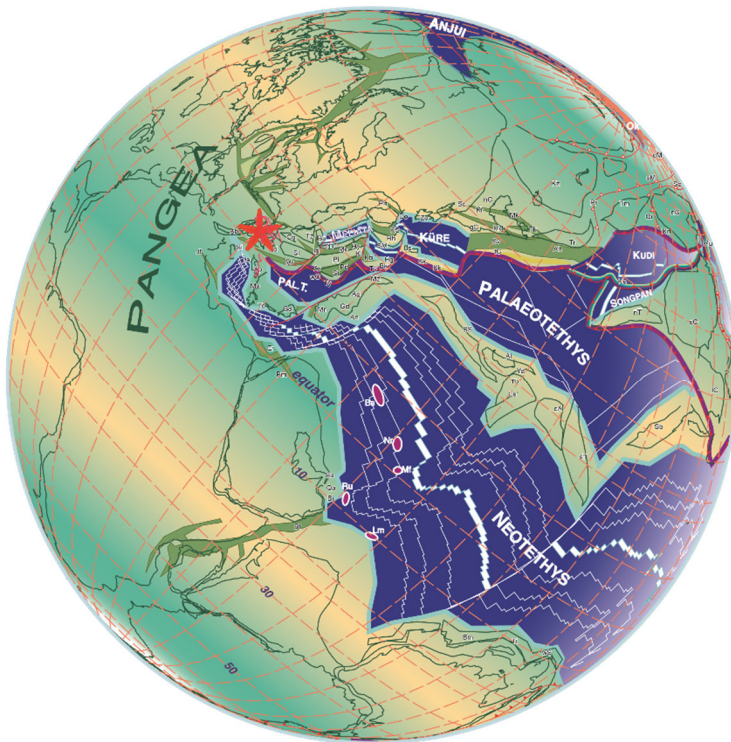


Fig. 3 : Localisation des Alpes méridionales à l'âge du Ladinien, indiquée par l'étoile rouge.
(Stockar *et al.*, 2012, p.378)

⁸ Une liste des abréviations est disponible en fin de document, aux pages 93-94.

⁹ Stockar, 2012, p.5.

¹⁰ UNESCO, La Liste du patrimoine mondial [En ligne].

¹¹ UNESCO, La Liste du patrimoine mondial [En ligne].

¹² Stockar et Garassino, 2013, p.347. Source pour l'ensemble du paragraphe.

¹³ Stockar *et al.*, 2013, p.240. Source pour l'ensemble du paragraphe.

1) 3. Spécimens sélectionnés

1) 3.1. Provenance et sélection

Les fossiles étudiés dans ce Mémoire proviennent de l'horizon Sceltrich¹⁴, indiqué en rouge dans la Fig. 4 et fouillé pour la première fois en 2010 par le MCSN¹⁵. D'une épaisseur d'environ 30 cm, cet horizon se divise en douze niveaux numérotés de 1 à 12¹⁶. Chaque niveau contient des fossiles de vertébrés, d'invertébrés et de plantes d'origine continentale¹⁷ dont plusieurs dizaines sont inédits¹⁸. Les poissons sont les plus représentés¹⁹.

Dans le but d'obtenir des résultats de tests comparables, nous avons choisi de nous concentrer sur les poissons fossiles, toutes espèces confondues, provenant du niveau 2. Celui-ci est de loin le plus prolifique puisqu'il a livré plus de 260 spécimens contre seulement quelques dizaines dans chacun des autres niveaux²⁰.

¹⁴ Traduction du terme originel « Sceltrich beds », depuis Stockar, 2012.

¹⁵ Stockar et Garassino, 2013, p.347.

¹⁶ Information transmise par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 26 janvier 2015.

¹⁷ Stockar et Garassino, 2013, p.350.

¹⁸ Information transmise par le Dr. Rudolf Stockar, conservateur de la section Géologie et Paléontologie du MCSN, lors d'une séance le 9 janvier 2015.

¹⁹ Information transmise par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 25 janvier 2015.

²⁰ Ibidem.

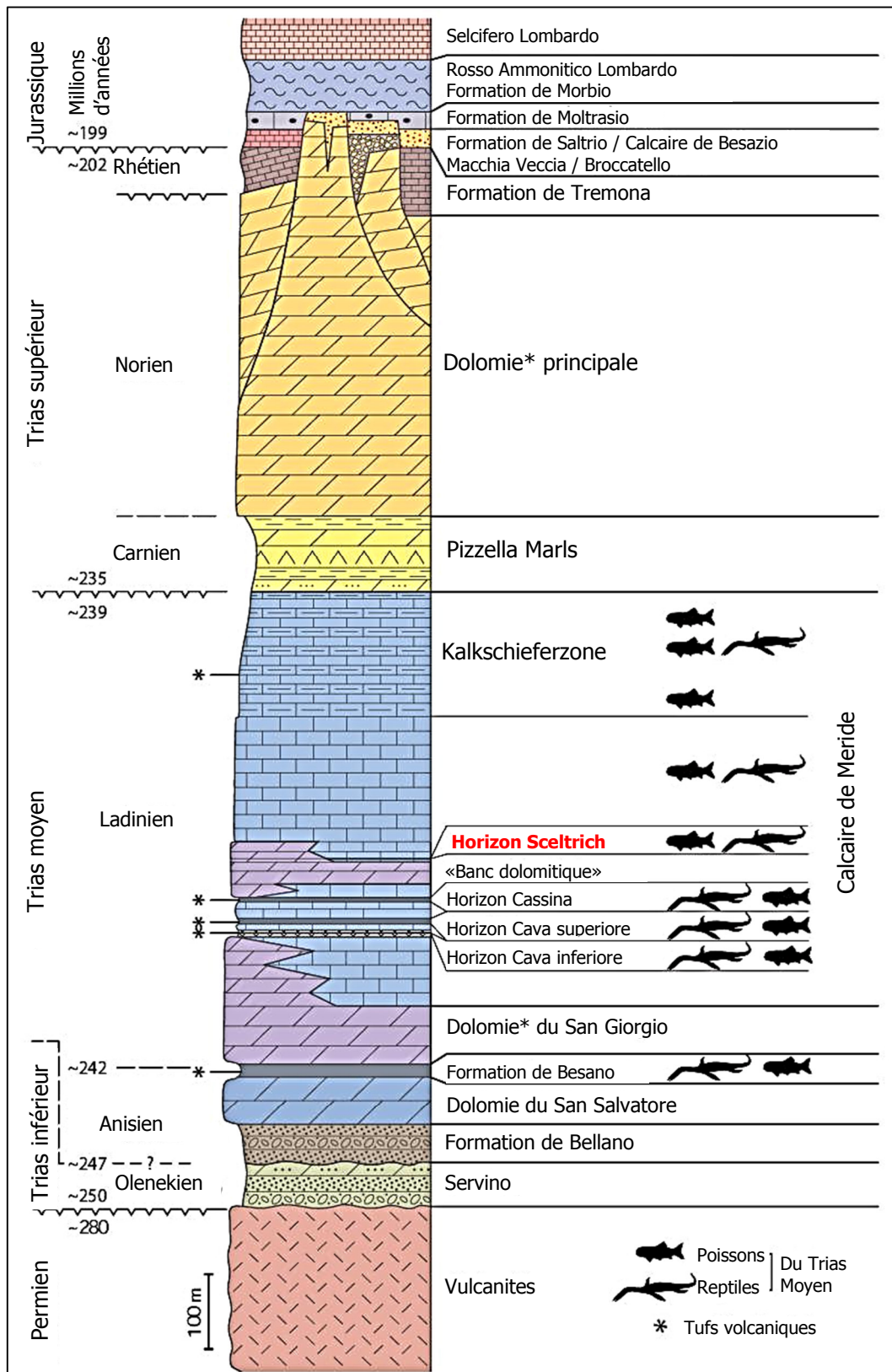


Fig. 4 : Section stratigraphique du Trias Moyen dans le Monte San Giorgio. ©Commissione scientifica transnazionale del Monte San Giorgio, 2014 (traduit)

1) 3.1. Fouille et stockage

Des fouilles sont organisées par le MCSN dans l'horizon Sceltrich un mois chaque été depuis 2010²¹. Les douze couches qui le composent sont fouillées systématiquement, l'une après l'autre.

Les spécimens pris dans la roche se distinguent généralement de celle-ci par leur brillance et par leur couleur allant du brun-jaune au noir. Afin de les repérer, les fouilleurs brisent la roche à l'aide de marteaux et observent la tranche des fragments au travers de lunettes-loupes ou de loupes à fort grossissement (Fig. 5)²². Il arrive que des spécimens soient découverts en deux faces, lorsque la roche se fracture par clivage sur des lignes naturelles de fragilité.



Fig. 5 : Fouilles de l'horizon Sceltrich. Les spécimens sont repérés par observation à la loupe des tranches des fragments.
R.Stockar©MCSN

Tous les fragments composant le spécimen sont regroupés et marqués au feutre afin de faciliter leur remontage futur (Fig. 6). Une lettre ainsi qu'un numéro leur sont attribués selon quatre catégories :

- S pour saurichthys,
- P pour poissons autres que saurichthys,
- I pour invertébrés,
- V pour végétaux.

Ce numéro, la position du spécimen dans le prélèvement et le niveau duquel il provient sont inscrits sur la roche et consignés dans un journal de fouille. Chaque prélèvement est photographié avant d'être emballé à l'aide de papier absorbant, film alimentaire, papier de journal et ruban adhésif, puis placé dans une caisse en polypropylène de type Rako®.

²¹ L'ensemble du chapitre se base sur les informations transmises par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 26 janvier 2015.

²² Loupe à grossissement 10X, modèle Lichen candelaris – triplet aplanat achromat, fabriquée par Erich Zimmermann.

Suite à leur rapatriement au MCSN, les caisses sont stockées dans une réserve dont les conditions climatiques sont régulées à minimum 35 % d'humidité relative, pour une température allant de 20 à 24° C. Les prélèvements sont traités selon un ordre de priorités défini par les conservateurs et préparateurs. Lors de leur dégagement, ils sont entreposés dans le laboratoire de préparation du MCSN, dont les conditions climatiques ne sont pas régulées.

Suite au dégagement, les prélèvements sont photographiés et placés dans des boîtes en carton accompagnées d'étiquettes comprenant les informations relatives au(x) spécimen(s) (Fig. 7). Dans la réserve mentionnée précédemment, ils sont classés dans des rayonnages mobiles où ils sont conservés jusqu'à leur étude ou leur exposition au MCSN.



Fig. 6 : Prélèvement P124 avant préparation. Les marques bleues indiquent les connexions entre les fragments, le rectangle rouge désigne l'emplacement du spécimen. C.Bugnon et L.Zulliger©MCSN



Fig. 7 : Spécimens classés dans l'une des armoires mobiles de la réserve du MCSN. C.Bugnon et L.Zulliger©MCSN

1) 3.2. Méthode actuelle de dégagement mécanique

Au MCSN, les spécimens sont dégagés mécaniquement comme décrit ci-dessous, la durée du traitement allant de un jour à plusieurs semaines²³.

Les fragments composant les prélèvements, fracturés sur la fouille pour permettre la découverte des spécimens, sont tout d'abord collés. Selon la précision des plans de connexion, deux produits sont employés : une résine cyanoacrylate^{Δ24}, très fluide, ou un mastic pour marbre et pierre^Δ, plus visqueux. Ces collages évitent d'endommager les bords des fragments et améliorent la tenue en main des prélèvements lors du traitement.

Le dégagement débute dans la zone où le spécimen a été repéré et est systématiquement réalisé sous loupe binoculaire^Δ avec éclairage à fibre optique^Δ (Fig. 8). La matrice est retirée depuis la surface du prélèvement jusqu'à celle du spécimen. Les fossiles ne sont pas désolidarisés de la roche, qui fait office de support.



Fig. 8 : Dégagement mécanique à l'aide d'une pointe, sous loupe binoculaire.
C.Bugnon©MCSN

Deux types d'outils sont utilisés : des microburins pneumatiques^Δ, qui dégagent la roche par percussion et vibration (Fig. 9), et des aiguilles montées en acier^Δ. Ces dernières permettent d'abriter progressivement la surface de la matrice ou d'en « faire sauter » des pellicules. Les poussières produites durant le dégagement sont soufflées grâce à un mince filet d'air comprimé provenant d'un tuyau fixé sur la fibre optique (Fig. 9).

²³ L'ensemble du chapitre se base sur les informations transmises par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 26 janvier 2015.

²⁴ Les informations relatives aux outils et produits employés indiqués par un triangle^Δ sont disponibles dans l'annexe 1, p.98.

Une consolidation localisée est parfois nécessaire au cours du dégagement. Lorsque la zone est particulièrement fragile, une solution de Paraloid® B72^A est appliquée au pinceau. Pour une consolidation plus légère, la résine Super Duroffix® S 5053^A est utilisée.



Fig. 9 :
Dégagement
mécanique au
microburin
pneumatique,
sous loupe
binoculaire. Le
tuyau fixé à la
fibre optique, à
droite de l'image,
est l'arrivée d'air
soufflant les
poussières
produites lors du
dégagement.
C.Bugnon©MCSN

1) 4. Considérations concernant la méthode actuelle de dégagement

Les traitements actuellement mis en œuvre au MCSN fournissent généralement des résultats satisfaisants au vu des objectifs de recherche²⁵. Ils comportent toutefois des difficultés inhérentes à la fragilité des spécimens, à la dureté de la roche, à la couleur des spécimens très similaire à celle de la matrice et à leur importante cohésion à cette dernière.

Ces traitements sont longs ; ils nécessitent un jour à plusieurs semaines de travail selon la taille du spécimen, son état de conservation et la dureté de la roche. De plus, le dégagement est parfois imprécis (les contours des os et écailles ne sont pas nets), ce qui peut gêner l'étude.

Des altérations sont parfois provoquées sur la surface, qui peut être piquée (Fig. 10), rayée (Fig. 11) ou écrasée. La fracturation et la perte de fragments peut se produire en particulier au bord de zones fragiles comme les écailles ou le bout des nageoires (Fig. 11). Ces dommages, souvent invisibles à l'œil nu, sont difficilement évitables et considérés comme acceptables compte tenu des objectifs de conservation et de recherche. En outre, les préparateurs du MCSN font preuve d'une grande précision de travail et sont particulièrement expérimentés dans le traitement de ces spécimens.

²⁵ L'ensemble du chapitre se base sur les informations transmises par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 26 janvier 2015.

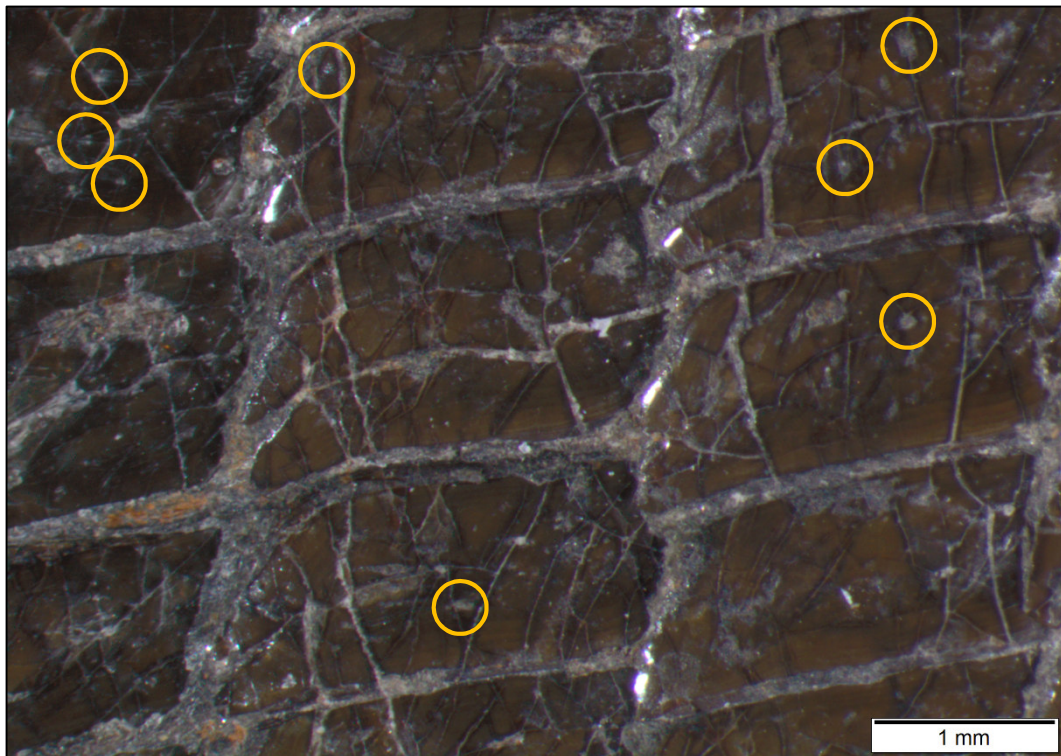


Fig. 10 : Détail des écailles du poisson fossile P83, Sceltrich, niveau 2. Des piqûres causées par le dégagement mécanique sont observables (exemples entourés en orange). Grossissement 25X. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN

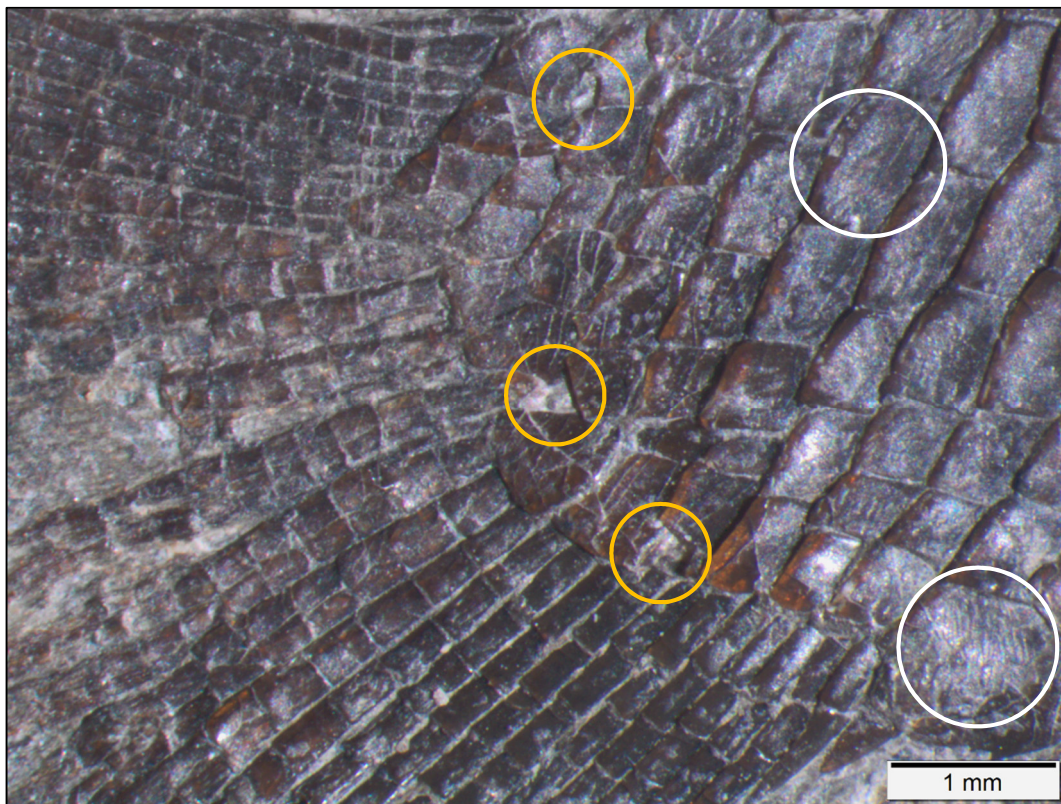


Fig. 11 : Détail de la nageoire caudale du poisson fossile P200, Sceltrich, niveau 1. Des lacunes (cercles orange) ainsi que des stries (exemples entourés en blanc) provoquées par le dégagement mécanique sont observables. Grossissement 20X. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN

1) 5. Examen diagnostique des prélèvements

1) 5.1. Constat d'état

Les spécimens étudiés ici sont pris dans la roche sédimentaire* inhomogène qui forme le niveau 2 de l'horizon Sceltrich (Fig. 12). Elle se compose de calcaire marneux* laminé riche en matière organique, de couleur gris-noir, parcouru de nodules calcaires²⁶ brun-beige de taille variable (jusqu'à 8 cm de diamètre)²⁷.

Des analyses par diffractométrie des rayons X (DRX)^{□28}, spectroscopie Raman[□], spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)[□], microscopie électronique à balayage couplée à une sonde de détection élémentaire (MEB-SDE)[□] ont été réalisées sur des échantillons comportant des nodules calcaires et des zones gris-noir (méthode et résultats détaillés à l'annexe 3, p.105). Elles montrent que le calcaire marneux est principalement constitué de calcite (CaCO_3)²⁹, de feldspaths potassiques* (orthoclase (KAlSi_3O_8)) et de silicates (muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)). Ces zones comprennent des agrégats de pyrite (FeS_2) sous forme framboïdale et rubanée, des cristaux de quartz (SiO_2), des amas de baryte (BaSO_4) ainsi qu'une faible proportion de dolomite* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Les nodules calcaires sont majoritairement composés de calcite. Dans des proportions bien moindres, ils contiennent de la dolomite et des feldspaths potassiques, ainsi que des amas de baryte, des cristaux de quartz et des cristaux de pyrite framboïdale dispersés.

²⁶ Stockar et Garassino, 2013, p.348.

²⁷ Stockar *et al.*, 2013, p.244.

²⁸ Les caractéristiques de l'appareillage employé pour les analyses, signalé par un carré, sont décrites à l'annexe 2, p.101.

²⁹ Les formules chimiques des minéraux citées sont tirées de Budavari, 1989.

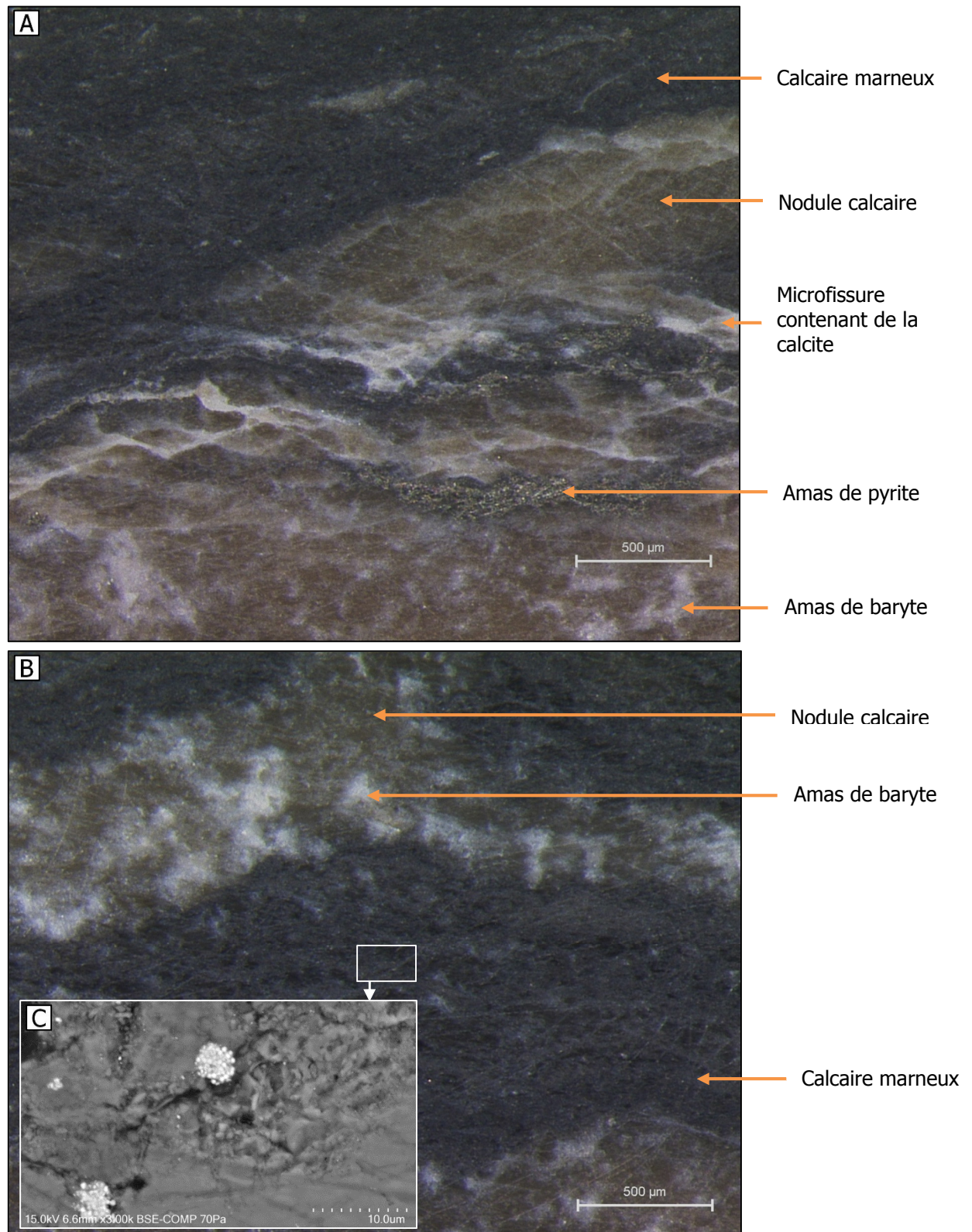


Fig. 12 : A) et B) Section polie d'un fragment de matrice, grossissement 32X. Le calcaire marneux, de couleur gris-noir, est parcouru de nodules calcaires (bruns sur l'image). Des amas de pyrite brun-doré et légèrement brillants sont dispersés dans la roche. Des amas de baryte sous forme de taches blanchâtres sont visibles en particulier dans les nodules calcaires. C.Bugnon©CRCC **C)** Des framboïdes de pyrite sont dispersées dans le calcaire marneux. Image MEB, grossissement 3000X. O.Belhadj et C.Bugnon©CRCC

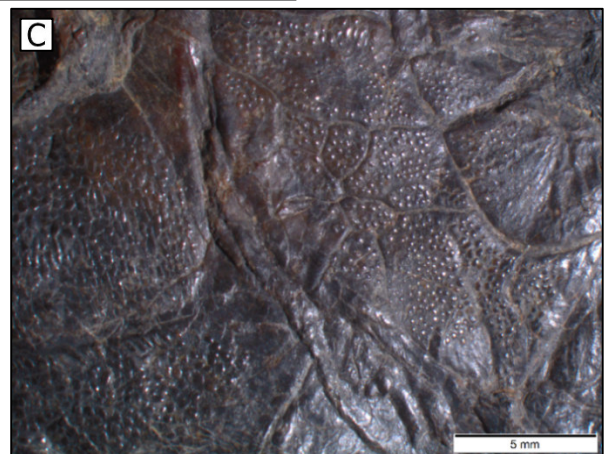
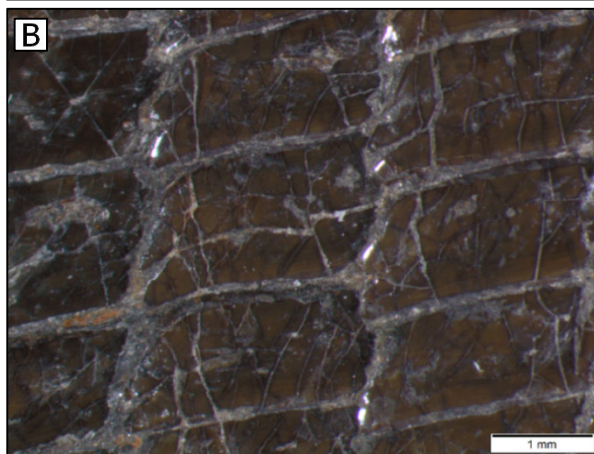
Le constat d'état présenté ci-dessous concerne les spécimens jusqu'à leur prélèvement sur le terrain. Nous ne considérons donc pas les modifications causées par le dégagement mécanique même si nous illustrons le présent constat à l'aide de photographies de spécimens dégagés.

Ces fossiles sont issus de poissons osseux (classe des Ostéichthyens), et peuvent comprendre les éléments suivants :

- écailles (Fig. 13 B),
- crâne, formé de plusieurs os et comportant parfois des ornements (Fig. 13 C),
- dents (Fig. 14),
- nageoires pectorales, dorsales, pelviennes, anales et caudales (Fig. 15),
- autres éléments du squelette.



Fig. 13 : A) Neoptérigien fossile P83 après dégagement mécanique (crâne à droite de l'image). Sceltrich, niveau 2. Les rectangles oranges indiquent les emplacements des fig. B et C. **B)** Vue détaillée des écailles. Grossissement 25X. **C)** Vue détaillée du crâne présentant une ornementation sous forme de tubercules. Grossissement 7X. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN



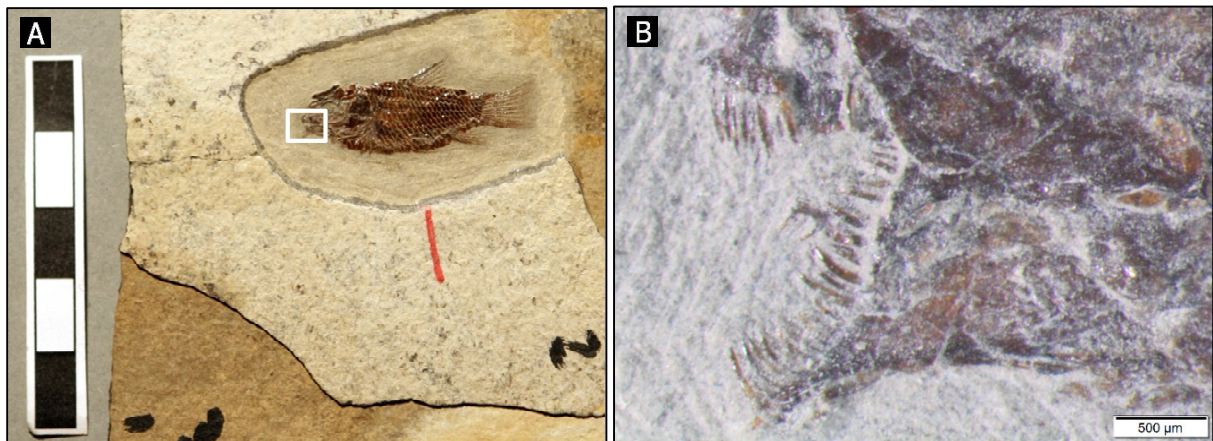


Fig. 14 : **A)** *Eosemionotus sp.* fossile P257 après dégagement mécanique. Le rectangle blanc indique l'emplacement de la fig. B. Sceltrich, niveau 2. **B)** Vue détaillée de la mâchoire. Grossissement 40X. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN

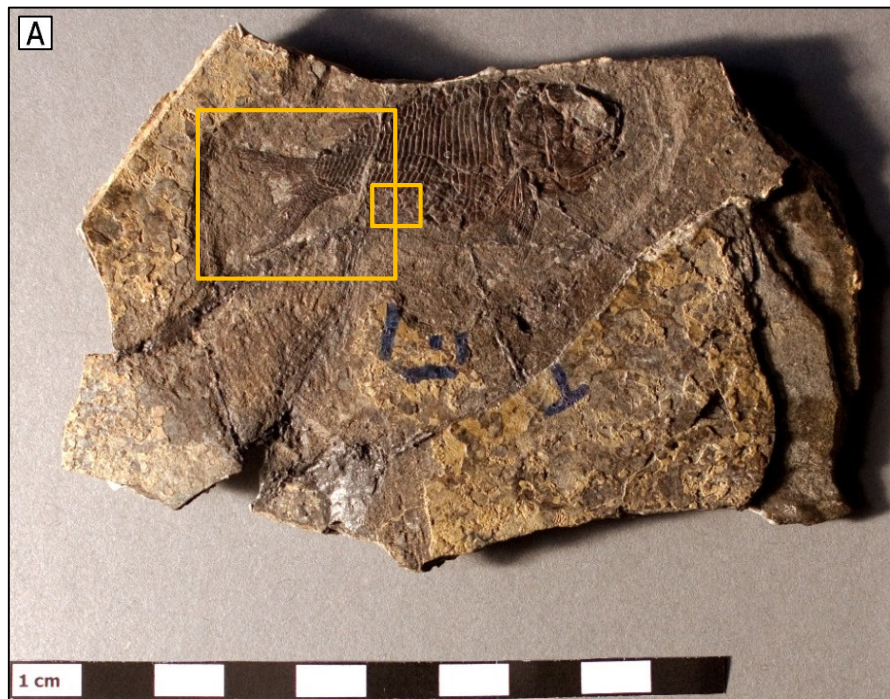
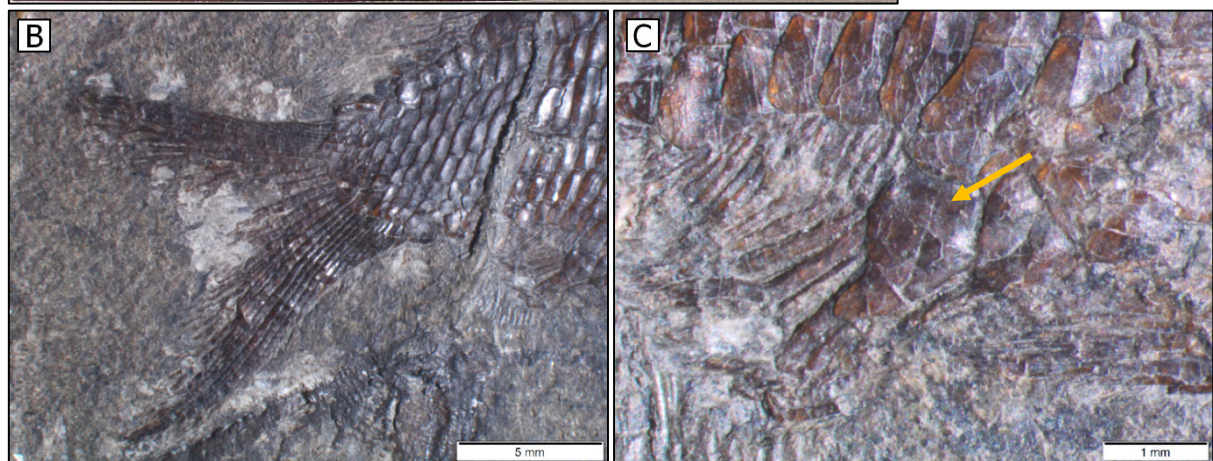


Fig. 15 :

A) Peltopleuriforme fossile P200 après dégagement mécanique. Les rectangles oranges indiquent l'emplacement des fig. B et C. Sceltrich, niveau 1.

B) Vue détaillée de la nageoire caudale. Grossissement 7X. **C)** Vue détaillée de la nageoire anale, indiquée par une flèche orange. Grossissement 25X.

L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN



Les poissons fossiles comprennent des zones marrons à brun-jaune, ainsi que des zones noires (Fig. 16). Comme l'ont montré les analyses MEB-SDE³⁰ réalisées sur 2 spécimens (détaillées à l'annexe 4, p.112), les zones marron à brun-jaune correspondent aux os, dents et écailles fossilisés. Ces éléments fossiles se distinguent de la matrice et des tissus mous fossilisés par leurs teneurs importantes en phosphore, calcium et oxygène. Selon toute vraisemblance, ceci indique qu'ils sont principalement constitués d'hydroxyapatite sous sa forme originelle ou recristallisée ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), composante première des éléments biominéralisés du squelette³¹. Ils contiennent dans une moindre mesure - entre autres - du carbone, du fer, de la silice et du soufre vraisemblablement issus du milieu d'enfouissement, qui forment notamment des cristaux ou amas de calcite, de pyrite et de quartz.

Les analyses MEB-SDE indiquent que les zones noires des spécimens correspondent aux tissus mous fossilisés (organes, musculature, etc.), car elles présentent une forte teneur en carbone. Originellement cachées par la couverture scalaire et le squelette, elles sont rendues visibles par la disparition d'os ou d'écailles (Fig. 16 B)³².

Les spécimens sont généralement positionnés à l'horizontal dans la pierre, bien qu'écailles et petits os s'y trouvent parfois de biais. En outre, un même prélèvement peut contenir plusieurs fossiles. Ceux-ci sont souvent très solidaires de la matrice, d'autant plus s'ils sont préservés sur ou sous un nodule calcaire. Certains spécimens sont désarticulés, c'est-à-dire que leurs éléments constitutifs ne sont plus tous en connexion (Fig. 17)³³.

Les dimensions des fossiles sont variables. Il peut s'agir d'écailles millimétriques ou de spécimens démantelés sur plus d'un mètre, d'une épaisseur allant d'1 mm à 1 cm (Fig. 18). En général, plus un spécimen est petit, plus il est fin et plus il est fragile³⁴.

Puisque cela est nécessaire à leur reconnaissance, presque tous les fossiles sont fragmentés. Lorsqu'ils sont découverts suite au clivage de la roche, ils sont brisés dans leur épaisseur. Dans de rares cas, des fragments de roche contenant des parties du fossile peuvent être manquants³⁵.

³⁰ Les analyses Raman réalisées sur ces spécimens ont fourni une signature qui n'a pas pu être interprétée, et qui pourrait correspondre à de la matière organique. Des analyses micro-IRTF ont également été effectuées, sans succès.

³¹ Tuetken et Vennemann, 2011, p.1-2. L'hydroxyapatite est également appelée hydroxylapatite.

³² Information transmise par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, par mail le 29 mai 2015. Référence relative à l'ensemble du paragraphe.

³³ Informations transmises par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 6 janvier. Référence relative à l'ensemble du paragraphe.

³⁴ Ibidem.

³⁵ Ibidem.



Fig. 16 : Poisson fossile sans numéro, après dégagement mécanique (tête à droite de l'image). Sceltrich, niveau 2.
A) La couleur du spécimen varie du marron au noir. Le rectangle orange indique l'emplacement de la fig. B. **B)** Détail du même spécimen. Les zones noires correspondent à la partie interne du poisson composée de matière organique, rendue visible par l'absence d'écailles. La couverture scalaire est reconnaissable à sa couleur marron. Grossissement 16X, lumière rasante. C.Bugnon©CRCC



Fig. 17 : Exemple de spécimen désarticulé : poisson fossile P33 après dégagement mécanique (nageoire caudale à gauche, fragments du crâne à droite). Sceltrich, niveau 2. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN



Fig. 18 : Crâne de *Saurichthys* sp. MCSN 8433 après dégagement mécanique, vue frontale (A) et latérale (B). Son épaisseur maximale est de 5 mm. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN

1) 5.2. Diagnostic

L'état de conservation des spécimens, leur composition isotopique et la matrice elle-même nous renseignent sur l'histoire des poissons aujourd'hui transformés en fossiles. Au Ladinien, la zone occupée par l'horizon Sceltrich était un bassin séparé de la haute mer par un récif corallien. Le fond de ce bassin, très calme, était dépourvu d'oxygène. Des poissons vivants y ont vraisemblablement été emportés lors de tempêtes où, par manque d'oxygène, ils y sont morts (Fig. 19)³⁶.

La phase biostratinomique* des processus de fossilisation, aussi appelés « taphonomie »^{*37}, a alors débuté. L'environnement étant trop hostile à la survie d'éventuels charognards, les cadavres de poissons n'ont pas été dévorés³⁸. La formation rapide de tapis microbiens benthiques* à leur surface a souvent permis le maintien en connexion des différents éléments biominéralisés du squelette³⁹, alors que les tissus mous se décomposaient en grande partie. Suffisamment putréfiés pour que des parties s'en détachent, certains cadavres se sont désarticulés et des fragments ont pu être perdus suite à des

³⁶ Stockar et Garassino, 2013, p.350. Source pour l'ensemble du paragraphe.

³⁷ Selon Tuetken et Vennemann (2011, p.2), les phénomènes de fossilisation sont très variés et assez mal compris. Ils sont régis, entre autres, par la composition et la structure des spécimens, ainsi que de nombreux facteurs externes, tels que la composition des sédiments encaissants, la température du milieu, l'humidité, le pH, etc.

³⁸ Stockar et Garassino, 2013, p.350.

³⁹ Stockar et Garassino, 2013, p.350.

déplacements dus aux courants marins ou aux gaz induits par la putréfaction⁴⁰. L'aplatissement des spécimens a éventuellement débuté à ce stade des processus taphonomiques sous l'effet de la gravité⁴¹, et s'est poursuivi suite au recouvrement des cadavres par les sédiments⁴².

Après avoir été recouverts, les cadavres ou fragments de cadavres se sont progressivement fossilisés (phase diagénétique*). Le collagène, les vaisseaux sanguins et autres éléments organiques contenus dans les os, écailles et dents⁴³ ont été dissouts par lixiviation et désagrégation microbienne⁴⁴, augmentant ainsi leur macroporosité⁴⁵. Sous l'effet d'échanges de fluides, le réseau d'hydroxyapatite composant les éléments biominéralisés du squelette s'est partiellement dissout, recristallisé, a été cimenté et/ou localement remplacé par des minéraux provenant des sédiments encaissants⁴⁶. Les tissus mous tels qu'organes et muscles, lorsqu'ils sont préservés, sont présents sous forme de matière organique fossile riche en carbone⁴⁷.

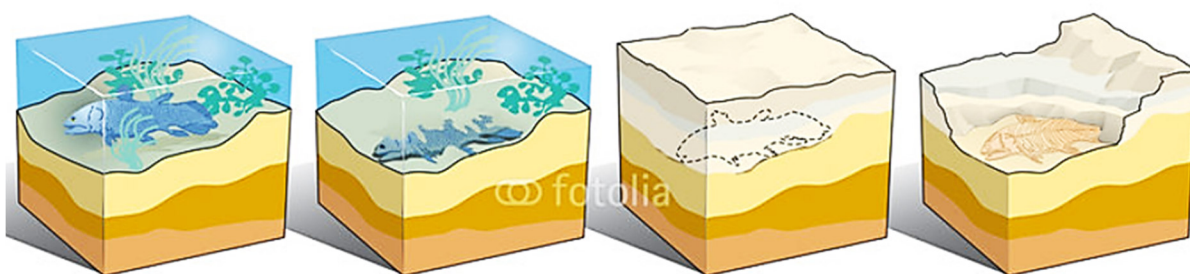


Fig. 19 : Schéma représentant la fossilisation d'un poisson. De gauche à droite : 1) Suite à la mort du poisson, le cadavre se dépose sur le fond marin. 2) Il est progressivement recouvert de sédiments. 3) Sous l'effet d'échanges de fluides, le cadavre se fossilise. 4) Le spécimen est mis au jour soit par érosion du sol, soit lors de fouilles. Image provenant de : Fotofolia [En ligne]. 2015 [consulté le 15 juin 2016]. <https://en.fotolia.com/id/52841962>

Les sédiments se sont eux-mêmes transformés en roche dure (diagénèse*), dont la composition dépend des conditions locales à cette époque. Elle comprend en particulier des débris végétaux

⁴⁰ Tortosa, 2013, p.26.

⁴¹ Beardmore *et al.*, 2012, p.1.

⁴² Tortosa, 2013, p.23.

⁴³ Selon Szpak (2011, p.3359), un os vivant se compose d'une part organique (collagène principalement), de lipides et d'eau ainsi que d'une part inorganique. Majoritairement constituée d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) et comprenant de nombreuses impuretés mineures, cette fraction constitue environ 66 % de la masse des os des mammifères, pourcentage légèrement réduit chez les poissons.

Selon Tuetken et Vennemann (2011, p.2), les dents comprennent de la dentine, de composition et de structure très similaire à celle de l'os, et une couverture d'émail composée presque entièrement d'hydroxyapatite (fraction organique : environ 1 %).

⁴⁴ Szpak, 2011, p.3367.

⁴⁵ Tuetken et Vennemann, 2011, p.2.

⁴⁶ Tortosa, 2013, p.19.

⁴⁷ Information transmise par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 25 janvier 2015.

d'origine continentale et des nodules calcaires, formés suite à des tempêtes ayant provoqué la sédimentation de particules provenant de la plateforme carbonatée continentale⁴⁸.

Ces processus, accomplis sur des millions d'années, se sont soldés par la préservation des spécimens sous forme fossile.

1) 5.3. Valeurs culturelles

Les poissons fossiles du Monte San Giorgio sont de précieux témoins paléo-environnementaux et paléo-écologiques ; ils renseignent sur la faune marine et l'environnement local au Trias⁴⁹. La composition isotopique et l'anatomie des spécimens donnent des informations concernant leur régime alimentaire, leur habitat, leur mobilité, leur croissance, etc.⁵⁰. Leur état de conservation ainsi que les transformations chimiques et structurales qu'ils ont subies renseignent sur leur taphonomie, ce qui permet de mieux comprendre les écosystèmes marins au Trias⁵¹. Comme souligné par l'UNESCO⁵², ils constituent un échelon complémentaire dans la compréhension de l'évolution des espèces. Pour toutes ces raisons, la valeur première de ces spécimens est scientifique. Elle est d'autant plus importante s'il s'agit d'espèces inédites ou de fossiles rares.

En tant qu'exemples de la faune marine à une période donnée, ils possèdent également une valeur pédagogique. Leur valeur esthétique, bien qu'indéniable, est difficile à évaluer car elle repose sur des critères subjectifs. Enfin, leur valeur financière dépend directement de leurs valeurs scientifique, pédagogique et esthétique.

Le dégagement des spécimens, puisqu'il les rend visibles et permet leur étude, engendre une augmentation de leur valeur scientifique, pédagogique, esthétique et donc financière. Cependant, ces traitements peuvent apporter des produits exogènes (résines, dépôts d'outils), polluant les matériaux constitutifs ou masquant la surface des fossiles, et réduisant de fait les informations scientifiques que l'on peut en tirer. Ainsi, l'augmentation et la diminution de la valeur scientifique induite par un dégagement dépendent directement des informations recherchées, des observations et des analyses que l'on souhaite réaliser sur les spécimens et la matrice après traitement.

⁴⁸ Information transmise par le Dr. Rudolf Stockar, conservateur de la section Géologie et Paléontologie du MCSN, lors d'une séance le 09 janvier 2015.

⁴⁹ Tuetken et Vennemann, 2011, p.1.

⁵⁰ Tuetken et Vennemann, 2011, p.1-2.

⁵¹ Fernandez-Lopez, 1995, p.147-150 ; Tuetken et Vennemann, 2011, p.1.

⁵² UNESCO, La Liste du patrimoine mondial [En ligne].

1) 6. Objectifs du dégagement

1) 6.1. Objectifs scientifiques et contraintes

Malgré les nombreuses publications concernant le Monte San Giorgio publiées⁵³, les connaissances scientifiques concernant son histoire géologique et paléontologique doivent être complétées⁵⁴. Ceci implique, entre autres, la description et l'étude des spécimens basées sur leurs caractères anatomiques. Dans le cas des poissons fossiles ici concernés, il s'agit surtout du nombre, de la forme et de la disposition des écailles ; de la forme et de la position des nageoires ; de la structure du crâne, et de la forme des dents⁵⁵.

Outre les objectifs scientifiques, le dégagement comporte des contraintes pratiques. D'une part, il ne doit pas prendre un temps excessif. Dans la mesure où chaque fossile est différent, il est difficile d'évaluer une durée « limite » de traitement. La méthode actuellement mise en œuvre au MCSN est parfois trop lente compte tenu de la valeur scientifique finale du fossile : il arrive que des prélèvements soient longuement traités, pour découvrir qu'il s'agit de spécimens de peu d'importance (très endommagés ou déjà disponibles en nombre suffisant par exemple)⁵⁶.

Les produits et outils nécessaires doivent être facilement accessibles et à coût modéré, aucun budget n'étant toutefois fixé. Le laboratoire du MCSN dispose d'une hotte d'aspiration, c'est pourquoi l'usage de produits dont les vapeurs sont toxiques est acceptable⁵⁷.

1) 6.2. Limite des dommages acceptables

Tout traitement comporte des risques et un dégagement sans dommage est presque impossible. La limite des dommages acceptables n'est pas fixe, car elle dépend, entre autres, de l'état de conservation du spécimen et des objectifs du dégagement⁵⁸. Cette limite est jugée par le préparateur au cas par cas. Plus celui-ci connaît les spécimens et les besoins de la recherche, plus son jugement est précis. Il s'agit d'appliquer un compromis entre la précision de dégagement nécessaire à l'étude des fossiles et les risques encourus par ceux-ci.

⁵³ Selon Stockar, 2013, p.5, environ 400 articles ont été publiés sur le sujet.

⁵⁴ Stockar, 2013, p.5.

⁵⁵ Informations transmises par Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 8 janvier 2015.

Notons qu'aucune analyse isotopique n'a été réalisée sur les poissons de l'horizon Sceltrich, ni aucune recherche d'ADN. En effet, celui-ci se dégrade progressivement après enfouissement ; les plus anciennes traces certifiées datent du Quaternaire (maximum -2.58 Ma environ) et les traces plus anciennes éventuellement découvertes sont sujettes à débat (Tuetken et Vennemann, 2011, p.1). En outre, à ce jour il n'est pas prévu d'orienter les recherches dans ce domaine (information transmise par le Dr. Rudolf Stockar, conservateur de la section Géologie et Paléontologie du MCSN, lors d'une séance le 26 janvier 2015).

⁵⁶ Information transmise par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 26 janvier 2015. Référence relative à l'ensemble du paragraphe.

⁵⁷ Informations transmises par Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 25 janvier 2015.

⁵⁸ L'ensemble du chapitre se base sur les informations transmises par M. Luca Zulliger, préparateur au MCSN, lors d'une séance le 25 janvier 2015.

Les éventuels dommages ne doivent pas gêner ou empêcher l'étude du spécimen. Ainsi, des altérations invisibles à la loupe, de petites rayures ou traces d'impacts sont généralement admissibles. La perte de matière est tolérable si elle ne réduit pas drastiquement les informations disponibles sur le spécimen ; par exemple, perdre une dent est généralement acceptable s'il en subsiste dix autres, mais inacceptable s'il n'en reste que cinq.

L'application de résines pour consolider les zones fragiles peut masquer des détails de surface et interférer avec de futures analyses ; elle n'est donc tolérable que si cela est indispensable à la poursuite du dégagement. En outre, les traitements ne doivent apporter aucun composé instable pouvant conduire à l'altération des spécimens. La formation d'efflorescences serait par exemple inacceptable. En revanche, les résines employées pour la consolidation et les particules métalliques provenant des outils et éventuellement déposées au cours du dégagement actuellement réalisé au MCSN ne sont pas considérées comme problématiques.

Conclusion

Les poissons fossiles de l'horizon Sceltrich, découverts au Monte San Giorgio par l'équipe du MCSN de Lugano, sont actuellement dégagés de leur matrice par moyens mécaniques (microburins pneumatiques et aiguilles montées). Selon les caractéristiques du spécimen et de la roche, ces traitements sont longs, peuvent provoquer des dommages et sont parfois imprécis.

Aussi, au vu de la valeur scientifique et des objectifs de dégagement de ces prélèvements, il apparaît intéressant d'évaluer d'autres possibilités de retrait de la matrice. Celle-ci étant de nature calcaire et les fossiles se composant principalement de phosphates de calcium (hydroxyapatite), nous proposons de nous pencher sur les méthodes de traitement chimique à l'aide de solutions acides.

Partie 2.

Les dégagements à l'acide en paléontologie : Etat de l'art

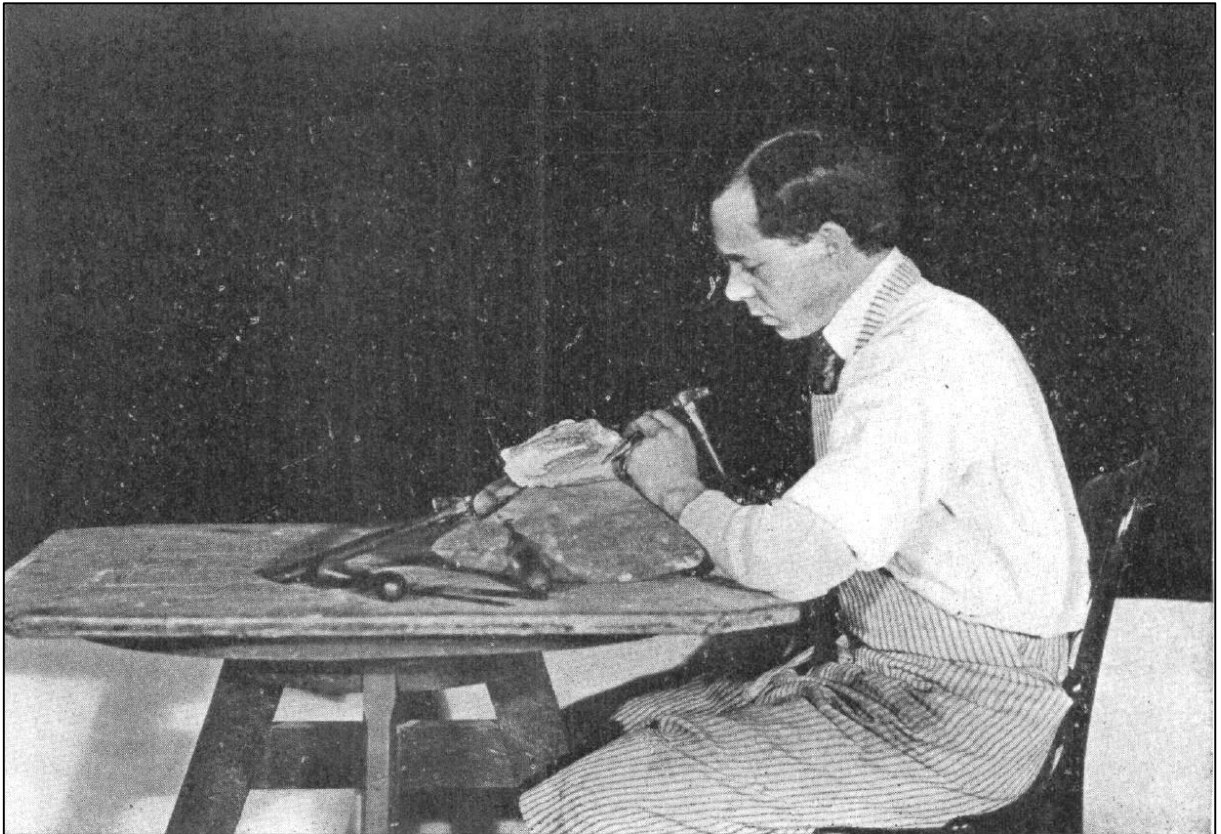


Fig. 20 : Dégagement d'un spécimen à l'aide d'un marteau de cordonnier, aux alentours de 1909, American Museum of Natural History. (Hermann, 1909, p.290)

Introduction

Pour appréhender les techniques actuelles de dégagement de spécimens paléontologiques à l'aide d'acides, nous proposons dans ce chapitre un état de l'art. Nous y abordons les processus chimiques mis en œuvre, l'histoire de l'utilisation des acides en préparation de fossiles, ainsi que les étapes de traitements appliquées de nos jours. Les avantages et inconvénients de ces méthodes sont également décrits. Enfin, nous définissons les objectifs scientifiques de la présente recherche, directement liés aux pratiques actuelles.

Notons que les acides sont employés dans d'autres domaines de la restauration, par exemple pour ôter les croûtes calcaires s'étant formées sur des objets archéologiques durant leur enfouissement⁵⁹ ou pour ajuster le pH des solutions de traitement, entre autres, de surfaces peintes⁶⁰. Cependant, la recherche bibliographique menée à propos de ces traitements n'a pas apporté d'informations utiles dans le cadre de notre recherche, concernant spécifiquement les spécimens paléontologiques. C'est pourquoi ils ne sont pas abordés dans la suite de ce travail.

2) 1. Principes et processus chimiques mis en œuvre

Les traitements à l'acide sont employés sur des spécimens très variés⁶¹ pris dans des matrices calcaires, à ciment calcaire* ou dans certaines roches carbonatées*. Ils visent à dissoudre les carbonates présents dans la matrice afin soit de la faire disparaître jusqu'à mise au jour des spécimens, soit de la fragiliser pour faciliter son retrait mécanique. La matrice est totalement ou partiellement visée si l'on souhaite la retirer entièrement ou si une partie doit être préservée comme support ou renfort (Fig. 21).

⁵⁹Pearson, 1987, p.254 et 263.

⁶⁰ Par exemple, Wolbers, 2000, p.21.

⁶¹ La plupart des sources n'indique que de façon générale le type de spécimens concernés, soit des végétaux, des vertébrés ou des invertébrés. Voir par exemple Rixon (1976) qui s'intéresse aux vertébrés dans leur ensemble.

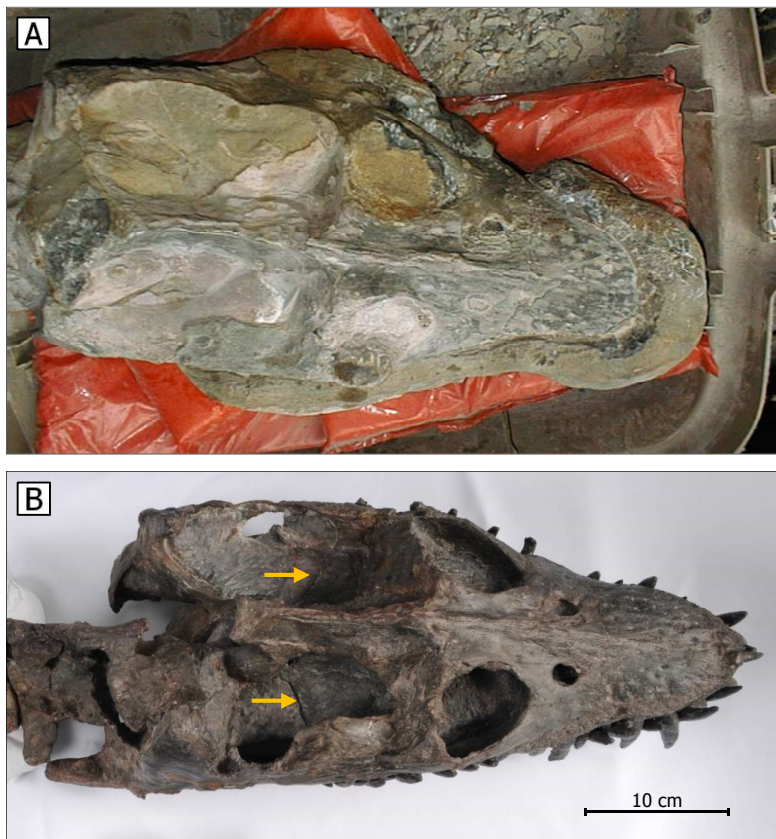


Fig. 21 : Crâne articulé de Plésiosaure pris dans une matrice calcaire, avant **(A)** et après dégagement à l'acide sulfamique **(B)**. Des pans de matrice (de couleur grise, visibles par exemple derrière les fosses orbitales aux endroits indiqués par une flèche orange), ont été préservés en tant que renfort. (Padilla et Parra, 2009, p. 17 et 23).

Cette méthode de dégagement repose sur la potentielle sélectivité des solutions acides, censées attaquer les carbonates de calcium (CaCO_3) présents dans la matrice avant de réagir avec l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), composante majoritaire des fossiles⁶². A notre connaissance, seuls quelques articles en proposent une explication théorique, souvent imprécise⁶³. Les processus chimiques mis en œuvre sont complexes et font intervenir plusieurs variables (acide, composition et structure de la roche, etc.). D'un point de vue théorique, nous supposons qu'ils impliquent les réactions suivantes⁶⁴.

Mélangé à l'eau lors de la préparation des solutions, l'acide (noté AH sous sa forme protonée) s'ionise : il perd un proton qui réagit avec l'eau pour former des ions hydronium (H_3O^+), faisant diminuer le pH de la solution⁶⁵.



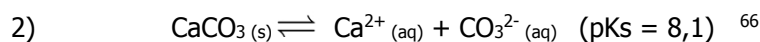
⁶² Entre autres, Lindsay, 1995, p.98.

⁶³ Braillon, 1973 ; Lindsay, 1987 ; Lindsay, 1999.

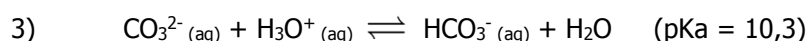
⁶⁴ Le développement proposé ici se base sur l'expérience du Dr. Véronique Rouchon, ingénieure de recherche au CRCC, et selon les principes décrits dans Ouahès et Ouahès (1995) et Atkins et Jones (1998) (n° de page donnés plus bas).

⁶⁵ La concentration d'une solution en ions hydronium (H_3O^+) détermine le pH car $\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$.

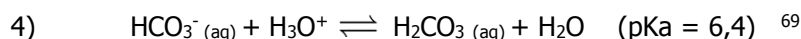
Lorsque la roche est immergée dans une solution, le carbonate de calcium (CaCO_3) qu'elle contient est en équilibre avec sa forme dissociée.



Le produit de solubilité de la calcite est relativement faible, si bien qu'elle est souvent considérée comme insoluble en milieu neutre (rappelons que plus le pKs est élevé, moins le sel est soluble)⁶⁷. En revanche, en milieu acide les ions carbonate ($\text{CO}_3^{2-} (aq)$) sont instables, car ils sont impliqués dans la réaction acido-basique suivante :



De manière générale, lorsque le pH d'une solution est inférieur à plus d'un point à la valeur du pKa⁶⁸ de l'acide utilisé, l'équilibre acide-base est déplacé dans le sens de la protonation et la forme acide est largement prédominante sur la forme basique. Dans le cas de l'attaque acide d'une roche carbonatée, la forme protonée du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ prédomine. Les ions carbonates ($\text{CO}_3^{2-} (aq)$) disparaissent donc au profit de la formation d'ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-). Ces derniers sont amphotères et participent en tant que base à une seconde réaction acido-basique :



Comme dans le cas précédent, c'est la forme protonée (acide carbonique, $\text{H}_2\text{CO}_3 (aq)$) qui prédomine lorsque le pH de la solution est inférieur à 5,4. Ce composé est également instable et se dissocie pour former du dioxyde de carbone et de l'eau :



L'excès de dioxyde de carbone conduit à la formation de gaz carbonique qui s'échappe de la solution sous forme d'effervescence.

En milieu acide, les réactions 2 à 5 ne sont plus des équilibres, mais sont déplacées dans le sens de la formation des produits. Les ions carbonate sitôt formés par la réaction 2 sont consommés pour produire du gaz carbonique à travers les réactions 3 à 5. C'est pourquoi le carbonate de calcium, insoluble à pH neutre, le devient à pH acide.

⁶⁶ Ks CaCO_3 à 25° C = $8,7 \cdot 10^{-9}$. Puisque $\text{pKs} = -\log \text{Ks}$, $\text{pKs CaCO}_3 = 8,1$. Atkins et Jones, 1998, p.570.

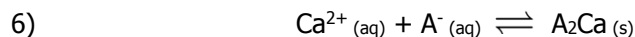
⁶⁷ Ouahès et Ouahès, 1995, p.385.

⁶⁸ La constante d'ionisation d'un acide désigne sa capacité à se dissocier. Le pKa est la notation logarithmique de la constante d'ionisation Ka ($\text{pKa} = -\log \text{Ka}$). Plus le pKa d'un acide est faible, plus l'acide a la capacité de se dissocier. Atkins et Jones, 1998, p.519.

⁶⁹ $\text{Ka H}_2\text{CO}_3$ à 25° C = $4,3 \cdot 10^{-7}$. Puisque $\text{pKa} = -\log \text{Ka}$, $\text{pKa H}_2\text{CO}_3 = 6,4$. Atkins et Jones, 1998, p.522.

⁷⁰ La constante d'équilibre K indique si la concentration des produits dans un mélange réactionnel sera faible ou importante. Cela permet de prévoir le sens de la réaction, c'est-à-dire si la formation de produits ou de réactifs sera favorisée à l'équilibre. Plus la valeur de K est élevée, plus les produits sont favorisés à l'équilibre. Au contraire, plus la valeur de K est basse, plus les réactifs sont favorisés. Atkins et Jones, 1998, p.483-484.

Si la teneur en ions calcium et en acide déprotoné dépasse le seuil de solubilité du sel correspondant (défini par son produit de solubilité, K_s)⁷¹, ils réagissent et précipitent. Dans le cas contraire, ils subsistent en suspension dans la solution sous forme aqueuse ou sous forme de solutés.



Au fur et à mesure que les ions hydroniums réagissent avec les carbonates, le pH de la solution augmente et la réaction s'arrête spontanément. Cependant, la concentration en acide non dissocié constitue vraisemblablement une « réserve » qui permet à la réaction de se poursuivre après que la part d'ions hydronium initiale ait réagi. Cette concentration dépend de la constante d'ionisation (pK_a) de l'acide, car plus elle est élevée, plus sa capacité à se dissocier est faible et plus la teneur de la solution en acide non dissocié est importante.

La dissolution des carbonates progresse depuis la surface de la roche vers l'intérieur. Lorsque la matrice est plutôt homogène et contient une part importante de carbonates, elle peut être dissoute jusqu'à la surface du spécimen. En revanche, si les carbonates sont présents sous forme de nodules, la dissolution de la matrice est inhomogène.

2) 2. Histoire de l'utilisation d'acides en préparation de fossiles

La première mention d'utilisation d'acides pour la dissolution ou la fragilisation de roche contenant des fossiles date probablement de 1844 ; les acides chlorhydriques et acétiques étaient alors employés pour le dégagement de coraux fossiles⁷². Au cours du 19^{ème} siècle, ce type de dégagement est de plus en plus courant pour tout spécimen. La solution acide appelée « hypo-acétine »⁷³, proposée en 1908⁷⁴ dans le manuel de préparation considéré⁷⁵ comme le plus ancien, est rapidement mise de côté. En sus des acides chlorhydriques et acétiques, les acides fluorhydriques et sulfuriques sont progressivement utilisés ; il semble que leurs premières mentions en préparation remontent respectivement à 1923⁷⁶ et 1937⁷⁷. Bien que cité déjà en 1844⁷⁸, l'acide acétique n'est fréquemment employé qu'à partir de 1939⁷⁹, alors que l'usage d'acide formique n'est signalé qu'à partir de 1959⁸⁰. L'acide sulfamique a été

⁷¹ Atkins et Jones, 1998, p.568-570.

⁷² Mantell, 1844, p.307.

⁷³ L'auteur ne mentionne ni la composition ni l'origine de cet acide. Hermann (1909, p.22-23) suppose qu'il s'agit d'un produit issu de la fabrication de dynamite, dont l'efficacité serait due à sa faible teneur en acide acétique.

⁷⁴ Bather, 1908, p.83.

⁷⁵ Indiqué comme tel dans l'article de Whybrow (1985, p.5).

⁷⁶ Walton, 1923, p.380.

⁷⁷ Camp et Hanna, 1937, p.38.

⁷⁸ Mantell, 1844, p.307.

⁷⁹ Toombs et Rixon, 1959, p.304.

⁸⁰ Toombs et Rixon, 1959, p.304-306.

recommandé pour la première fois en 2009 dans plusieurs publications⁸¹. L'acide citrique semble être utilisé de longue date pour le retrait du plâtre de Paris composant certaines chapes de terrain⁸².

Lorsqu'aucun autre traitement ne semblait efficace, l'acide chlorhydrique a été employé pour dissoudre le fossile et réaliser un moulage en résine de la cavité formée⁸³. Enfin, l'acide thioglycolique permet de dégager des matrices ferrugineuses⁸⁴. Ces deux pratiques ne s'appliquent pas aux poissons fossiles du Monte San Giorgio, c'est pourquoi il n'en est pas question dans la suite de cette étude.

L'annexe 5, p.120 propose une récapitulation des sources citant l'utilisation d'acides en préparation.

2) 3. Méthodes actuelles de dégagement de fossiles à l'acide

Il semble que la littérature ne reflète pas nécessairement les pratiques actuelles de préparation⁸⁵. Entre novembre 2014 et janvier 2015, nous avons donc réalisé un sondage⁸⁶ concernant les dégagements à l'acide auprès de 44 préparateurs de neuf pays (Fig. 22). Les 18 réponses obtenues sont présentées ci-dessous (Fig. 23)⁸⁷. Ce résultat n'est pas suffisant pour une interprétation statistique, toutefois il permet d'appréhender les méthodes pratiquées aujourd'hui (ensemble des réponses joint à l'annexe 7, p.125).

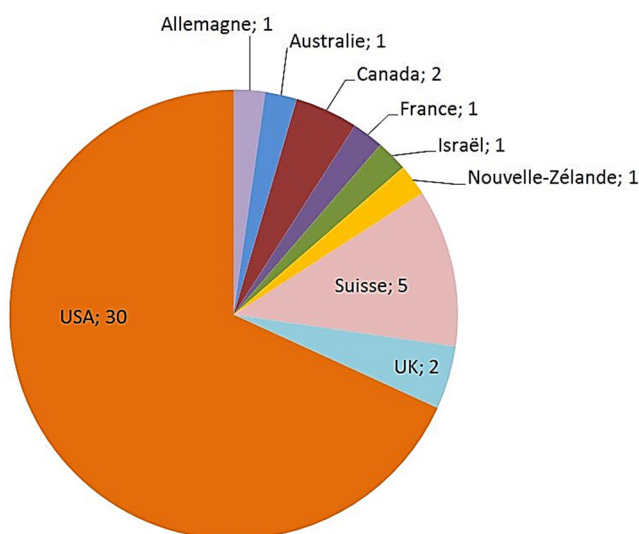


Fig. 22 : Pays d'origine des destinataires du sondage, envoyé à 44 préparateurs. C.Bugnon©CRCC

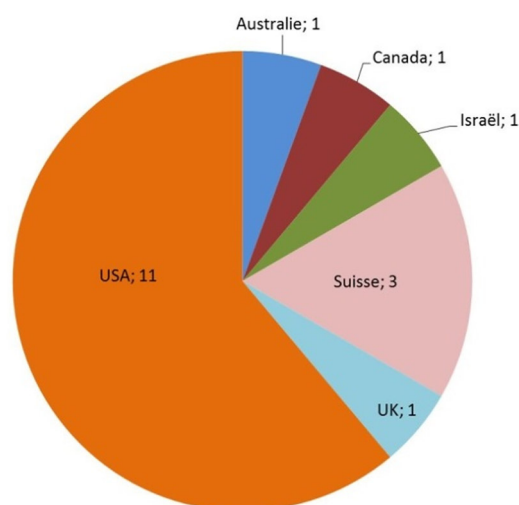


Fig. 23 : Pays d'origine des préparateurs ayant répondu au sondage. C.Bugnon©CRCC

⁸¹ Dont Padilla, 2009.

⁸² Allington-Jones et Bernucci (2015, p. 5) mentionnent l'usage d'une solution d'acide citrique à 5 % dans l'eau.

⁸³ Croucher et Woolley (1982, p.45) mentionnent l'utilisation d'une solution à 10 %. Rutzky *et al.* (1994, p.179-180) préconisent une concentration de 10 à 15 %.

⁸⁴ Howie, 1974, p.160-165.

⁸⁵ Lacune mise en évidence par Brown (2012, p.212).

⁸⁶ Sondage disponible à l'annexe 6, p.122.

⁸⁷ Parmi les 26 autres préparateurs, 2 ont indiqué employer des acides mais manquer de temps pour répondre, 5 ont indiqué ne pas employer d'acides, et 19 n'ont pas répondu.

2) 3.1. Dégagement

Solutions acides et concentration

Les acides acétiques et formiques sont visiblement beaucoup employés aujourd'hui, puisqu'ils sont mentionnés par 13 des 18 préparateurs ayant répondu au sondage⁸⁸. L'acide chlorhydrique est cité 4 fois, l'acide sulfamique 2 fois. L'usage d'acide fluorhydrique et de mélanges d'acides ne semble pas courant puisqu'ils n'ont été mentionnés qu'une fois chacun.

Les acides sont toujours employés en solution dans de l'eau de ville. La concentration des solutions en acide varie beaucoup selon la publication ou le préparateur, comme le montre le Tableau 1⁸⁹. Le type de concentration (masse/masse, volume/volume, masse/volume) et le pH des solutions sont rarement indiqués dans la littérature et dans les réponses au sondage (type de concentration indiqué par 6 préparateurs, pH utilisé comme indicateur par 5 préparateurs). La molarité des solutions en acides dissocié et non dissocié n'est précisée dans aucune des sources consultées.

Les solutions sont presque toujours appliquées par immersion complète⁹⁰. Il semble qu'une immersion partielle peut provoquer la cristallisation de sels sur les zones émergées du fossile et causer leur fissuration ou fracturation⁹¹.

Acide	Concentrations minimales et maximales	pH théorique
Acétique ⁹²	2 % vol/vol	2,9
	15 % vol/vol	2,2
Formique ⁹³	2 % vol/vol	2,1
	15 % vol/vol	1,6
Sulfamique	20 g/L ⁹⁴	1,1
	100 g/L ⁹⁵	0,6
Chlorhydrique	100 g/L ⁹⁶	0,4

Tableau 1 : Concentrations minimales et maximales des solutions en acide mentionnées dans les réponses au sondage et la littérature. Les calculs de concentration en acide et pH théorique sont exposés à l'annexe 8, p.131.

⁸⁸ De nombreux préparateurs mentionnent plusieurs acides, c'est pourquoi le nombre de mentions pour chacun des acides peut être plus élevé que le nombre total de réponses obtenues au sondage.

⁸⁹ Par soucis d'allègement, nous citons uniquement les maximas et minimas.

⁹⁰ Un préparateur sur 18 ayant répondu au sondage indique appliquer parfois les solutions par cataplasmes.

⁹¹ Braillon, 1973, p.149.

⁹² Croucher et Woolley, 1982, p.44-45.

⁹³ Ibidem.

⁹⁴ Padilla *et al.*, 2010, p.216.

⁹⁵ Réponse au sondage.

⁹⁶ Ibidem.

Dégagement mécanique complémentaire

Avant, pendant ou après traitement à l'acide, il est fréquent de réaliser un dégagement mécanique complémentaire pour ôter la roche fragilisée et accélérer le travail.

De façon générale, de nombreux outils sont utilisés pour le dégagement mécanique de fossiles. La littérature⁹⁷ mentionne l'usage de scalpels ou pointes à ultrasons⁹⁸, microburins pneumatiques⁹⁹, outils métalliques en tous genres appelés « outils de dentistes »¹⁰⁰, sablage au bicarbonate de sodium¹⁰¹, à l'oxyde d'aluminium¹⁰² ou au verre pilé¹⁰³, etc. Parmi les dégagements combinés mécaniques et chimiques, citons le bain à ultrasons¹⁰⁴ et l'immersion en solution d'hydroxyde d'ammonium et peroxyde d'hydrogène¹⁰⁵. Enfin, le laser est un outil de dégagement physico-chimique également employé en préparation¹⁰⁶.

Lorsqu'un dégagement mécanique est réalisé en parallèle à un traitement chimique, il semble que les microburins pneumatiques et les outils de dentistes soient les plus utilisés (Tableau 2).

Dégagement mécanique complémentaire	Nombre de mentions
Pas de dégagement mécanique	2
Dégagement mécanique avant et/ou pendant et/ou après le cycle d'immersion en solutions acides	16
Sablage (bicarbonate de sodium ou oxyde d'aluminium)	7
Microburin pneumatique	13
Outils à main (scalpels, outils de dentiste)	12
Brosse douce et acétone	1
Bain à ultrasons	1

Tableau 2 : Réponses du sondage à la question concernant le couplage du traitement acide à un dégagement mécanique.

⁹⁷ Par souci d'allègement, nous ne citons dans ce paragraphe que la source la plus récente pour chacun des outils. Une liste plus complète de ces méthodes est disponible à l'annexe 9, p.134.

⁹⁸ Lopez-Polin, 2011, p.3.

⁹⁹ Schiele *et al.*, 2010, p.129.

¹⁰⁰ Sassoon *et al.*, 2010, p.120 et 124.

¹⁰¹ Schiele *et al.*, 2010, p.127-131.

¹⁰² Rixon, 1976, p.76.

¹⁰³ Schiele *et al.*, 2010, p.127-131.

¹⁰⁴ Quinn, 1994, p.149.

¹⁰⁵ Croucher et Woolley, 1982, p.45.

¹⁰⁶ Lopez-Polin, 2011, p.3.

2) 3.2. Protection des fossiles et/ou de la matrice

Lors des traitements, les solutions acides sont censés dissoudre le carbonate de calcium (CaCO_3) contenu dans la matrice sans attaquer l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), constituante principale des os, dents et écailles. En effet, avec un pKs de 8,3¹⁰⁷, le carbonate de calcium est considéré comme insoluble à pH neutre mais reste beaucoup plus soluble que l'hydroxyapatite (pKs d'environ 53,3)¹⁰⁸.

Il semble toutefois que la solubilité de l'hydroxyapatite augmente en milieu acide¹⁰⁹. De plus, les fossiles peuvent contenir des minéraux provenant du milieu d'enfouissement (en particulier de la calcite)¹¹⁰, qui peuvent être attaqués au même titre que les carbonates de calcium visés par le traitement. Ceci peut conduire, entre autres, à une perte de matière et à la fragilisation du spécimen. Différents moyens de protection sont donc utilisés.

Protection par ajout de sels dans la solution acide

L'une des méthodes visant à protéger le fossile consiste à ajouter du phosphate de calcium à la solution (notamment tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)), souvent jusqu'à saturation¹¹¹. Cependant, aucune source bibliographique n'indique les effets de cet ajout qui pourrait selon nous avoir deux conséquences.

D'une part, la protection du fossile pourrait être due à l'effet d'ion commun selon lequel la solubilité d'un solide ionique est réduite par la présence d'ions semblables dans la solution¹¹². Dans ce cas, on suppose que la saturation volontaire de la solution en phosphate de calcium, qui se dissocie pour former des ions calcium (Ca^{2+}) et phosphates ($(\text{PO}_4)^{3-}$), permet d'éviter la dissolution de l'hydroxyapatite (qui se dissocie elle-même en ions calcium (Ca^{2+}), phosphates ($(\text{PO}_4)^{3-}$) et hydroxydes (OH^-))¹¹³. D'autre part, cet ajout pourrait provoquer une augmentation du pH, rendant la solution moins agressive pour le spécimen. Ces deux effets pourraient s'appliquer en parallèle.

L'ajout de blocs de matrice calcaire ou d'acétate de calcium ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) dans les bains de traitement ont également pour but de rendre la réaction moins agressive pour le fossile en

¹⁰⁷ Weast *et al.*, 1985, p.B-207, à 25° C. Rappelons que plus la valeur de pKs est basse, plus le sel est soluble.

¹⁰⁸ Valeur indiquée par Zhu *et al.* (2009, p.94). Ce même article précise que les valeurs de pKa proposées dans la littérature varient considérablement, de 88,5 à 55,9 (p.90). Notons aussi que ces valeurs résultent d'expériences réalisées avec de l'hydroxyapatite pure synthétique ; la solubilité de l'hydroxyapatite recristallisée constituant les fossiles peut être différente.

¹⁰⁹ Voir par exemple Jeppsson (1985).

¹¹⁰ Tuetken et Vennemann, 2011, p.2.

¹¹¹ Cette méthode est proposée dans plusieurs articles (par exemple Lindsay, 1995, p.99) et citée par 2 préparateurs en réponse à la question « Ajoutez-vous un produit à la solution pour rendre la réaction moins agressive ».

¹¹² Atkins et Loretta, 1998, p.572-573.

¹¹³ Zhu *et al.*, 2009, p.94

augmentant le pH de la solution¹¹⁴. Cependant, cette pratique ne semble pas courante (jamais mentionnée dans les réponses au sondage et rarement dans la littérature).

Protection par application de résines

En plus ou au lieu de la protection du fossile par ajout de produit dans la solution¹¹⁵, il est fréquent d'appliquer une couche de protection sur les zones du spécimen mises au jour durant le traitement ou déjà découvertes auparavant. En outre, une telle protection est indispensable lorsqu'on souhaite préserver une partie de la matrice en tant que renfort ou support¹¹⁶.

Il semble que le moyen de protection le plus employé¹¹⁷ consiste à apposer localement une ou plusieurs couches¹¹⁸ de résine thermoplastique ou thermodurcissable qui pénètrent plus ou moins la matière et constituent une barrière aux acides. Puisqu'elles masquent les détails des spécimens et modifient leur aspect, ces résines devraient pouvoir être retirées en surface après traitement. Leur éventuelle transparence peut permettre un meilleur contrôle de leur efficacité. Pour ces différentes raisons, la résine Paraloid® B72 est largement utilisée ; elle est très souvent citée dans la littérature récente¹¹⁹ et dans les réponses au sondage¹²⁰.

Un autre moyen de protection, moins fréquemment cité¹²¹, consiste à réaliser une chape à l'aide d'un matériau rigide ne pénétrant pas la roche. Ceci s'effectue surtout sur des prélèvements volumineux, ce qui évite aussi leur affaissement au cours du traitement.

Précisons que l'application de ces couches de protection peut être problématique. En raison de la porosité du substrat leur retrait complet n'est vraisemblablement pas possible et d'éventuels résidus pourraient interférer avec des observations ou analyses futures.

2) 3.3. Cycles de traitement

Le dégagement de spécimens paléontologiques à l'aide d'acide implique la répétition de plusieurs cycles de traitement comprenant toutes ou quelques-unes des étapes détaillées ci-dessus : protection du fossile et/ou de la matrice par application de résine ou de chape, immersion du prélèvement en solution acide avec ajout éventuel d'un produit visant à protéger le fossile, rinçage, séchage,

¹¹⁴ Braillon, 1973, p.142.

¹¹⁵ 6 préparateurs ayant répondu au sondage ont indiqué mettre en œuvre une protection par ajout de phosphate de calcium *et* par application de résines.

¹¹⁶ La liste des produits cités dans les réponses au sondage est disponible à l'annexe 7, p.125.

¹¹⁷ 16 préparateurs sur 18 ayant répondu au sondage protègent la matrice ou le fossile par application d'un revêtement. En outre, de nombreuses sources décrivent cette pratique, par exemple Padilla *et al.* (2010, p.217).

¹¹⁸ Padilla *et al.* (2010, p.217) indiquent que plusieurs couches sont nécessaires pour résister aux acides.

¹¹⁹ Entre autres, Sassoon *et al.* (2010, p.124).

¹²⁰ Utilisée par 10 des 16 préparateurs indiquant appliquer un revêtement.

¹²¹ Seuls 2 préparateurs l'ont mentionné.

dégagement mécanique, et ainsi de suite jusqu'à obtention du dégagement possible ou souhaité. Le nombre de cycles varie d'un spécimen à l'autre et aucun standard n'a été relevé, ni dans la littérature ni dans les réponses au sondage. Le nombre minimal et maximal de bains indiqué par les préparateurs va de 1 à 20, bien que la majorité d'entre eux indique que « cela dépend ». Il en va de même pour la durée de l'immersion en solution acide, qui peut s'étendre de quelques minutes à plusieurs jours¹²².

Lorsque l'efficacité des bains semble réduite, ils sont renouvelés ou additionnés d'acide pur ou dilué. Les préparateurs se fient généralement à l'effervescence (le bain est considéré comme inopérant lorsqu'il n'y a plus d'émission de bulles), plus rarement au pH. Certains praticiens changent la solution après un temps défini ou suite à un test mécanique évaluant la fragilité de la matrice¹²³. Enfin, la densité des solutions est parfois mesurée pour estimer la teneur de la solution en ions¹²⁴.

Après chaque bain acide, un rinçage est généralement réalisé par immersion dans de l'eau de ville. Celle-ci peut être changée de temps à autre ou constamment renouvelée par un jet d'eau courante¹²⁵. La durée du rinçage se base souvent sur la durée d'immersion en solution acide (par exemple, rinçage deux fois plus long que l'immersion en bain acide). Le pH de la solution de rinçage est parfois utilisé comme indicateur¹²⁶.

Le séchage des spécimens, notamment nécessaire avant l'application d'une résine de protection, est généralement effectué à l'air libre comme indiqué par 17 des 18 préparateurs ayant répondu au sondage. Un seul les sèche en chambre fraîche pour éviter une évaporation trop rapide.

2) 4. Avantages et inconvénients des traitements à l'acide

Par rapport à une méthode mécanique et bien qu'ils soient relativement complexes à mettre en œuvre, les traitements à l'acide présentent de nombreux avantages. Ils peuvent accélérer considérablement le dégagement, en particulier lorsque le volume de matrice à ôter est imposant ou qu'il s'agit d'un lot de spécimens semblables. Ils sont d'autant plus utiles lorsque les méthodes mécaniques se sont révélées inefficaces en raison de la dureté de la roche¹²⁷ ou trop agressives à cause de la fragilité du spécimen. De plus, les solutions acides peuvent dissoudre la matrice dans des

¹²² Par exemple, Rutzky *et al.* (1994, p.165) indiquent que l'immersion appliquée dure entre 30 minutes et 24 heures.

¹²³ Parmi les préparateurs ayant répondu au sondage, 5 se fient au pH, 13 à l'effervescence, et 5 à une durée définie. 7 préparateurs se fient à plusieurs de ces critères à la fois. 2 préparateurs indiquent se fier à une observation visuelle et renouvellent le bain « lorsqu'il ne dissout plus de roche » et 1 mentionne réaliser un test mécanique pour évaluer la fragilité de la roche. Référence relative à l'ensemble du paragraphe.

¹²⁴ Jeppsson, 1999.

¹²⁵ Par exemple, la méthode détaillée par Rutzky *et al.* (1994, p.166), comprend un rinçage d'au moins 24 heures à l'aide d'eau courante ou par immersion avec renouvellement toutes les 3 heures.

¹²⁶ Méthode mentionnée par 2 préparateurs.

¹²⁷ Toombs et Rixon, 1959, p.304.

interstices inatteignables par un outil et fournir un dégagement plus précis¹²⁸. S'il n'est pas combiné à une méthode mécanique, un tel traitement n'induit pas de vibrations, ce qui minimise les risques de fissuration ou fracturation¹²⁹. Enfin, le préparateur peut parfois travailler à d'autres projets en parallèle¹³⁰.

Toutefois, l'efficacité d'un traitement à l'acide peut être considérablement réduite s'il n'est pas maîtrisé¹³¹. De plus, il peut causer la fragilisation et la dissolution partielle du fossile ainsi que la modification de sa composition, de sa structure et de sa teinte. Une effervescence trop forte durant l'immersion, la cristallisation de sels en surface des zones éventuellement non immergées ainsi qu'un séchage trop rapide du spécimen peuvent engendrer des tensions mécaniques importantes conduisant à sa fissuration ou fracturation. Une surveillance régulière des bains est souvent nécessaire pour vérifier qu'il n'y a pas attaque acide des parties du fossiles mises au jour durant immersion.

Notons également que les acides sont des produits dangereux pour l'homme et l'environnement. Leur stockage nécessite des précautions particulières, armoires ou locaux ventilés, bacs de rétention, containers, etc. Lors de leur utilisation et selon leur concentration, ils impliquent l'usage de protections appropriées (aspiration ou ventilation, vêtements, gants et lunettes de protection, etc.)¹³². Les seuils limites d'exposition aux vapeurs acides diffèrent selon les produits¹³³. En Suisse, des directives concernant l'usage et le stockage de ces produits sont mises à disposition par la Commission fédérale de coordination pour la sécurité au travail (CFST) (annexe 10, p.135). Une liste des mesures de protection et de stockage des acides est proposée par la Suva¹³⁴ (annexe 11, p.152).

Puisque les dégagements à l'acide, mécaniques ou combinés présentent tous des avantages comme des inconvénients, le choix de la méthode à appliquer fait appel à l'expertise du préparateur. Cette décision dépend des objectifs du traitement, de l'état de conservation du spécimen, de la masse et du type de roche à ôter, des moyens et du temps à disposition. Dans tous les cas, un test préalable doit être réalisé sur une partie choisie du fossile et de la matrice afin de déterminer les risques et l'efficacité de la méthode envisagée.

¹²⁸ Lopez-Polin, 2011, p.2 et 4.

¹²⁹ Lopez-Polin, 2011, p.2 et 4.

¹³⁰ Rutzky *et al.*, 1995, p.157.

¹³¹ Braillon, 1973, p.149. Référence relative à l'ensemble du paragraphe.

¹³² Commission fédérale de coordination pour la sécurité au travail [En ligne], 1990. Référence pour l'ensemble du paragraphe.

¹³³ Seuils indiqués dans les fiches toxicologiques des différents acides et disponibles, par exemple dans : Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail [En ligne], 2014, ou Institut national de recherche et de sécurité [En ligne], 2014.

¹³⁴ Assurance suisse contre les accidents et maladies professionnelles.

Conclusion

Comme le montre l'état de l'art, les pratiques actuelles en matière de traitements à l'acide sont très diverses. Ces méthodes sont souvent mal définies et les mécanismes chimiques mis en œuvre, peu compris¹³⁵. La littérature et les réponses au sondage indiquent que la plupart des préparateurs se basent sur des données anciennes¹³⁶ souvent empiriques ou sur la transmission d'informations de praticien en praticien¹³⁷. Il est également admis que les ouvrages spécialisés sont peu précis et insuffisamment répandus¹³⁸. Aucune recherche scientifique poussée ne semble avoir été menée concernant les dégagements à l'acide et les éventuels dommages causés aux fossiles¹³⁹.

C'est pourquoi ce travail vise également à obtenir des informations d'ordre général sur le traitement de fossiles à l'aide d'acides. Ceci, nous l'espérons, permettra d'initier une réflexion éthique concernant ces techniques, et conduire à leur amélioration. Dans ce but, le protocole de test proposé au chapitre suivant est basé sur les pratiques actuelles exposées ci-dessus.

¹³⁵ Jeppsson *et al.*, 1985, p.952 ; Brown, 2012, p.205.

¹³⁶ Brown, 2012, p.212. Par exemple, dans son article de 1995 Lindsay affirme que la méthode recommandée dans Toombs et Rixon en 1949 est la référence en matière de dégagement à l'aide d'acides.

¹³⁷ Brown, 2012, p.205.

¹³⁸ Brown, 2012, p.205, 212-213.

¹³⁹ A notre connaissance, des tests ont été menés et décrits, entre autres, par : J. Braillon, de l'Institut de Paléontologie du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (Braillon, 1973, p.142-143) ; S. Val, R. García et D. López du Centre Restauració i Interpretació Paleontològica de Barcelone (Val *et al.*, 2014).

Partie 3.

Tests de dégagements à l'aide d'acides



Fig. 24 : Test d'immersion d'écailles fossiles en solutions acides. C.Bugnon©CRCC

3) 1. Protocole général de tests

Afin d'évaluer l'effet de différents acides sur des échantillons de roche de l'horizon Sceltrich et sur des poissons fossiles, une série de tests a été réalisée dans les laboratoires du CRCC dont les conditions climatiques ne sont pas régulées. L'appareillage, les produits et outils employés sont décrits à l'annexe 2, p.101 et signalés ici par un carré[□]. Toutes les mesures de masse ont été effectuées à l'aide d'une balance[□] de précision $\pm 0,1$ mg. Les photos macroscopiques ont été prises avec un appareil photo conventionnel[□].

Un dégagement à l'acide a pour objectif de fragiliser ou dissoudre la matrice dans laquelle se trouve le spécimen, sans l'endommager. Toutefois, il serait inutile d'employer une solution acide n'agissant pas sur la matrice, même si elle est inoffensive pour le fossile. C'est pourquoi nous avons en premier lieu cherché à caractériser l'effet de solutions acides sur la roche uniquement.

La sélection d'acides s'est basée sur les pratiques actuelles. Les acides acétiques et formiques ont été choisis pour leur usage très courant en préparation de fossiles. Quoique récent dans la pratique, l'acide sulfamique a été retenu en raison des résultats probants qu'il semble avoir fournis. Les acides tartriques et citriques ont été testés suite à la proposition de M. Vacant, préparateur au MNHN.

Les concentrations acides des solutions utilisées en pratique sont très diverses, de même que leur pH théorique qui s'étend de 0,4 à 2,9 (Tableau 1, p.35). Le pH d'une solution étant vraisemblablement un facteur déterminant pour la solubilisation du carbonate de calcium, nous avons choisi de tester des solutions acides à mêmes pH. Un pH inférieur à 1 nous semblant *a priori* trop agressif pour les fossiles, nous nous sommes limités à une valeur minimale de 1,5. Toujours en nous basant sur la pratique, nous avons choisi de tester un pH maximal de 3 et un pH intermédiaire de 2.

Ainsi, les premiers tests ont été réalisés avec des solutions d'acide acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique à pH 1,5, 2 et 3. Les principales propriétés de ces acides sont indiquées dans le Tableau 3 ci-après.

Les altérations éventuellement causées aux fossiles par le traitement ne devraient pas dépasser les limites des dommages acceptables (chapitre 1.6.2, p.27). Dans un second temps, nous avons donc testé l'effet de ces solutions sur des écailles fossiles afin de déterminer si elles les altèrent.

Pour protéger les spécimens et certaines zones de la matrice contre l'attaque acide, l'application de revêtements en résines est souvent réalisée. Une troisième phase de test a été effectuée pour évaluer l'efficacité d'un revêtement de protection en résine acrylique thermoplastique Paraloid® B72[□] (fiche technique et fiche de donnée de sécurité jointes aux annexes 17 et 18, p.186 à 198). Cette résine a été choisie car elle est très souvent employée pour la protection des fossiles traités à l'acide (potentiel gage de son efficacité) et parce qu'elle peut être retirée en surface avec certains solvants organiques. Elle n'est pas soluble dans l'eau, utilisée pour la préparation des solutions de traitement.

Acide	Formule chimique	Masse molaire	pKa	Etat	Densité (pour les liquides)	Volatile	Fiche toxicologique
Acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60.05 g/mol	A 25°C : 4.75 ¹⁴⁰	Liquide	A 20°C : 1.049	Oui	Annexe 12, p.156
Formique	CH ₂ O ₂	46.03 g/mol	A 20°C : 3.74 ¹⁴¹	Liquide	A 20°C : 1.220	Oui	Annexe 13, p.164
Sulfamique	H ₃ NO ₃ S	97.09 g/mol	A 25°C : 1.18 ¹⁴²	Solide	/	Non	Annexe 14, p.172
Tartrique	C ₄ H ₆ O ₆	150.09 g/mol	A 25°C : pKa1 : 2.93 pKa2 : 4.23 ¹⁴³	Solide	/	Non	Annexe 15, p.177
Citrique	C ₆ H ₈ O ₇	192.12 g/mol	A 25°C : pKa1 : 3.13 pKa2 : 4.76 pKa3 : 6.40 ¹⁴⁴	Solide	/	Non	Annexe 16, p.182

Tableau 3 : Propriétés des acides sélectionnés pour les tests. Sauf mention contraire, les informations indiquées ici proviennent des fiches toxicologiques disponibles en annexe.

¹⁴⁰ Weast *et al.*, 1989, p.D161-162.

¹⁴¹ Budavari (éd.), 1989, p.663.

¹⁴² Weast *et al.*, 1989, p.D161-162.

¹⁴³ Budavari (éd.), 1989, p.1432-1433. L'acide tartrique existe sous la forme D, L et DL. Nous nous basons ici sur les pKa des acides D et L, identiques, et presque semblables à ceux de la forme DL ; pKa1 : 2,96, pKa2 : 4,24.

¹⁴⁴ Budavari (éd.), 1989, p.363.

3) 2. Description des échantillons

3) 2.1. Échantillons de matrice provenant de l'horizon Sceltrich

Les échantillons sélectionnés pour les tests se composent exclusivement de roche du niveau 2 de l'horizon Sceltrich, dont la composition est décrite au chapitre 1.5.1, p.18. Il s'agit de rebuts issus de la préparation de prélèvements au MCSN. Suite à leur transport en train depuis Lugano, ils ont été conservés au laboratoire du CRCC.

Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une scie à roche (lame diamantée, sans lubrifiant). L'aspect, la composition et la structure des échantillons varient en raison de l'inhomogénéité naturelle de la roche. Lors de son découpage, celle-ci se brise sur des lignes de clivage, ce qui rend impossible l'obtention d'échantillons de dimension identiques.

Les échantillons ont une masse de 0,9 g à 6,4 g. Le plus grand (Fig. 25 A) a les dimensions suivantes : hauteur 1,9 cm, largeur 2 cm, épaisseur 1,2 cm. Le plus petit (Fig. 25 B) mesure 1,5 cm de hauteur, 1,2 cm de largeur et 0,4 cm d'épaisseur. Ils ont été photographiés sous dôme lumineux¹⁴⁵.

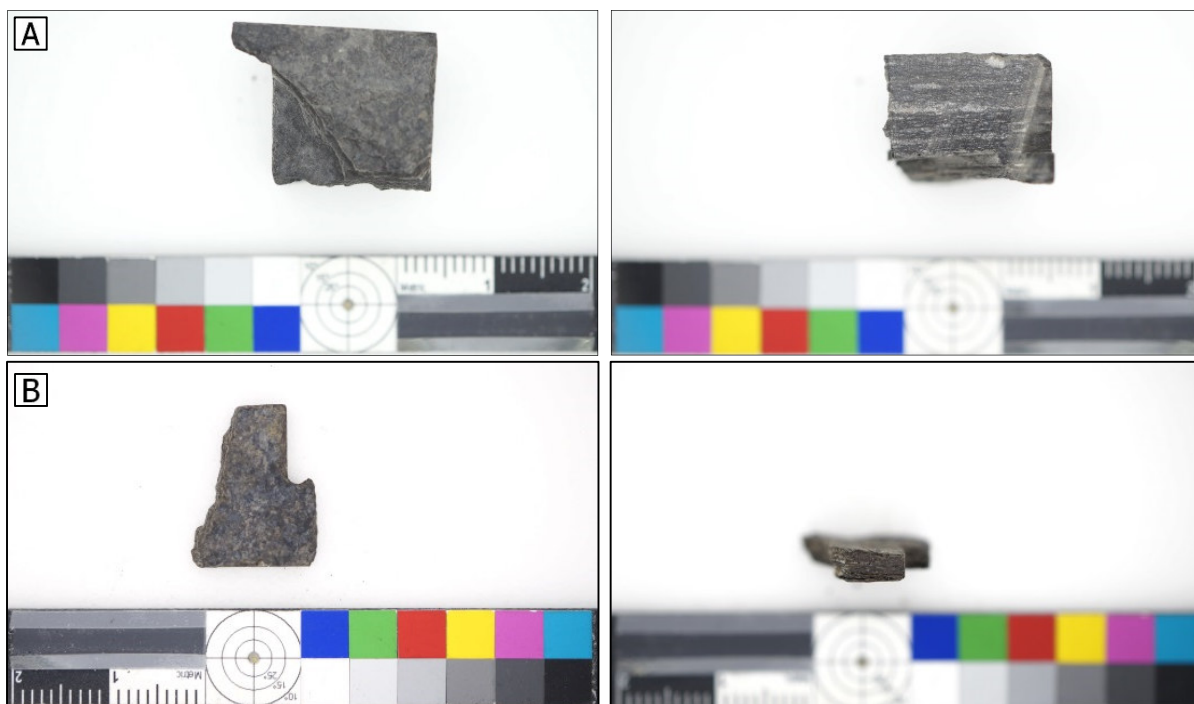


Fig. 25 : Exemple d'échantillons utilisés pour les tests. **A)** Echantillon le plus volumineux (n° 3, pH 2). **B)** Echantillon le plus petit (n° 15, pH 1,5). C.Bugnon©CRCC

¹⁴⁵ Réglages manuels : vitesse d'obturation 1/500, focale 6.3, ISO 200, zoom 1X. Balance des blancs manuelle.

3) 2.2. Ecailles provenant du site d'Angeac-Charente (France)

D'un point de vue éthique, il n'est pas concevable d'utiliser des spécimens de l'horizon Sceltrich, non sacrificables, pour des tests d'immersion en solutions acides potentiellement dommageables. C'est pourquoi ils ont été effectués sur des échantillons *a priori* semblables dans leur composition et leur structure ; des écailles fossiles isolées issues du site d'Angeac-Charente (France), fouillé depuis 2010 par Mr Tournepiche, conservateur du Muséum d'Angoulême, et par le Dr. Ronan Allain, du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN)¹⁴⁶.

Ces écailles ont été obtenues par tri des sédiments qui les contenaient. De couleur noire, elles proviennent de poissons osseux datant d'environ -132.9 Ma à -125.0 Ma¹⁴⁷ (âges du Hauterivien et Barrémien, Crétacé)¹⁴⁸. Généralement fragmentaires, elles mesurent jusqu'à 6 mm de long, 8 mm de large et 2 mm d'épais (Fig. 26). Elles sont souvent fissurées et partiellement couvertes de sédiments beiges à rougeâtres. Leur face interne est matte, alors que leur face externe est couverte d'une couche brillante. Il est probable que cette couche correspondait originellement à de la ganoïne, strate d'émail recouvrant les écailles de certains poissons osseux, composée à 99 % d'hydroxyapatite¹⁴⁹.

Les résultats des analyses MEB-SDE[□] réalisées sur ces écailles (annexe 19, p.199) montrent que leur composition est probablement semblable à celle des spécimens du Monte San Giorgio (chapitre 1.5.1, p.18) : les fortes teneurs en phosphore, oxygène et calcium détectées indiquent qu'elles sont vraisemblablement composées en majorité d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).

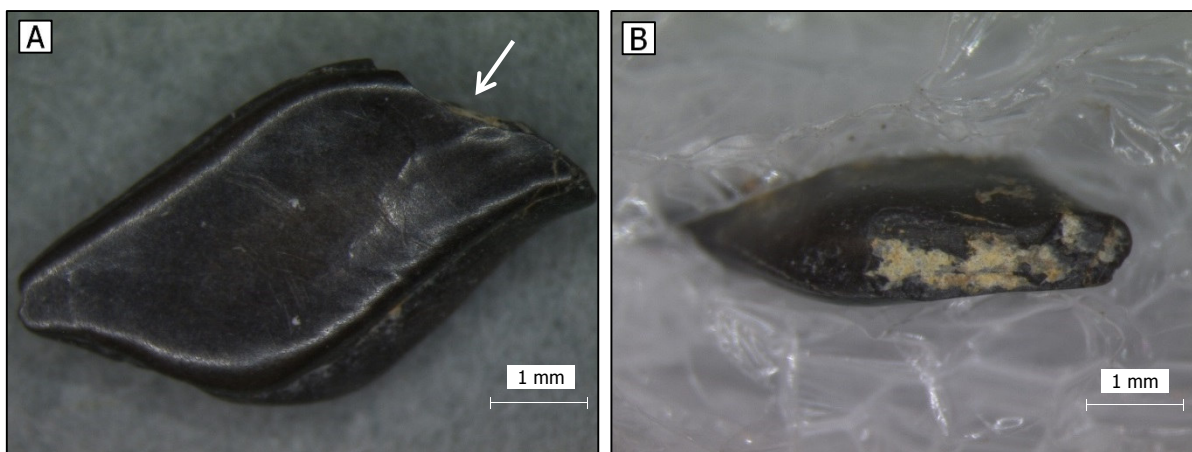


Fig. 26 : Fragment d'écaille de poisson fossile provenant du site d'Angeac-Charente. Grossissement 16X. **A)** Face externe de l'écaille. La flèche blanche indique le bord fracturé illustré à la Fig. B. **B)** Bord fracturé de l'écaille. Les dépôts beige-orange sont des sédiments. C.Bugnon©CRCC

¹⁴⁶ Information transmise par M. Renaud Vacant, préparateur et mouleur au MNHN, par mail le 12 juin 2016.

¹⁴⁷ Néraudeau *et al.*, 2012, p.2 et 9.

¹⁴⁸ International Commission on Stratigraphy [En ligne].

¹⁴⁹ Information transmise par M. Renaud Vacant, préparateur et mouleur au MNHN, lors d'une séance le 16 juin 2015.

3) 3. Tests préliminaires

3) 3.1. Préparation des solutions acides pour l'ensemble des tests

Les solutions d'acide acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique à pH 1,5, 2 et 3 ont été préparées par l'auteure à partir d'eau déminéralisée¹⁵⁰ et de produits purs de laboratoire¹⁵¹.

Les concentrations en acide nécessaires à l'obtention des pH choisis ont été d'abord estimées à l'aide du modèle des acides faibles dilués¹⁵². Lors de la mise en œuvre des solutions, il s'est avéré que ces estimations ne correspondaient pas toujours aux valeurs effectivement mesurées à l'aide d'un pH-mètre[□] et de bandelettes colorimétriques[□]. Nous avons donc opté pour une approche empirique : de faibles quantités d'acide ont été ajoutées à l'eau déminéralisée jusqu'à obtention du pH souhaité.

Les concentrations en acide mesurées sont indiquées pour chaque valeur de pH dans le Tableau 4, en volume ou masse (colonne « Concentration en acide ») et en mol/L (colonne « $c(\text{AH})_{\text{in}}$ »). La colonne « pH mesuré » désigne les valeurs de pH contrôlées à l'aide du pH-mètre, l'erreur de mesure étant estimée à $\pm 0,1$. Les colonnes « $c(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}}$ » et « $c(\text{AH})_{\text{eq}}$ » indiquent les quantités en mol/L d'ions hydronium et d'acide non dissocié à l'équilibre, basées sur les valeurs de pH mesurées.

Pour mieux comprendre le décalage observé entre les mesures de laboratoire et les calculs théoriques, nous avons reconsidéré les hypothèses inhérentes au modèle des acides faibles dilués. L'une d'entre elles considère que la fraction d'acide dissocié à l'équilibre est négligeable, ce qui n'est pas le cas pour certaines de nos solutions. Nous avons donc mené un calcul de pH plus complet à partir des concentrations mesurées (calcul exposé à l'annexe 8, p.131)¹⁵³ et obtenu des valeurs similaires à ces dernières, aux erreurs expérimentales près. Toutefois, dans le cas de la solution d'acide acétique à pH 1,5, on observe toujours un écart substantiel entre valeur calculée (pH 1,9) et valeur mesurée (pH 1,5). Cela est probablement attribuable au fait que l'activité¹⁵⁴ d'un acide s'éloigne sensiblement de sa concentration lorsque la solution est très concentrée.

¹⁵⁰ Système de filtration fourni par Aqua Service Distribution, 13 route de Versailles, F – 91080 Courcouronnes.
Web : www.asd-labo.fr

¹⁵¹ Acide acétique liquide, acide formique liquide, acide sulfamique en poudre, acide tartrique en poudre, acide citrique en poudre. Rappelons que les références de ces produits sont mentionnées à l'annexe 2, p.101.

¹⁵² $\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log c(\text{AH}))$

¹⁵³ Dans le cas des acides polyprotiques (citrique et tartrique), seul le pK_a le plus bas a été pris en compte car nous avons constaté que l'influence des pK_a plus élevés est minime.

¹⁵⁴ L'activité est la grandeur physique qui, dans l'absolu, doit être prise en compte pour les calculs de pH. Dans le cas des solutions diluées cette grandeur correspond à la concentration. Ouahès et Ouahès, 1995, p.414.

	pKa	Concentration en acide	$c(AH)_{in}$ (mol/L)	$c(H_3O^+)_{eq}$ selon pH mesuré (mol/L)	$c(AH)_{eq}$ selon pH mesuré (mol/L)	Degré d'ionisation (%)	pH théorique	pH mesuré (erreur $\pm 0,1$)
Acétique	4,75	49,0 % v/v	8,57	$0,032 \pm 0,01$	$8,54 \pm 0,01$	0,4	1,9	1,5
		16,8 % v/v	2,94	$0,010 \pm 0,005$	$2,93 \pm 0,005$	0,3	2,1	2,0
		0,2 % v/v	0,035	$0,0010 \pm 0,003$	$0,034 \pm 0,003$	2,9	3,1	3,0
Formique	3,74	13,8 % v/v	3,64	$0,032 \pm 0,01$	$3,61 \pm 0,01$	0,9	1,6	1,5
		1,4 % v/v	0,36	$0,010 \pm 0,005$	$0,35 \pm 0,005$	2,8	2,1	2,0
		0,016 % v/v	0,0042	$0,0010 \pm 0,003$	$0,0032 \pm 0,003$	23,8	3,1	3,0
Sulfamique	1,18	8,95 g/L	0,092	$0,032 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	34,8	1,3	1,5
		1,2 g/L	0,012	$0,010 \pm 0,005$	$0,0020 \pm 0,005$	83,3	2,0	2,0
		0,084 g/L	0,00087	$0,0010 \pm 0,003$	$<0,0001 \pm 0,003$	$\sim 100,0$	3,1	3,0
Tartrique	2,93	173,8 g/L	1,16	$0,032 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,01$	2,8	1,4	1,5
		12,0 g/L	0,080	$0,010 \pm 0,005$	$0,070 \pm 0,005$	12,5	2,0	2,0
		0,2 g/L	0,0013	$0,0010 \pm 0,003$	$0,00030 \pm 0,003$	76,9	3,1	3,0
Citrique	3,13	252,0 g/L	1,31	$0,032 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,01$	2,4	1,5	1,5
		18,0 g/L	0,094	$0,010 \pm 0,005$	$0,084 \pm 0,005$	10,6	2,1	2,0
		0,3 g/L	0,0016	$0,0010 \pm 0,003$	$0,00060 \pm 0,003$	62,5	3,1	3,0

Tableau 4 : Valeurs mesurées et théoriques relatives à la préparation des solutions d'acides acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique.

3) 3.2. Mesure de prise en eau de la matrice

Afin de savoir si la masse des échantillons peut être utilisée comme indicateur de perte de matière lors des tests d'immersion en solutions acides, il était nécessaire de déterminer si l'absorption en eau de la roche influence sensiblement sa masse. Pour obtenir une moyenne, 10 échantillons de roche ont été pesés puis immergés dans 6 dL d'eau de ville durant 16 heures. Ils ont ensuite été séchés à l'air libre pendant 4 heures 30, pesés, séchés 17 heures dans une étuve à 100° C et pesés à nouveau.

Après immersion et séchage court à l'air libre, la masse des échantillons a augmenté de 0,1 à 0,3 % par rapport aux valeurs initiales (voir annexe 20, p.202). Après séchage dans l'étuve, une baisse de 0,4 à 1 % a été observée par rapport à leur masse initiale.

Ces valeurs sont négligeables comparées aux variations potentiellement causées par la dissolution des carbonates par les acides¹⁵⁵. De fait, la prise en eau de la matrice n'a pas été considérée lors des tests suivants et aucune précaution particulière n'a été prise lors du conditionnement des échantillons.

3) 3.3. Comportement de poudre de calcite immergée en solutions acides

Méthodologie

Pour qu'un dégagement à l'acide soit efficace, il doit dissoudre la calcite¹⁵⁶ contenue dans la roche. Théoriquement, plus la valeur de pH de la solution est basse et plus la réaction de dissolution sera importante. Nous supposons également que plus la teneur de la solution en acide non dissocié ($c(AH)_{eq}$) est élevée, plus la réaction se poursuivra longtemps.

Pour vérifier ces hypothèses et éventuellement écarter les acides qui n'agiraient pas sur la calcite, nous avons immergé 1,00 g de poudre de calcite pure¹⁵⁷ dans 100 mL de solutions d'acide acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique à pH 2 (Fig. 27) (soit une concentration en calcite de 10 g/L).

Après 5, 15, 30 minutes et 20 heures, l'effervescence et la dissolution de la calcite ont été observées à l'œil nu et photographiées. Après 24 heures, les résidus non solubilisés présents au fond de certaines solutions acides ont été récupérés par filtration à l'aide de papier filtre[□], puis analysés par spectroscopie Raman[□] afin d'en déterminer la nature. L'expérience a été répétée à pH 1,5 avec les solutions n'ayant pas dissout la calcite.

¹⁵⁵ Cette hypothèse s'est par la suite révélée exacte (voir Tableau 6, p.60, démontrant les importantes pertes de masse subies par les échantillons de matrice suite à leur immersion en solution acide.

¹⁵⁶ Étant donné que seule de la calcite a été détectée dans la roche de l'horizon Sceltrich, nous ne considérons pas ici l'aragonite, autre forme cristalline du carbonate de calcium.

¹⁵⁷ La composition de la poudre de calcite utilisée a été vérifiée par analyse DRX, dont le spectre est joint à l'annexe 21, p.203.



Fig. 27 : Expérience d'immersion de 1 g de calcite en poudre en solutions acides à pH 2. De gauche à droite : acide acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique. Photographie après 15 minutes. C.Bugnon©CRCC

Résultats

Les résultats de l'expérience sont synthétisés dans le Tableau 5 en p.53. L'effervescence y est notée faible, moyenne ou forte en comparaison à celle se produisant dans les autres solutions au même moment ; elle est jugée nulle lorsqu'aucune émission de bulle n'était visible. Le comportement de la calcite immergée en solutions acides à pH 2 est illustré à l'annexe 22, p.204.

Les solutions d'acide acétique et formique à pH 2 ont totalement dissout la calcite en moins de 30 minutes. En revanche, après 24 heures d'immersion des résidus subsistaient dans les solutions d'acide sulfamique, tartrique et citrique à même pH (Fig. 28). L'expérimentation a donc été poursuivie sur ces 3 derniers acides avec des solutions à pH 1,5. Cette fois, la solution d'acide citrique a totalement solubilisé la calcite, la solution d'acide sulfamique l'a partiellement dissoute et la solution d'acide tartrique a donné lieu à des résidus beiges au fond du bécher.



Fig 28 : Après 20 heures d'immersion de poudre de calcite : résidus présents au fond des solutions d'acide sulfamique (A), tartrique (B) et citrique (C) à pH 2. C.Bugnon©CRCC

L'analyse Raman de la poudre provenant de la solution d'acide sulfamique à pH 2 montre qu'il s'agit de calcite non transformée (Fig. 29). Aucune autre signature n'a été détectée. Dans ce cas, la dissolution de la calcite est donc vraisemblablement très lente, ce qui n'a pas pu être expliqué.

Les résidus présents dans la solution d'acide tartrique contiennent de la calcite, comme le montrent certains spectres d'analyse (Fig. 29). Ces résidus contiennent également un autre composé (signatures à 1405 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} , 885 cm^{-1} , 812 cm^{-1} et 605 cm^{-1}), que nous supposons être du tartrate de calcium ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)¹⁵⁸.

Les résidus formés dans la solution d'acide citrique à pH 2 ont une signature Raman proche de celle du citrate de calcium tétrahydraté[□] ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Certains spectres comprennent également la signature de la calcite (Fig. 29). Ces résidus correspondent donc à un mélange de calcite non transformée et de citrate de calcium.

Ces observations sont cohérentes avec les seuils de solubilité des différents sels d'acides. Rappelons que la concentration en calcite employée ici est de 10 g/L, ce qui correspond à une concentration en calcium de 4 g/L. Cette concentration est très faible par rapport au seuil de solubilité de l'acétate de calcium (300 à 400 g/L)¹⁵⁹ et du formate de calcium (162 g/L)¹⁶⁰. Le carbonate de calcium est donc entièrement dissout et le calcium libéré ne donne pas lieu à une précipitation.

Etant donné la solubilité du citrate de calcium (8,5 g/L à pH neutre)¹⁶¹, sa présence était attendue dans les solutions d'acide citrique à pH 1,5 et pH 2. Son absence dans la solution à pH 1,5 montre que le milieu acide favorise sa solubilisation.

Enfin, le seuil de solubilité du tartrate de calcium étant très bas (0,266 g/L à pH neutre)¹⁶², sa présence dans les solutions d'acide tartrique à pH 1,5 et 2 fait sens.

¹⁵⁸ Il ne nous a pas été possible de vérifier cette hypothèse car aucune référence de tartrate de calcium n'était disponible dans la littérature et les fournisseurs habituels de produits chimiques.

¹⁵⁹ Hodgman *et al.*, 1954, p.488.

¹⁶⁰ Hodgman *et al.*, 1954, p.492.

¹⁶¹ Hodgman *et al.*, 1954, p.490.

¹⁶² Hodgman *et al.*, 1954, p.494. Valeur pour la forme rhomboédrique. Pour la forme triclinique : 0,032 g/L.

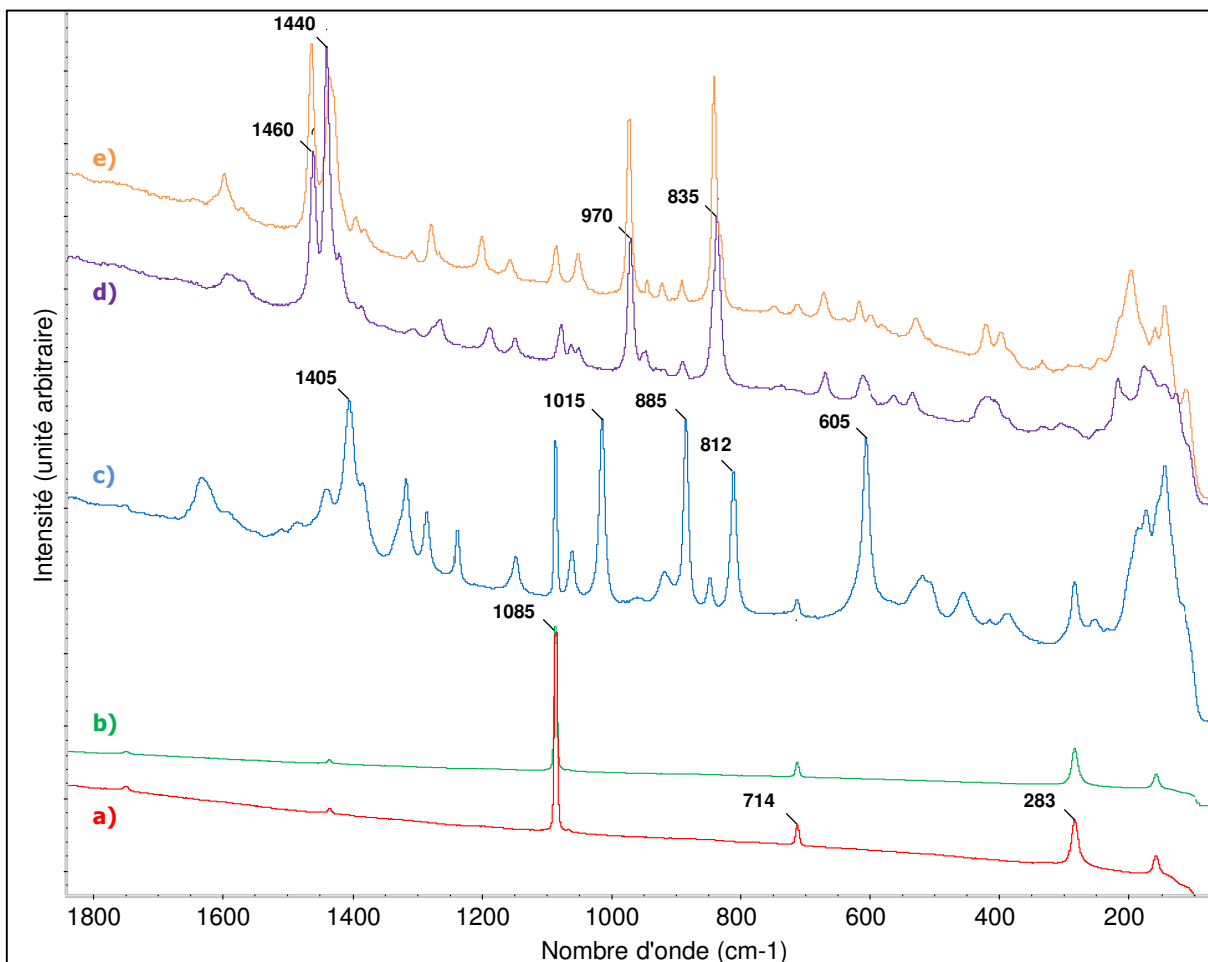


Fig. 29 : Spectres Raman (longueur d'onde : 532 nm) représentatifs des résidus provenant des solutions d'acide sulfamique, tartrique et citrique à pH 2, en comparaison à des spectres de référence. Le spectre de la calcite immergée en solution d'acide sulfamique **(b)** est identique à celui de la calcite pure non immergée **(a)** (pics caractéristiques à 1085 cm^{-1} , 714 cm^{-1} et 283 cm^{-1}), ce qui montre qu'il s'agit de calcite non transformée. Le spectre des résidus issus de la solution d'acide tartrique **(c)** correspond probablement à un mélange de tartrate de calcium et de calcite, dont il comprend les pics caractéristiques. Le spectre des résidus de calcite immergée en solution d'acide citrique **(e)** est très proche de celui du citrate de calcium tétrahydraté pur **(d)** (pics caractéristiques à 1460 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 970 cm^{-1} et 835 cm^{-1}), indiquant qu'il s'agit vraisemblablement de citrate de calcium. C.Bugnon©CRCC

pH	Acide	Observation	Après 5 minutes	Après 15 minutes	Après 30 minutes	Après 20 heures
pH 2	Acétique	Effervescence	+	+	+	0
		Dissolution	Partielle	Partielle	Totale	Totale
	Formique	Effervescence	+++	+++	0	0
		Dissolution	Partielle	Partielle	Totale	Totale
	Sulfamiqué	Effervescence	0	0	0	0
		Dissolution	Aucune dissolution visible	Aucune dissolution visible	Aucune dissolution visible	Aucune dissolution visible
	Tartrique	Effervescence	+	+	+	0
		Dissolution	Aucune dissolution visible	Des "flocons" blancs se forment dans la solution	La formation de "flocons" blancs se poursuit	Les flocons ont partiellement disparu
	Citrique	Effervescence	++	++	++	0
		Dissolution	Aucune dissolution visible	Aucune dissolution visible	Aucune dissolution visible	Un voile en volutes s'est formé au fond du récipient
pH 1,5	Sulfamiqué	Effervescence	0	0	0	0
		Dissolution	Partielle	Partielle	Partielle	Partielle
	Tartrique	Effervescence	+++	0	0	0
		Dissolution	Des résidus beige se forment dans la solution	Présence de résidus beiges	Présence de résidus beiges	Présence de résidus beiges
	Citrique	Effervescence	+++	0	0	0
		Dissolution	Partielle	Totale	Totale	Totale

Tableau 5 : Synthèse des observations relatives à l'expérience d'immersion de calcite en solutions acides. Effervescence : 0 = nulle, + = faible, ++ = moyenne, +++ = forte.

Conclusion

Comme attendu, le pH de la solution est déterminant pour la dissolution de la calcite. Cependant, cette expérience montre que la nature chimique de l'acide est également décisive.

Dans le cadre de ces tests, les acides acétiques et formiques sont sans conteste les plus efficaces et nous supposons qu'ils le seront également sur la calcite contenue dans la matrice. L'acide sulfamique, bien que moins efficace, n'a quoi qu'il en soit pas transformé la calcite. Il est donc intéressant de vérifier les effets de ces solutions sur la roche.

Les solutions d'acide tartrique à pH 1,5 et 2 et citrique à pH 2 ont provoqué la formation de composés nouveaux. Il pourrait en être de même sur la roche, ce qui n'est pas souhaité ; les traitements visent à dissoudre les carbonates et non à les transformer, ce qui induirait l'apport de composés exogènes dont les mécanismes de formation et le comportement à long terme sont inconnus.

Toutefois, la composition de la roche n'étant pas un facteur bien maîtrisé, ces tests préliminaires ne permettent pas de prévoir avec certitude l'effet des solutions acides sur la matrice. Nous estimons donc utile de poursuivre l'étude avec tous les acides.

3) 4. Comportement d'échantillons de matrice immergés en solutions acides

Méthodologie

Pour caractériser l'effet des solutions acides sélectionnées sur la matrice, à fragiliser ou dissoudre, des tests ont été réalisés sur des échantillons de roche. 3 échantillons ont été employés par solution acide à pH 1,5 et 3. Par manque de matière, seuls 2 échantillons ont été utilisés par solution à pH 2.

Les échantillons ont été pesés puis immergés dans 450 mL de chacune des solutions acides préparées dans des récipients refermables en verre (Fig. 30). Durant l'immersion, les observations suivantes ont été réalisées :

- effervescence, à l'œil nu,
- formation de dépôts au fond des solutions, à l'œil nu,
- coloration des solutions, à l'œil nu,
- évolution du pH des solutions, à l'aide d'un pH-mètre[□],
- évolution de la densité des solutions, à l'aide d'un densimètre en verre gradué de 1,00 à 1,20.

Les récipients ont été légèrement secoués avant chacune des mesures de pH afin d'homogénéiser l'acidité des solutions. Leur teneur en ions Ca^{2+} , qui aurait pu renseigner sur la quantité de calcite dissoute, n'a pu être mesurée pour plusieurs raisons. D'une part, l'électrode dont disposait le

laboratoire était défectueuse. D'autre part, les bandelettes colorimétriques¹⁶³ et titrettes¹⁶⁴ indicatrices d'ions Ca^{2+} ne fonctionnaient pas, probablement à cause du pH trop bas des solutions¹⁶³.



Fig. 30 : Immersion d'échantillons de matrice en solutions acides à pH 2. De gauche à droite : acide acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique. Photographie aussitôt après immersion. C.Bugnon©CRCC

Les temps d'immersion appliqués dans la pratique sont très divers. Pour augmenter les chances d'observer un effet, nous avons immergé les échantillons durant 24 heures. Ils ont ensuite été récupérés à l'aide d'une pince en acier inoxydable et transférés dans 400 mL d'eau déminéralisée¹⁶⁴. Les échantillons provenant d'une même solution acide ont été placés dans le même bain de rinçage¹⁶⁵.

A nouveau, les temps de rinçage diffèrent grandement selon les sources. Nous avons choisi de rincer les échantillons d'abord durant 2 heures afin d'ôter l'acide se trouvant à la surface de la roche, puis de renouveler l'eau de rinçage. Durant cette opération, les échantillons ont été déposés sur du papier absorbant. Plusieurs heures après le début du rinçage selon les horaires de travail (solutions à pH 1,5 : après 88,5 heures, solutions à pH 2 : après 72 heures, solutions à pH 3 : après 113 heures), les échantillons ont été sortis des récipients et déposés sur du papier absorbant.

Afin d'estimer le temps nécessaire au séchage de la roche à l'air libre, nous avons effectué, sur les échantillons préalablement immergés en solutions acides à pH 2 puis rincés, un suivi régulier de leur masse jusqu'à ce qu'elle ne baisse plus ; cela s'est produit après 60 heures. Suite à ce laps de temps et dans le but de caractériser l'effet des solutions sur les échantillons, ces derniers ont été pesés, photographiés, observés à la loupe binoculaire et analysés par DRX et spectroscopie Raman.

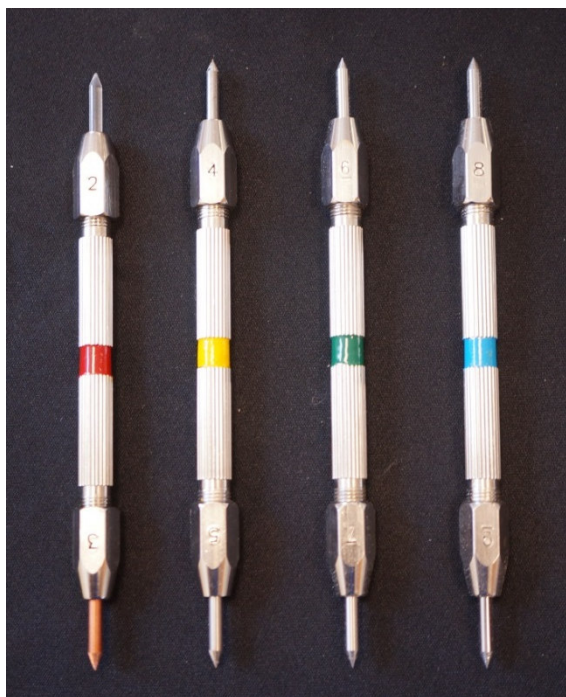
¹⁶³ Dans le but d'augmenter le pH des solutions et permettre la mesure de leur teneur en ions Ca^{2+} , nous avons tenté d'ajouter quelques gouttes de solution d'ammoniac¹⁶⁴ à 25 % dans 30 mL de solution d'acide tartrique à pH 1,5. Un précipité s'est alors formé, dont l'analyse Raman n'a pas permis l'identification. Nous avons estimé que les mesures d'ions Ca^{2+} étaient compromises.

¹⁶⁴ Et non 450 mL, pour une question de contenants disponibles.

¹⁶⁵ Par manque de temps, l'analyse des solutions de rinçage, qui aurait pu nous renseigner sur le type et la teneur des composés rincés, n'a pas pu être effectuée.

Pour déterminer si les traitements expérimentés aident effectivement au dégagement mécanique, un test de Mohs permettant de quantifier la dureté d'un substrat minéral a été réalisé. Rappelons que dans le cas d'un minéral, la dureté désigne la résistance de sa structure à l'altération, produite par dissociation des particules qui le composent. Moins la cohésion entre les grains constituant la roche est forte, plus celle-ci est dite tendre, même si les particules elles-mêmes sont dures.¹⁶⁶

Le test de Mohs consiste à comparer l'abrasion produite sur la roche par des matériaux de référence



correspondant à une échelle de dureté de 1 à 10 (jointe à l'annexe 23, p.205). Le matériau de comparaison le plus dur est le diamant (valeur 10), le moins dur est le talc (valeur 1).¹⁶⁷ La calcite correspond à la valeur 3.

Les tests ont été réalisés sous loupe binoculaire à l'aide d'un kit de Mohs[□] comprenant les matériaux de référence 2 à 9 (Fig. 31).

Ce test étant invasif, il n'a été réalisé que sur 1 des 2 ou 3 échantillons immergés dans chacune des solutions acides.

Fig. 31 : Matériaux de référence correspondant aux valeurs de dureté 2 à 9 du test de Mohs.
C.Bugnon©CRCC

Résultats

Les résultats de l'expérience sont détaillés dans le Tableau 6, p.60.

Observations visuelles pendant immersion

De manière générale, l'effervescence augmente avec les valeurs décroissantes de pH et dépend également de l'acide. Par exemple, la solution d'acide formique à pH 1,5 provoque une effervescence plus forte que celle d'acide sulfamique à même pH (Fig. 32)¹⁶⁸.

On constate qu'une importante couche de résidus s'est formée au fond de la solution d'acide formique à pH 1,5 (Fig. 32 A). Au vu de leur couleur et de l'état des échantillons après 24 heures d'immersion, il s'agit vraisemblablement de roche désagrégée.¹⁶⁹

¹⁶⁶ Foucault et Raoult, 1980, p.101. Référence pour l'ensemble du paragraphe. La réalisation d'un test de résistance à la compression a aussi été envisagée. Cependant, cela ne nous aurait pas renseignés sur la friabilité de la roche, qui nous préoccupe ici puisque l'on souhaite réduire la cohésion entre les grains la composent.

¹⁶⁷ Weast *et al.*, 1985, p.F-19.

¹⁶⁸ L'effervescence observée dans les solutions à pH 2 est illustrée à l'annexe 24, p.206.

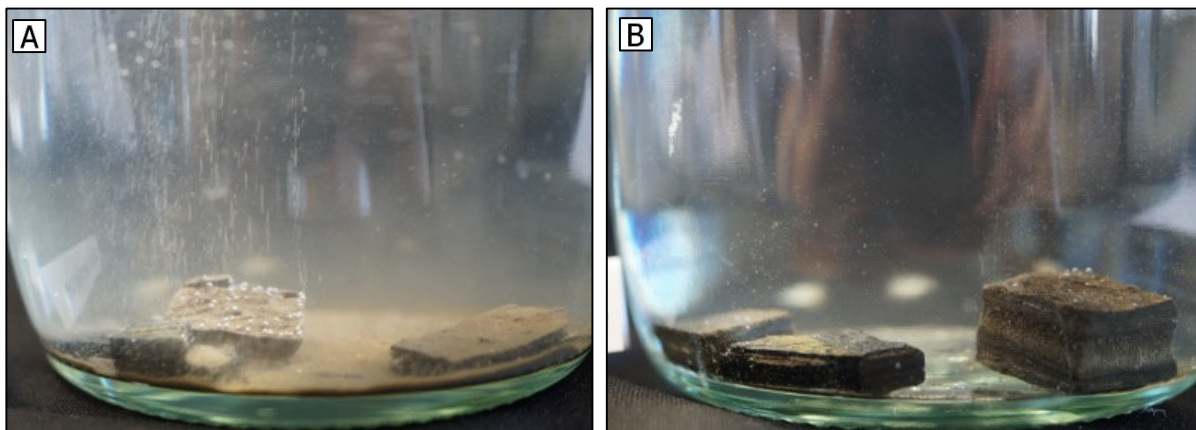


Fig. 32 : L'effervescence observée lors de l'immersion d'échantillons de roche dans la solution d'acide formique à pH 1,5 (**A**) est bien plus forte que dans la solution d'acide sulfamique à même pH (effervescence considérée comme faible) (**B**). Au fond de la solution d'acide formique (**B**), on remarque une épaisse couche de dépôts bruns. C.Bugnon©CRCC

Mesures de pH et de densité

Après 24 heures d'immersion, le pH des solutions acides a augmenté. Puisqu'il dépend de la teneur de la solution en ions hydronium, plus il augmente, plus la quantité d'ions ayant réagi est conséquente. De plus, comme le pH est une échelle logarithmique, l'augmentation d'un pH très bas correspond à une consommation d'ions bien plus importante que celle observée pour une augmentation semblable à pH plus élevé. Le Tableau 6 indique les variations de pH après 24 heures et la consommation en ions hydronium correspondante¹⁷⁰. Il montre que celle due aux solutions acides à pH 1,5 est bien plus conséquente qu'à pH 2, elle-même plus élevée qu'à pH 3.

Aucune variation significative de densité des solutions n'a été mesurée, probablement du fait que les concentrations salines n'étaient pas suffisamment importantes.

Test de Mohs

Un test préliminaire effectué sur un échantillon de matrice non traité a montré que la roche est rayée par les matériaux de référence de dureté 3 et 4 de l'échelle de Mohs (Fig. 33 A), mais pas par le gypse (dureté 2). Nous considérons donc que la solution acide a fragilisé l'échantillon s'il est rayé par le gypse. La fragilisation est jugée importante (indiquée par le signe ++ dans le Tableau 6) lorsque la rayure provoquée est profonde (Fig. 33 B), et moyenne si elle l'est moins (signe +) (Fig. 33 A).

Le gypse raye facilement tous les échantillons immergés en solutions acides à pH 1,5, qui sont d'ailleurs devenus si tendre que des fragments s'en détachent. Il en va de même pour les échantillons immergés en solutions d'acide acétique, formique et citrique à pH 2. Cependant, les solutions d'acide

¹⁶⁹ Suite à ces observations, l'analyse des résidus a été jugée superflue et n'a pas été réalisée.

¹⁷⁰ Ces valeurs ont été obtenues par rapport à la concentration initiale des solutions en ions hydronium, selon le pH mesuré (voir le tableau 4, p.48). $c(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{consommée}} = c(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{eq}} - c(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{après immersion}}$.

sulfamique et tartrique à pH 2 semblent avoir eu moins d'effet. Hormis celle d'acide acétique, les solutions acides à pH 3 ne semblent pas avoir fragilisé la roche.

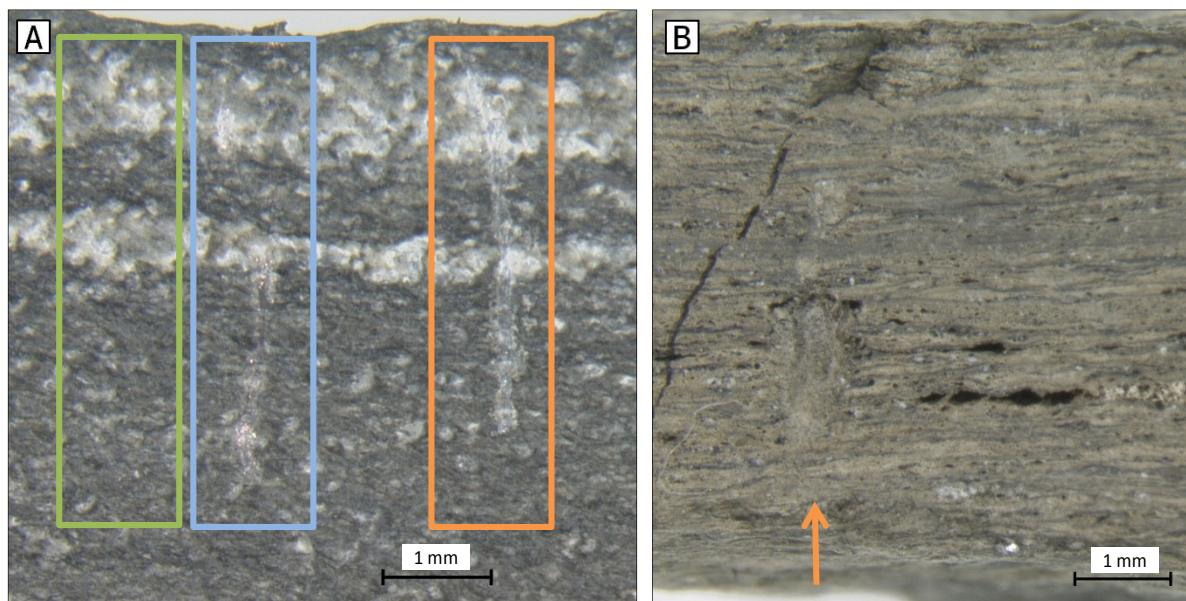


Fig. 33 : A) Bord scié d'un échantillon non traité sur lequel a été réalisé le test de Mohs. Le gypse (dureté 2) n'a pas rayé la roche (rectangle vert). En revanche, les matériaux de référence 3 (rectangle bleu) et 4 (rectangle orange) l'ont rayée. Grossissement 10X. **B)** La pointe de gypse a profondément rayé l'échantillon de roche immergé en solution d'acide acétique à pH 1,5 (flèche orange). Grossissement 10X. C.Bugnon©CRCC

Modifications observées sur les échantillons

Les échantillons ont été pesés afin d'estimer la quantité de matière perdue suite à l'action des acides. Les moyennes de variation de masse sont données dans le Tableau 6 et l'ensemble des valeurs est disponible à l'annexe 25, p.207. Une baisse de masse est constatée pour la plupart des échantillons ; nulle ou très faible à pH 3 (maximum 2 %), elle est assez importante à pH 2 et 1,5 (maximum 26 % en moyenne). Notons cependant que ces valeurs sont indicatives car la composition des échantillons est inhomogène.

On constate que les solutions à pH 1,5, plus encore que les solutions à pH 2, ont sensiblement modifié l'aspect de la roche ; des cavités relativement profondes se sont formées sur les échantillons à l'endroit des nodules calcaires, alors qu'un creusement moins important et plus régulier s'est produit en surface (Fig. 34 C). Les solutions à pH 3 ne revanche n'ont eu que peu ou pas d'effet sur la roche.

Ces modifications sont récapitulées dans le Tableau 6. Les cavités profondes y sont notés ++. Une modification bien visible mais moins importante y est indiquée par un +. Enfin, le signe 0 indique qu'aucune modification n'est visible, même en lumière rasante.

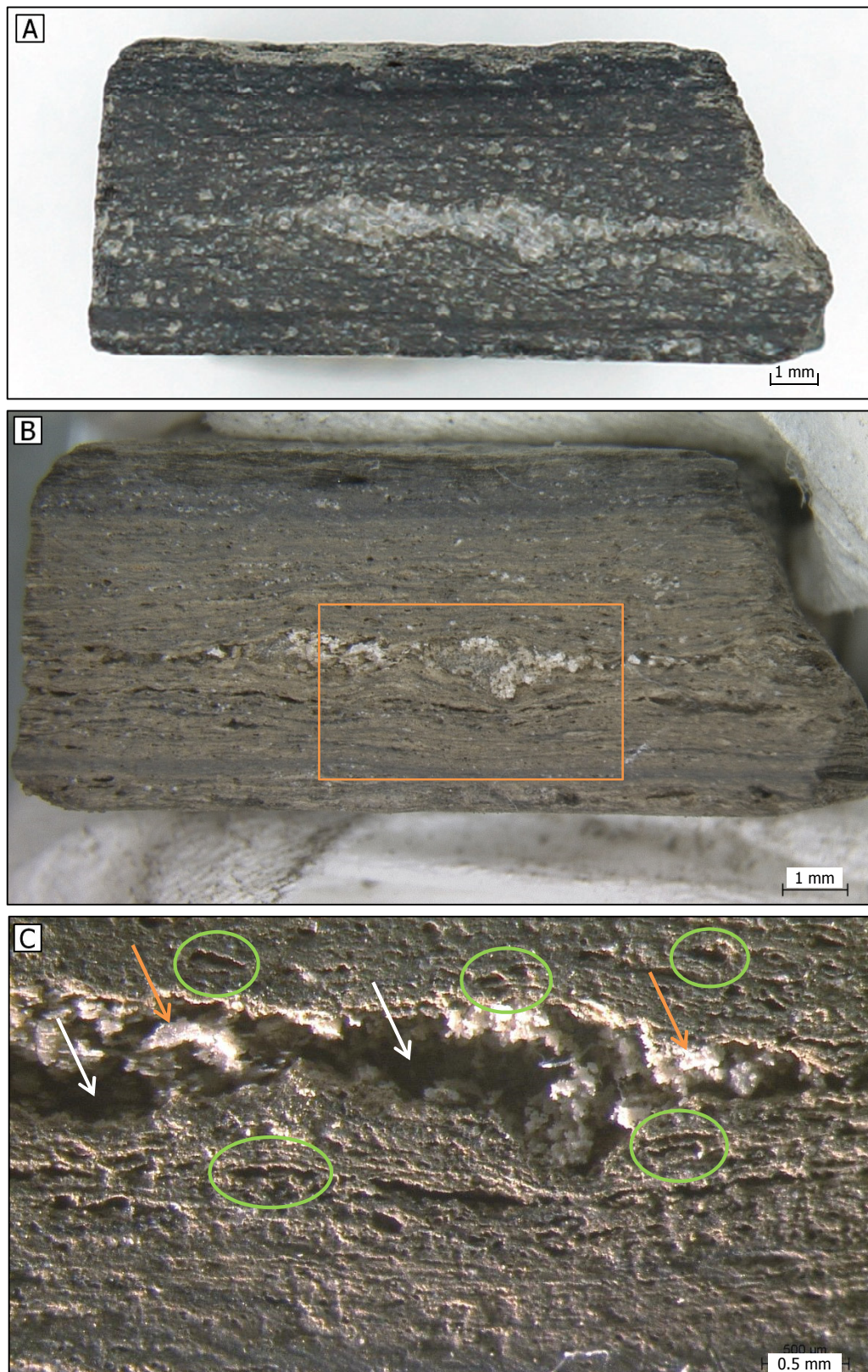


Fig. 34 : Echantillon de roche avant **(A)** et après immersion en solution d'acide sulfurique à pH 1,5 **(B)**. Grossissement 7.5 X. **(C)** Détail de la surface, éclairée en lumière rasante. Les cavités formées dans les nodules calcaires (exemples indiqués par les flèches blanches) sont plus profondes que le creusement de surface (exemples entourés en vert). Il reste des agrégats blancs (exemple indiqués par les flèches oranges). Grossissement 16X. C.Bugnon©CRCC

Acide	pH	Effervescence			Variation du pH de la solution après 24 heures (erreur ± 0.2)	c(H ₃ O ⁺) consommée après 24 heures (mol/L)	Variation moyenne de masse des échantillons (%)	Creusement régulier (zones gris-noir)	Formation de cavités (nodules calcaires)	Creusement causé par le gypse (test de Mohs)
		Après 10 minutes	Après 2 heures	Après 24 heures						
Acétique	1,5	Forte	Faible	Faible	+ 0,5	0,022 \pm 0,003	- 12	+	+	++
	2	Forte	Moyenne	Moyenne	+ 1,0	0,0090 \pm 0,0003	- 26	+	+	++
	3	Faible	Nulle	Nulle	+ 0,8	0,00084 \pm 0,00003	- 2	+	+	+
Formique	1,5	Forte	Forte	Moyenne	+ 0,4	0,019 \pm 0,003	Echantillons tombés en poussière	+	++	++
	2	Forte	Moyenne	Moyenne	+ 0,8	0,0084 \pm 0,0003	- 13	++	+	++
	3	Faible	Nulle	Nulle	+ 0,4	0,00060 \pm 0,0001	- 1	+	0	0
Sulfamrique	1,5	Faible	Faible	Faible	+ 0,1	0,0065 \pm 0,0065	- 7	++	+	++
	2	Nulle	Nulle	Nulle	+ 0,2	0,0037 \pm 0,001	- 1	+	0	+
	3	Nulle	Nulle	Nulle	+ 0,3	0,00050 \pm 0,0001	0	0	0	0
Tartrique	1,5	Moyenne	Faible	Faible	+ 0,1	0,0065 \pm 0,0065	- 4	++	+	++
	2	Faible	Nulle	Nulle	+ 0,2	0,0037 \pm 0,001	- 1	++	0	+
	3	Faible	Nulle	Nulle	+ 0,4	0,00060 \pm 0,00008	0	0	0	0
Citrique	1,5	Forte	Moyenne	Faible	+ 0,1	0,0065 \pm 0,0065	- 14	+	++	++
	2	Moyenne	Faible	Faible	+ 0,4	0,0060 \pm 0,0008	- 6	++	0	++
	3	Nulle	Nulle	Nulle	+ 0,7	0,00080 \pm 0,00004	- 1	+	0	0

Tableau 6 : Synthèse des observations relatives à l'expérience d'immersion d'échantillons de matrice en solutions acides. Creusement de la roche et formation de cavités dus aux acides : ++ = cavités et creusement profonds, + = altération évidente mais moins profonde, 0 = altération nulle. Fragilisation de la roche, évaluée par test de Mohs à l'aide du matériau de dureté 2 (gypse) : ++ = importante, + = moyenne, 0 = nulle.

Analyses de composition

Quinze fragments d'échantillons immergés dans chaque solution acide ont été analysés qualitativement par DRX¹⁷¹. Les résultats (annexe 27, p.211) montrent que leur composition n'a pas été sensiblement modifiée. En outre, la roche contient toujours une part importante de calcite¹⁷¹ qui, sur les échantillons très attaqués, se trouve probablement surtout dans les zones noires de la roche.

Sur certains échantillons, on constate la présence après traitement d'agrégats blanchâtres de forme variable (par exemple, Fig. 35 B). Pour déterminer leur composition et détecter la présence résiduelle de calcite en surface de la roche, des analyses Raman et MEB-SDE ont été réalisées (résultats récapitulés dans le Tableau 7 en p.62 et détaillés à l'annexe 27, p.211).

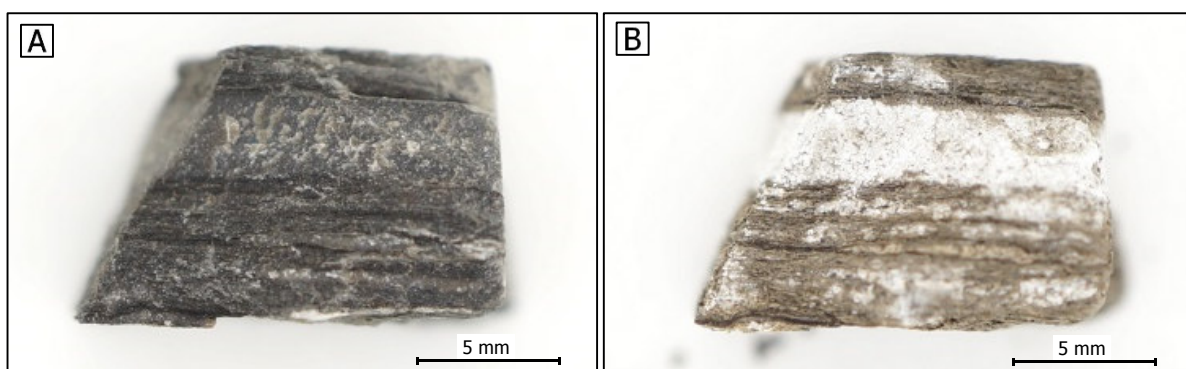


Fig. 35 : Echantillon de roche avant (A) et après (B) immersion en solution d'acide citrique à pH 2. Des agrégats blancs se sont formés en particulier à l'endroit des nodules calcaires. C.Bugnon©CRCC

Ces analyses montrent que les agrégats visibles sur les échantillons immergés en solutions d'acide acétique, formique, sulfamique et citrique à pH 1,5 sont constitués de baryte (beige) et de quartz (blanc), originellement présents et visiblement non attaqués par le traitement. La calcite semble avoir totalement disparu de la surface des échantillons immergés dans ces solutions, car l'analyse MEB-SDE n'y détecte plus l'élément calcium. Quant à ceux immergés en solution d'acide tartrique à pH 1,5, quoique très altérés, ils présentent encore des traces de calcium.

Les solutions à pH 2, moins efficaces, n'ont que partiellement dissout la calcite en surface. En outre, l'acide citrique a provoqué la formation d'agrégats blancs volumineux surtout à l'endroit des nodules calcaires (Fig. 35 B). Les analyses indiquent qu'il s'agit de citrate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$). Quant à elles, les solutions à pH 3 n'ont eu presque aucun effet sur la roche et aucun agrégat ne s'y est formé.

Après traitement, la présence de pyrite sous forme framboïdale et rubanée est observée sur certains échantillons. Ceci, ainsi que l'absence de sulfate de fer (la forme altérée de la pyrite étant la rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$))¹⁷², semble indiquer que la pyrite n'a pas été drastiquement altérée par le traitement.

¹⁷¹ Seul le diffractogramme de l'échantillon immergé en solution d'acide formique à pH 1,5, très altéré par le traitement, montre des pics de diffraction de la calcite très inférieurs à ceux de la roche initiale.

¹⁷² Anthony *et al.*, 2003, fiche « Rozenite » (pas de pagination).

Acide	pH	Analyse des agrégats					Détection de calcium à la surface de l'échantillon	
		Apparence	Composés détectés par microscopie Raman	Eléments principaux détectés par cartographie/pointés MEB-SDE	Composition supposée	Par cartographie MEB-SDE	Par microscopie Raman	
Acétique	1,5	Beige	Baryte	Ba, S	Baryte	Non	Non	
		Blanc	Pas de composés blancs analysés	Si, O	Quartz			
Formique	1,5	Blanc	Quartz	Pas d'analyse effectuée	Quartz	Pas d'analyse effectuée	Non	
	3	Beige à jaune	Calcite, baryte	Ba, S aux mêmes endroits. Ca, C, O dans les zones ne comprenant pas de Ba et S.	Calcite et baryte	Oui	Oui	
Sulfamique	1,5	Beige	Baryte	Ba, S	Baryte	Non	Non	
Tartrique	1,5	Beige à jauné	Calcite, baryte	Ca, O	Principalement calcite	Oui	Oui	
Citrique	1,5	Beige	Baryte	Pas d'analyse effectuée	Baryte	Pas d'analyse effectuée	Non	
	2	Blanc	Citrate de calcium	Ca, C, O	Citrate de calcium et calcite	Oui	Oui	

Tableau 7 : Synthèse des résultats des analyses réalisées sur les échantillons de roche après leur immersion en solutions acides.

Conclusion

Les mesures effectuées dans les solutions acides au cours du traitement et l'altération des échantillons observée suite à leur immersion montrent une tendance générale : lorsqu'une effervescence importante s'est produite, la consommation d'ions hydronium est élevée, la perte de masse et le creusement de l'échantillon sont conséquents et sa fragilisation est significative¹⁷³. De fait, toutes les solutions à pH 1,5 sont efficaces. Les acides formiques et acétiques sont les plus opérants, suivis de l'acide citrique, puis de l'acide tartrique, et enfin de l'acide sulfamique. L'acide acétique fait figure d'exception car, si l'on se base sur l'effervescence produite durant l'immersion et la perte de masse subie par les échantillons, la solution à pH 2 semble plus efficace qu'à pH 1,5.

A pH 2, les solutions d'acide acétique, formique, sulfamique et tartrique altèrent la roche de façon suffisante pour la fragiliser. L'acide citrique provoque la formation de citrate de calcium en particulier à l'endroit des nodules calcaires. Ceci rejoint les résultats de l'expérience d'immersion de calcite pure en solutions acides, durant laquelle la calcite s'est transformée en citrate de calcium par réaction avec la solution d'acide citrique à pH 2, mais pas avec la solution à pH 1,5. C'est exactement ce qui est observé sur les échantillons traités.

Contrairement à la solution d'acide acétique à pH 3, les autres solutions à même pH ne fragilisent pas la roche.

Au vu de ces résultats, les tests seront poursuivis avec les solutions d'acide acétique, formique et sulfamique à pH 1,5 et 2, et d'acide acétique à pH 3. Les autres solutions à pH 3 ont été écartées en raison de leur inefficacité sur la roche. De plus, les solutions d'acide tartrique et citrique ne seront pas testées plus avant, car elles peuvent provoquer la formation de tartrate et citrate de calcium. Or, ceci ne remplit pas l'objectif du traitement, qui consiste à fragiliser la roche et non à la transformer.

3) 5. Comportement d'écailles fossiles immergées en solutions acides

Méthodologie

Un traitement qui fragilise la matrice mais altère le fossile au-delà des limites préalablement fixées ne peut être employé. Pour caractériser les altérations éventuellement causées par les solutions d'acide formique et sulfamique à pH 1,5 et 2 et acétique à pH 1,5, 2 et 3, nous avons testé leurs effets sur 28 écailles issues du site d'Angeac-Charente (soit 4 écailles par solution, désignées par des lettres). Seuls des échantillons comprenant une face externe brillante et une face interne matte ont été employés, afin d'observer le comportement de ces différentes surfaces.

¹⁷³ Les solutions d'acide acétique font ici figure d'exception, puisque les solutions à pH 2 provoquent une effervescence et une perte de masse plus importantes qu'à pH 1,5. Cependant, les variations de pH montrent que la solution à pH 1,5 est plus efficace qu'à pH 2.

Les écailles ont été photographiées sous loupe binoculaire[□], puis sectionnées pour obtenir au moins 2 fragments, l'un devant servir de témoin et l'autre devant être immergé en solution acide. Pour ce faire, une pression a été appliquée sur une fissure préexistante à l'aide d'un scalpel (Fig. 36). Le fragment à immerger a été choisi en fonction de l'absence de fissures pouvant le prédisposer à une fracturation. Les échantillons ont été à nouveau photographiés.

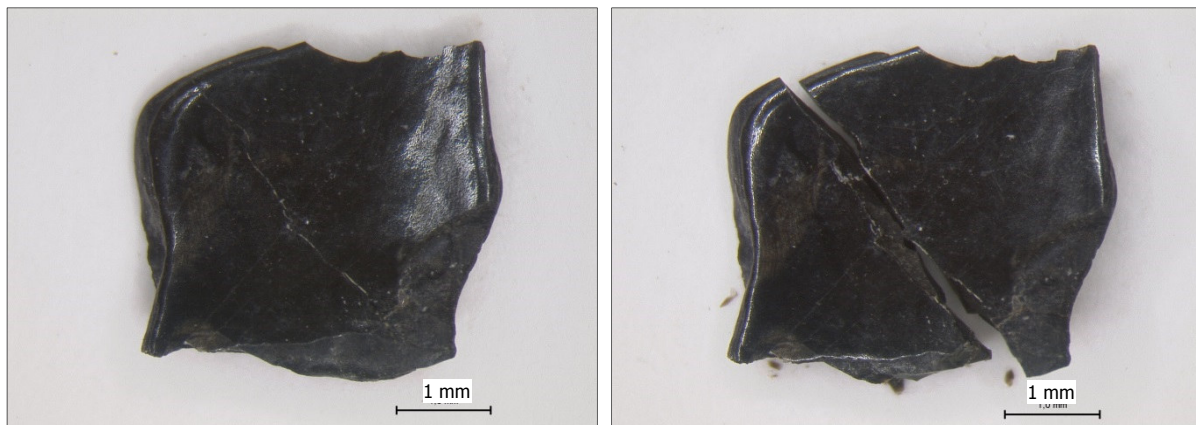


Fig. 36 : Ecaille F, avant et après sectionnement. Grossissement 16X. C.Bugnon©CRCC

Des piluliers refermables en verre ont été remplis de 7 mL de solutions acides, volume jugé suffisant étant donné la taille des écailles. Pour permettre la comparaison avec les expériences d'immersion des échantillons de roche, elles ont aussi été immergées pendant 24 heures (Fig. 37).

Certains échantillons, très fragilisés par les solutions acides, ont été récupérés au travers d'un papier filtre[□] (Fig. 38) sur lequel ils ont été rincés à l'aide d'une pissette d'eau déminéralisée durant environ 1 minute. Cette méthode de rinçage a été préférée à une immersion pour ne pas risquer de perdre ou briser les écailles lors du transfert dans le bain de rinçage. Après 4 heures de séchage à l'air libre, les échantillons ont été observés sous loupe binoculaire[□].

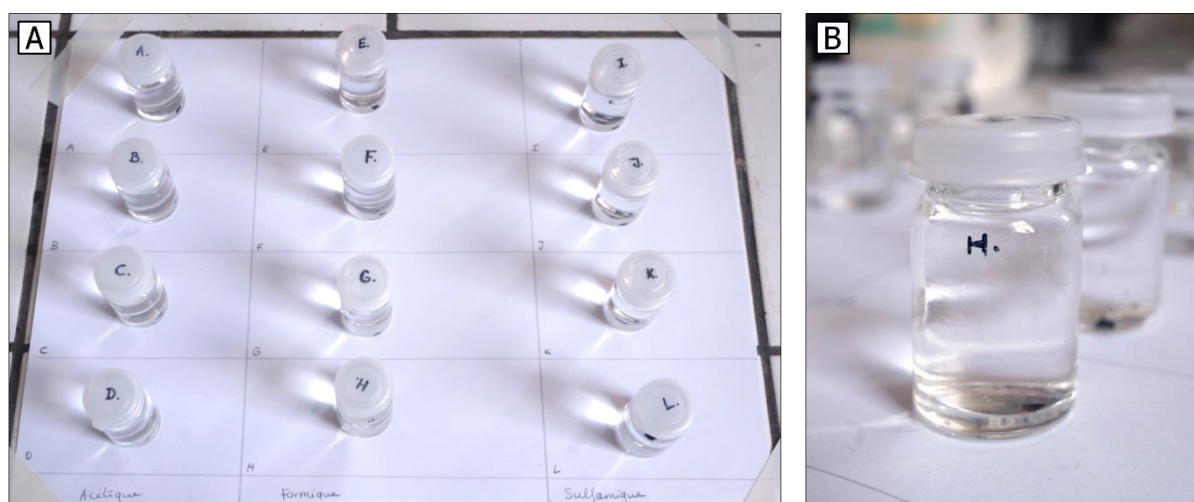


Fig. 37 : Immersion des échantillons d'écailles en solutions acides à pH 1,5. **A)** Vue générale. **B)** Ecaille H immergée en solution d'acide formique. C.Bugnon©CRCC

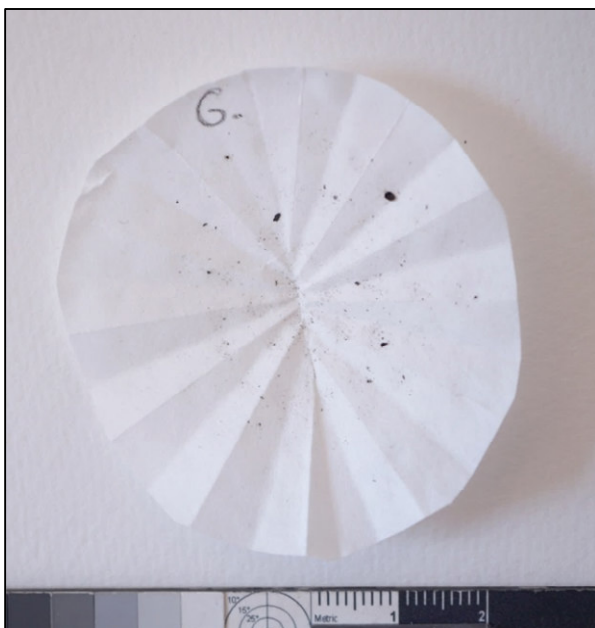


Fig. 38 : Après 24 heures d'immersion, les écailles ont été récupérées par filtration des solutions.
C.Bugnon©CRCC

Résultats

L'effervescence produite durant l'immersion ainsi que l'altération des échantillons suite au traitement sont synthétisés dans le Tableau 8 en p.69.

A pH 1,5, une effervescence relativement forte a été observée durant environ 10 minutes après



immersion des écailles en solution d'acide acétique, et une effervescence moyenne s'est produite dans la solution d'acide formique. Après 21 heures d'immersion, les solutions d'acide acétique et formique ont provoqué la fragmentation de la plupart des écailles. Lors de leur filtration, même celles qui ne semblaient pas fragilisées se sont fragmentées (par exemple, Fig. 39).

Fig. 39 : Filtre ayant servi à la récupération de l'écaille G, immergée en solution d'acide formique à pH 1,5. L'écaille s'est fragmentée. C.Bugnon©CRCC

L'attaque acide à pH 1,5 a provoqué des craquelures (Fig. 40 D) et l'altération de la surface matte interne (Fig. 40 C) de tous les échantillons. La solution d'acide acétique à pH 1,5 a causé le bleuissement et la desquamation de la couche noire brillante présente sur la face externe des écailles (Fig. 41). Cette altération est spécifiquement localisée sur cette couche (Fig. 41 B), vraisemblablement en raison de sa composition ou de sa structure, différente des zones mates.

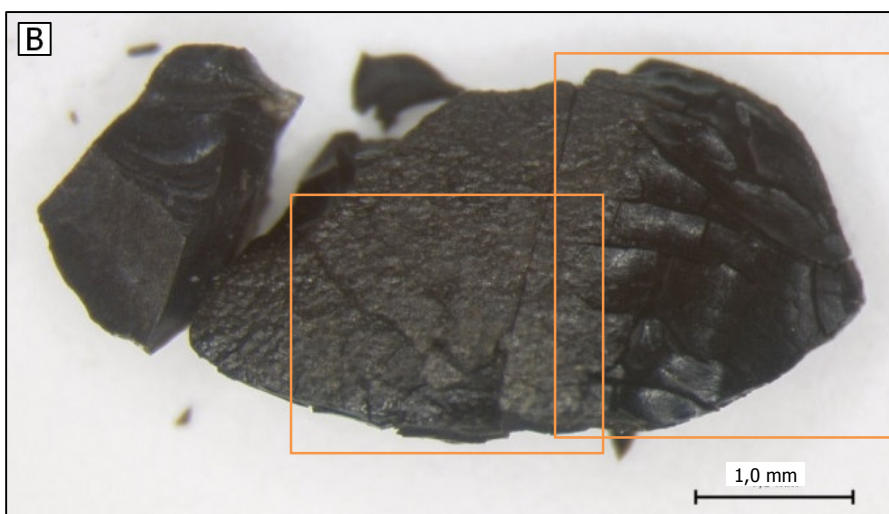
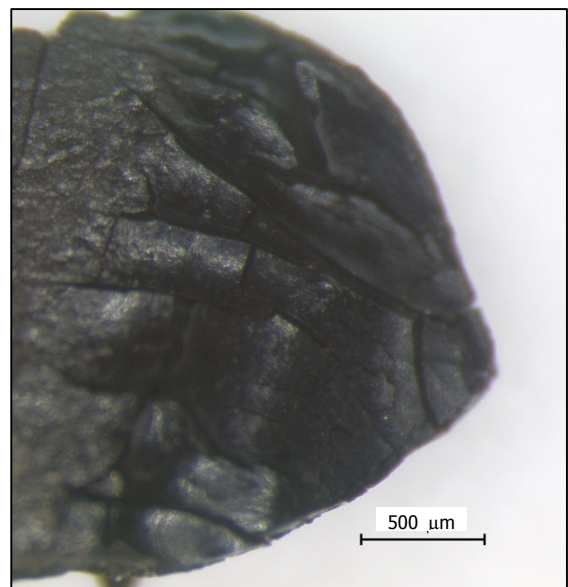
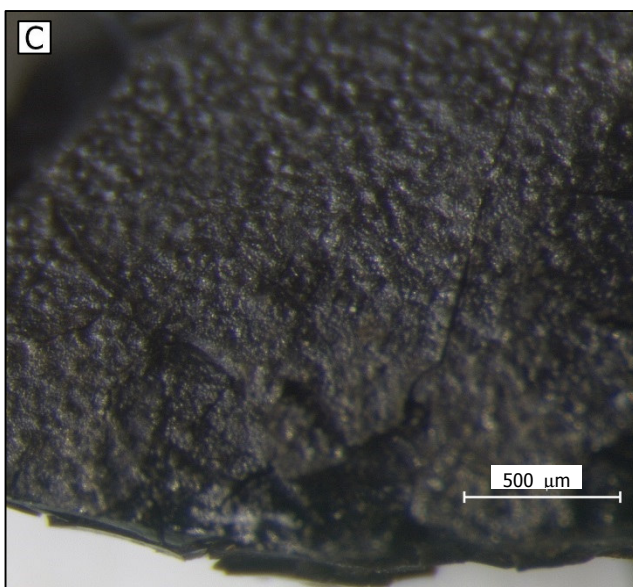


Fig. 40 : Face interne de l'écaille A avant (A) et après (B) immersion en solution d'acide acétique à pH 1,5. Le fragment de gauche sur l'image B est le fragment témoin non traité. La surface interne de l'écaille, originellement matte mais relativement lisse, s'est altérée (C) et craquelée (D).
C.Bugnon©CRCC



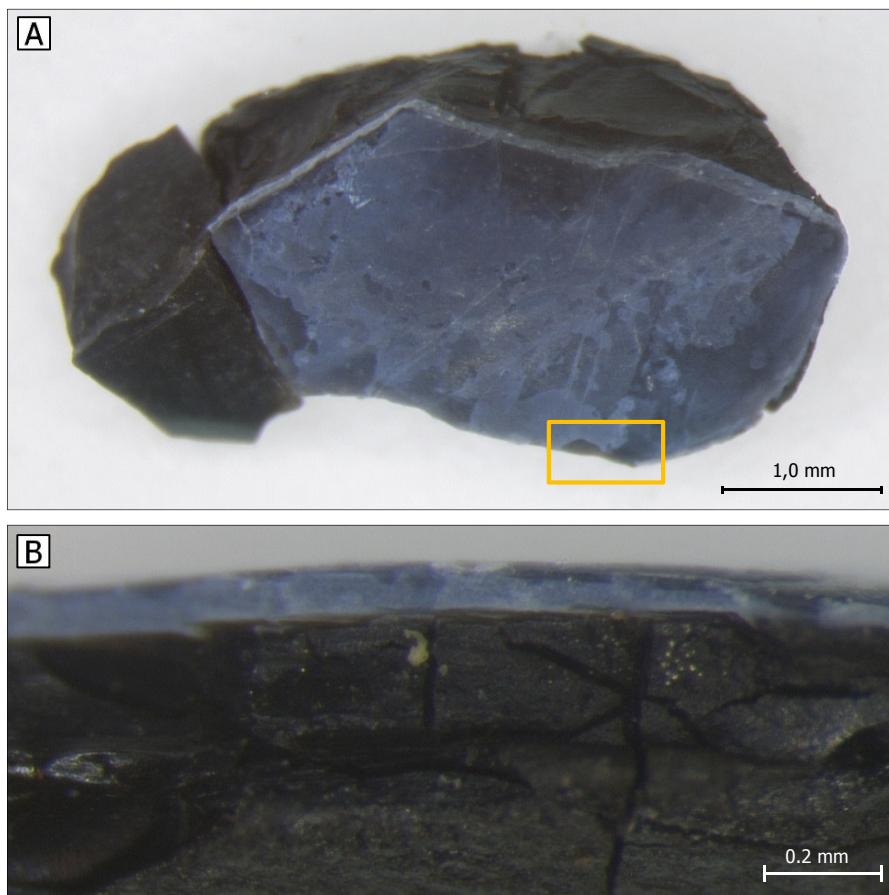


Fig. 41 : Ecaille A après immersion en solution d'acide acétique à pH 1,5.

A) La couche originellement noire et brillante présente sur la face externe de l'écaille, est devenue bleu clair. Le fragment à gauche de l'image est le fragment témoin non immergé. Grossissement 16X. Le rectangle orange indique l'emplacement de la Fig. B.

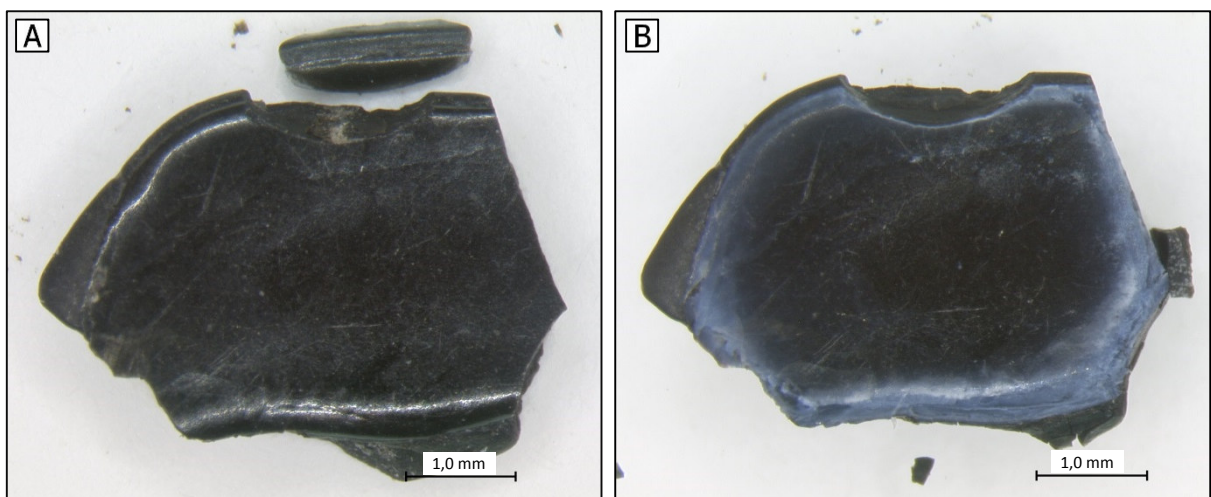
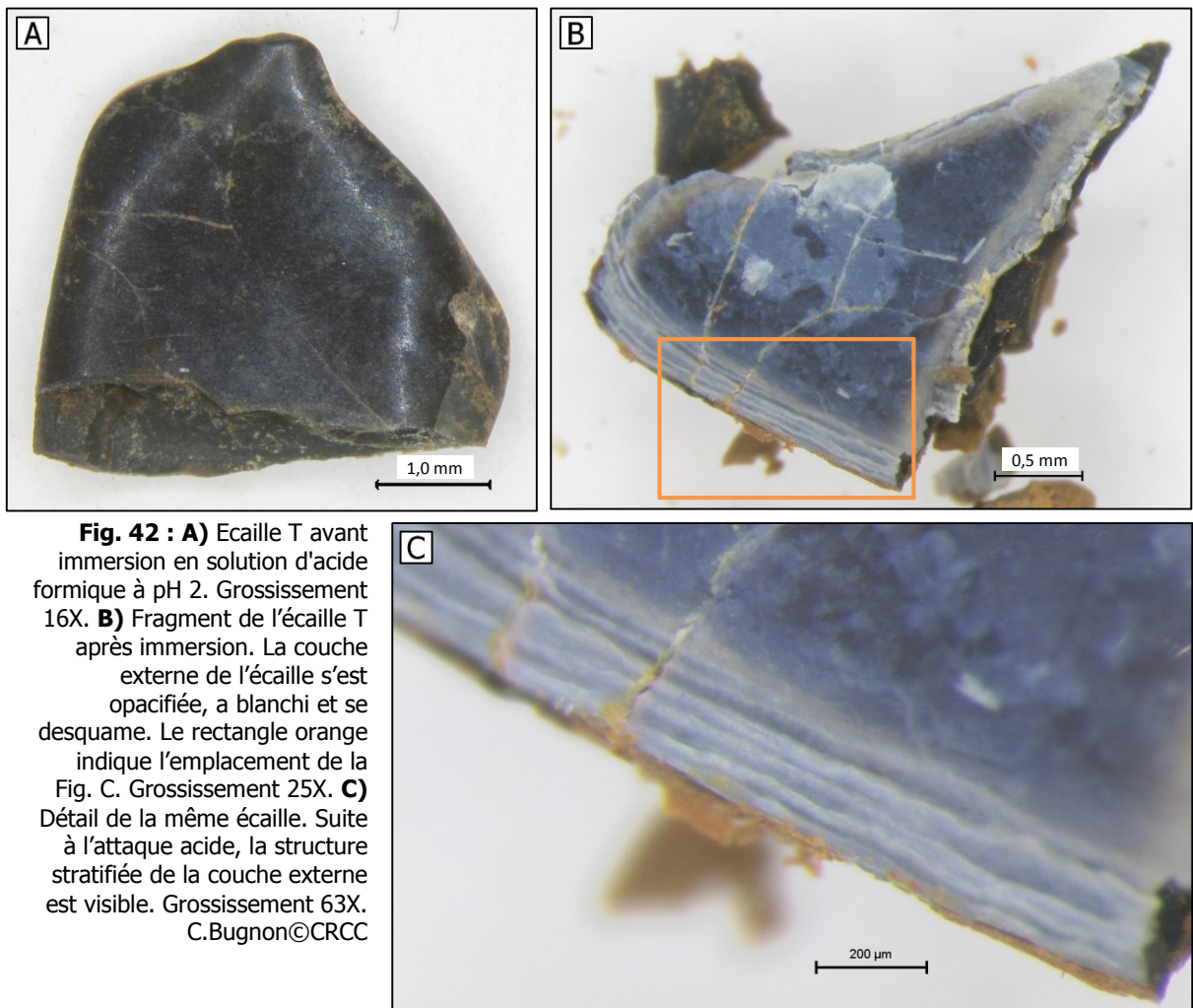
B) Détail du bord de l'écaille, où l'on voit que le bleuissement se restreint à la couche externe. Grossissement 50X.

C.Bugnon©CRCC

A pH 2, une effervescence moyenne a été observée dans 2 des 4 flacons de solution d'acide acétique durant environ 10 minutes après immersion, alors qu'une effervescence faible s'est produite dans 1 des 4 flacons de solution d'acide formique. L'attaque acide a également conduit à la fragmentation et au craquellement de tous les échantillons.

A nouveau, la solution d'acide acétique à pH 2 a provoqué le bleuissement et la desquamation de la couche externe brillante. Ceci s'est aussi produit sur les échantillons immergés en solution d'acide formique, rendant visible sa structure stratifiée (Fig. 42). Le bleuissement causé par la solution d'acide sulfamique, localisé sur les bords de cette couche (Fig. 43), indique que l'attaque acide se produit vraisemblablement par infiltration des solutions depuis les côtés vers le centre. Rappelons que cette altération n'était pas visible sur les échantillons immergés en solution d'acide formique et sulfamique à pH 1,5 ; l'attaque acide plus importante a visiblement totalement détruit cette couche.

Aucune effervescence n'a été observée dans les solutions d'acide acétique à pH 3 et un seul échantillon s'est fragmenté. Les zones mates des écailles ne présentent aucune altération, alors que la couche brillante a bleui et se desquame.



Acide	pH	Effervescence			Altérations		
		Après 10 minutes	Après 2 heures	Après 24 heures	Fragmentation	Altération de la face interne	Altération de la face externe
Acétique	1,5	++	0	0	Tous les échantillons	Altération de surface et craquelure	Desquamation, bleuissement, opacification
	2	++	0	0	Tous les échantillons	Craquelure	Desquamation, bleuissement, opacification
	3	0	0	0	1 échantillon	Aucune	Desquamation, bleuissement, opacification
Formique	1,5	+	0	0	Tous les échantillons	Altération de surface et craquelure	La couche externe n'est plus visible
	2	+	0	0	Tous les échantillons	Craquelure	Desquamation, bleuissement, opacification
Sulfamique	1,5	0	0	0	Tous les échantillons	Altération de surface et craquelure	La couche externe n'est plus visible
	2	0	0	0	Tous les échantillons	Craquelure	Opacification et bleuissement localisés

Tableau 8 : Effervescence et altérations observées sous loupe binoculaire suite à l'immersion d'échantillons d'écaillés en solutions acides. Effervescence : 0 = nulle, + = faible, ++ = moyenne, +++ = forte.

Conclusion

Nous constatons que toutes les solutions acides testées altèrent les écailles lors d'une immersion de 24 heures. Les solutions à pH 1,5 et 2 provoquent la fragmentation de la plupart des échantillons, le craquellement de chacun d'entre eux et l'altération de leur face interne. La solution d'acide acétique à pH 3 conduit au bleuissement de la couche externe brillante, mais ne cause ni craquellement ni fracturation. L'effet des solutions sur les fossiles est donc directement lié au pH des solutions.

Ces tests montrent également que l'effervescence n'indique pas forcément si une réaction de dissolution se produit. Par exemple, aucune effervescence n'a été observée dans la solution d'acide sulfamique à pH 1,5 alors que les écailles ont été très fragilisées.

L'apparition de ces altérations signifie donc que le risque encouru par les fossiles lors d'un traitement à l'acide n'est pas négligeable, cela même s'ils sont pris dans une matrice calcaire. En effet, le spécimen peut être partiellement mis au jour durant le traitement sans que cela soit immédiatement remarqué. De plus, il se peut que la solution acide atteigne la surface du fossile avant qu'il ne soit mis au jour : bien que nous n'ayons pas évalué la profondeur de pénétration des solutions dans la matrice, il est vraisemblable qu'elle ne soit pas négligeable.

3) 6. Evaluation de l'efficacité du Paraloid® B72 comme protection contre l'attaque acide

Méthodologie

L'expérience précédente montre que les solutions acides sont potentiellement dommageables pour les fossiles. Pour minimiser les risques d'altération, les zones du spécimen mises au jour avant ou durant traitement peuvent être protégées, de même que les parties de la matrice que l'on souhaite préserver. Dans ce but, nous avons testé l'efficacité d'un revêtement de protection en résine Paraloid® B72¹⁷⁴, largement utilisé à cet effet en pratique¹⁷⁴.

La résine a été dissoute dans de l'acétate d'éthyle pur¹⁷⁵ (C₄H₈O₂), dont l'évaporation relativement lente réduit la formation de bulles dans le revêtement et minimise la perforation que cela pourrait causer. Une solution à 20 % m/m de Paraloid® B72 a été préparée afin d'obtenir une solution assez liquide pour enrober les échantillons, mais suffisamment visqueuse pour napper leur surface.

L'expérience a été menée sur 21 échantillons de matrice de l'horizon Sceltrich, dont la surface a été brossée à l'aide d'un pinceau mi-dur et nettoyée par air comprimé afin d'en retirer les poussières et petits fragments qui risqueraient de se détacher, faussant ainsi les résultats.

¹⁷⁴ Fiche technique et fiche de données de sécurité jointes aux annexes 17, p.186 et 18, p.188.

¹⁷⁵ Fiche toxicologique jointe à l'annexe 28, p.230.

Maintenus par une pince en acier inoxydable, les échantillons ont été trempés dans la résine, légèrement égouttés, puis déposés sur un film polyester[□]. L'application a été réitérée après 4 heures de séchage. La couche ainsi formée n'était pas homogène, mais vraisemblablement continue. Nous estimons son épaisseur entre 0,2 à 0,7 mm, maxima aux endroits où la résine s'est agglomérée lors du séchage. 24 heures après la seconde application de résine, les échantillons ont été pesés puis immergés dans 450 mL de chacune des solutions acides, dans des récipients en verre refermables. L'effervescence ainsi que le pH final des solutions ont été observés.

Après 24 heures d'immersion, les échantillons ont été sortis des bains à l'aide d'une pince en acier inoxydable et transférés dans 400 mL d'eau déminéralisée. Ceux provenant d'une même solution acide ont été rincés dans un même bain d'eau déminéralisée qui, après 2 heures, a été renouvelé. Soixante-deux heures après, les échantillons ont été déposés sur du papier absorbant. Suite à 72 heures de séchage à l'air libre, ils ont été pesés, photographiés et observés à l'œil nu.

Résultats

Les résultats de cette expérience sont synthétisés dans le Tableau 9 en p.74.

L'effervescence observée dans les solutions d'acide acétique à pH 2 et formique à pH 1,5 et 2 a commencé quelques minutes après le début de l'immersion. Dans celle d'acide acétique à pH 1,5, elle ne s'est amorcée que 30 minutes après. Ceci suggère que la couche de protection retarde plus ou moins l'attaque de la matrice par les acides, sans la stopper. Aucune effervescence n'a été observée dans les solutions d'acide sulfamique à pH 1,5 et 2 et acétique à pH 3.

La marge de mesure du pH des solutions étant de $\pm 0,2^{176}$, nous avons considéré que l'acidité des solutions a effectivement augmenté lorsque la variation observée est supérieure à 0,2. Ceci est le cas des solutions d'acide acétique à tous pH et formique à pH 2, ce qui tend à indiquer qu'elles ont provoqué une dissolution significative de la calcite.

Les solutions d'acide acétique et formique à pH 1,5 et 2 ont causé la micro-perforation de la résine (perforation jugée faible, diamètre inférieur à 0,1 mm) ou, en particulier sur les nodules calcaires, une perforation plus importante (jugée moyenne, par exemple Fig. 47 B).

Les échantillons immergés en solutions d'acide acétique à pH 3 et sulfamique à pH 1,5 et 2 présentent un aspect identique avant (Fig. 44 B) et après immersion. Nous considérons donc que la résine n'a subi ni altération visuelle ni perforation. Ceci rejoint les observations liées à l'effervescence.

Concernant l'aspect visuel du revêtement, l'acide acétique à pH 1,5 a causé l'altération la plus forte, car la résine est totalement opacifiée et blanchie (Fig. 45). L'effet des solutions d'acide acétique à

¹⁷⁶ L'erreur de mesure étant de $\pm 0,1$ et 2 mesures ayant été effectuées (lors de la préparation des solutions et suite à l'immersion des échantillons), l'erreur de mesure se monte donc à $\pm 0,2$.

pH 2 et d'acide formique à pH 1,5 et 2 est moins conséquent ; la résine s'est opacifiée, mais le blanchiment provoqué est moindre (Fig. 46-48). Nous supposons que ces altérations sont dues à la modification structurale de la résine. Il est peu probable qu'il s'agisse d'une incompatibilité avec l'eau des solutions puisque tous les échantillons ne sont pas atteints.

Des bulles se sont formées sous la couche de protection suite à l'immersion des échantillons en solutions d'acide formique à pH 1,5 (Fig. 46 A) et acétique à pH 2 (Fig. 47 A). Ceci, ainsi que la perforation observée en particulier sur les nodules calcaires, laissent supposer que ces solutions rendent la résine poreuse, la traversent puis réagissent avec la matrice et surtout avec les nodules. L'effervescence produite pourrait alors causer la formation de bulles, puis la perforation de la résine.

La variation de masse subie par les échantillons, en comparaison avec celle observée sur les échantillons non protégés (Tableau 6, p.60), indique si la résine a effectivement protégé la roche. Aucune variation ne s'est produite sur les échantillons immergés en solutions d'acide acétique à pH 3 et sulfamique à pH 1,5 et 2, alors que cela a été le cas sur les échantillons non protégés. La résine Paraloid® B72, dans les conditions testées ici, semble donc résistante à ces solutions.

Ce revêtement, bien qu'il soit altéré par les solutions d'acide acétique et formique à pH 1,5 et 2, semble avoir retardé leurs effets sur la roche ; la perte de masse observée est moindre comparée à celle subie par les échantillons non protégés. De plus, ces derniers n'ont été attaqués que de façon réduite alors que la roche non protégée l'a été fortement.

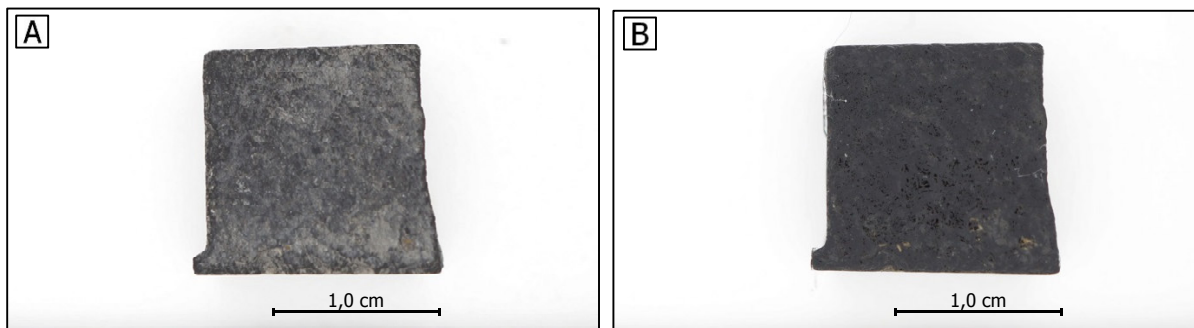


Fig. 44 : Echantillon de roche 19 avant (A) et après application de 2 couches de résine Paraloid® B72 (B). C.Bugnon©CRCC

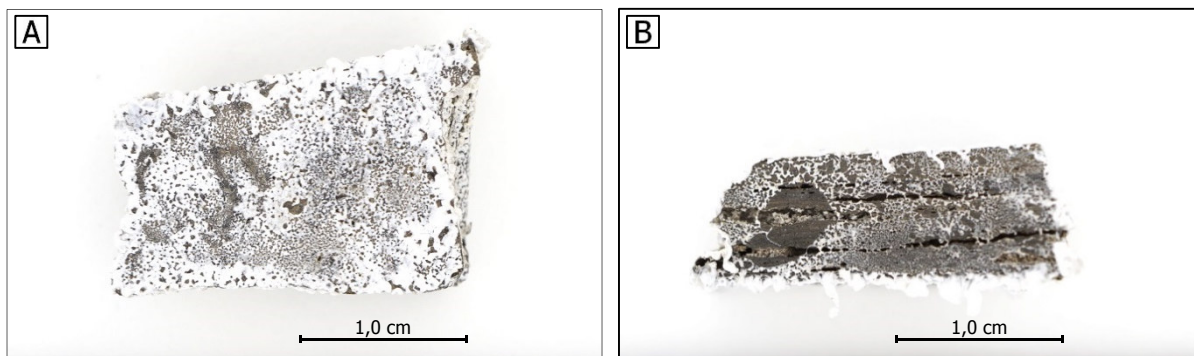


Fig. 45 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide acétique à pH 1,5. A) Vue frontale. B) Vue latérale. La couche de protection s'est perforée, s'est opacifiée et a blanchi. C.Bugnon©CRCC

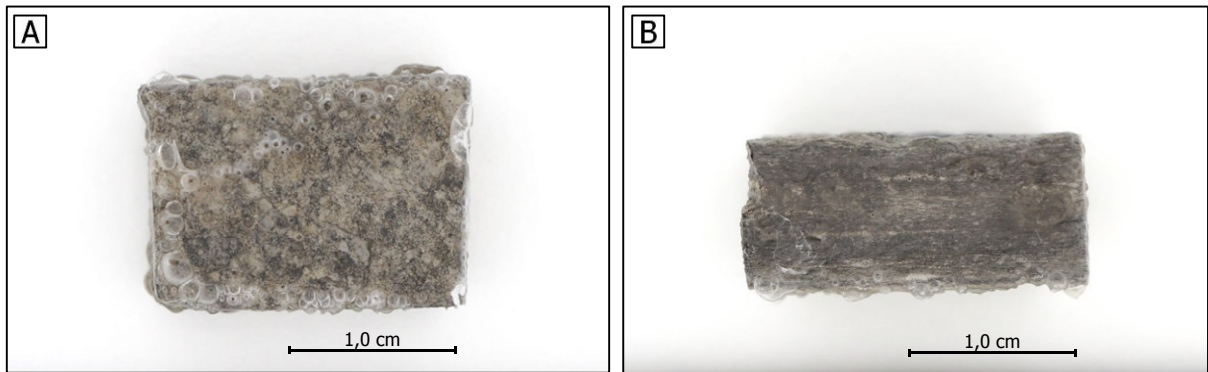


Fig. 46 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide formique à pH 1,5. La couche de protection a légèrement blanchi et s'est micro-perforée. Des bulles se sont également formées. **A)** Vue frontale. **B)** Vue latérale. C.Bugnon©CRCC

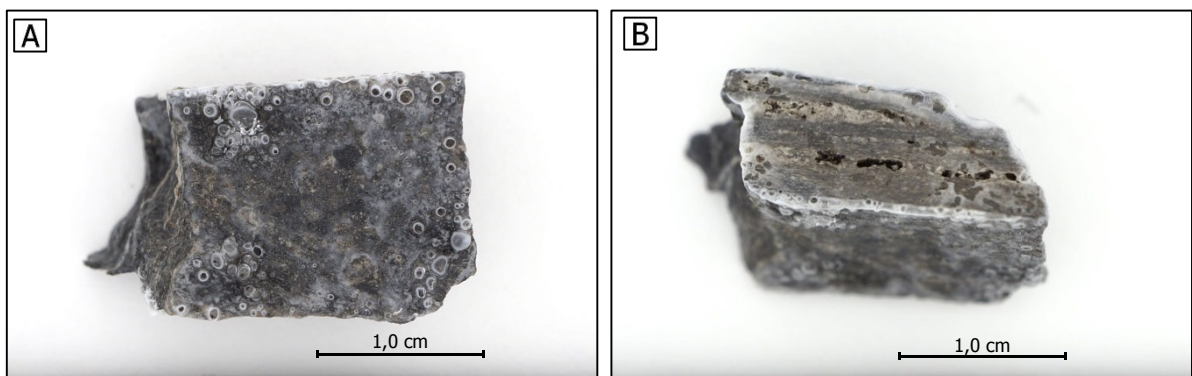


Fig. 47 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide acétique à pH 2. La couche de protection a légèrement blanchi et s'est perforée, en particulier à l'endroit des nodules calcaires. Des bulles se sont également formées. **A)** Vue frontale. **B)** Vue latérale. C.Bugnon©CRCC

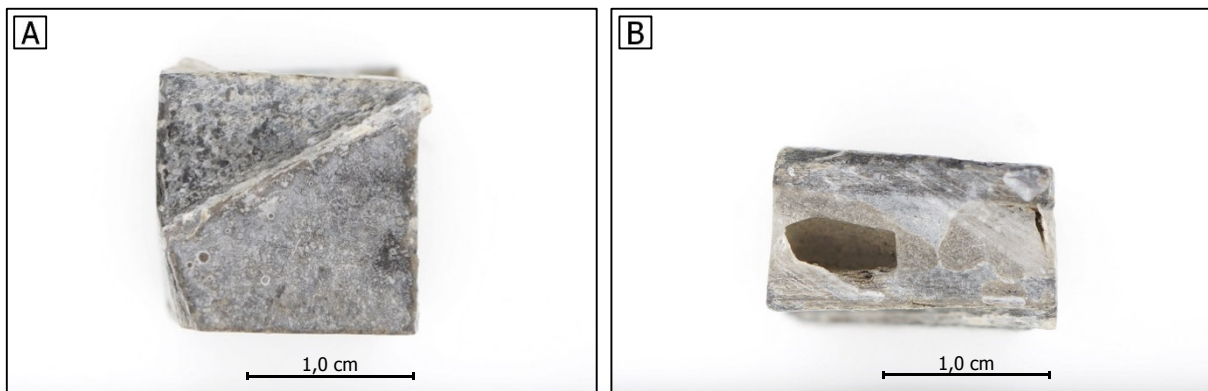


Fig. 48 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide formique à pH 2. La couche de protection a légèrement blanchi et s'est perforée, en particulier à l'endroit des zones calcaires. **A)** Vue frontale. **B)** Vue latérale. C.Bugnon©CRCC

Acide	pH	Effervescence			Variation du pH de la solution après 24 heures (erreur $\pm 0,2$)	Altération de la couche de protection		Variation de masse moyenne des échantillons (%)	Variation de masse moyenne des échantillons non protégés (expérience 3.4., p.60)
		Après 10 minutes	Après 2 heures	Après 24 heures		Altérations visuelles	Perforation		
Acétique	1,5	0	+	+	+ 0,6	Opacification, blanchiment important	Moyenne	- 10	- 12
	2	+	+	+	+ 0,3	Opacification, blanchiment léger, formation de bulles	Moyenne	- 5	- 26
	3	0	0	0	+ 0,2	Aucune	Aucune	0	- 2
Formique	1,5	++	++	++	+ 0,1	Opacification, blanchiment léger, formation de bulles	Faible	- 13	Echantillons tombés en poussière
	2	+	+	+	+ 0,3	Opacification, blanchiment léger	Moyenne	- 3	- 13
Sulfamique	1,5	0	0	0	+ 0,0	Aucune	Aucune	0	- 7
	2	0	0	0	+ 0,2	Aucune	Aucune	0	- 1

Tableau 9 : Synthèse des observations relatives à l'immersion en solutions acides d'échantillons de roche protégés par application de résine Paraloid® B72.
 Effervescence : 0 = nulle, + = faible, ++ = moyenne, +++ = forte.

Conclusion

Il semble qu'un revêtement en Paraloid® B72 est résistant aux solutions d'acide acétique à pH 3 et sulfamique à pH 1,5 et 2, et protège efficacement la matrice contre leurs effets lors d'une immersion durant 24 heures. En revanche, cette résine est altérée par les solutions d'acide acétique et formique à pH 1,5 et 2, qui provoquent son opacification, son blanchiment et sa perforation. Toutefois, la perte de masse observée sur les échantillons protégés est moindre comparée à celle constatée sur les échantillons de roche non protégés. Cela indique que ce revêtement, même s'il est altéré par les solutions d'acides acétique et formique à pH 1,5 et 2, retarde leurs effets sur la roche.

Ainsi, selon les besoins un revêtement en résine Paraloid® B72 pourrait effectivement être utilisé comme protection contre l'attaque acide, car dans certaines conditions il semble pouvoir l'entraver ou la retarder.

3) 7. Synthèse

Dans le cadre de ce travail, les effets des acides acétiques, formique, sulfamique, citrique et tartrique à pH 1,5, 2 et 3 ont été évalués en vue du dégagement des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich, ainsi que pour obtenir des informations générales sur ce type de traitements. La synthèse des résultats obtenus aux expériences réalisées dans ce but est exposée dans le Tableau 10 en p.77.

Les premiers tests, consistant à immerger une quantité donnée de calcite pure dans ces solutions, montrent que celles d'acide acétique et formique à pH 1,5 et 2 la dissolvent rapidement. Les solutions d'acide sulfamique en revanche ne la dissolvent que peu, voire pas du tout. Quant aux solutions d'acide tartrique et citrique, elles provoquent sa transformation partielle respectivement en tartrate¹⁷⁷ et citrate de calcium. Nous constatons également que la solubilité du citrate de calcium est favorisée en milieu acide, puisqu'il s'est totalement dissout à pH 1,5 mais pas à pH 2.

La seconde série de tests visait à évaluer l'efficacité des solutions acides sur des échantillons de matrice de l'horizon Sceltrich. Elle montre qu'en 24 heures d'immersion les solutions à pH 1,5 dissolvent efficacement la calcite contenue dans la roche, ce qui la rend très friable. Le même résultat est obtenu avec les solutions à pH 2. Toutefois, la solution d'acide citrique provoque la transformation partielle des nodules calcaires en citrate de calcium. Quant aux solutions à pH 3, seule celle d'acide acétique fragilise la roche.

Compte tenu de ces résultats, les tests ont été poursuivis uniquement avec les solutions d'acide acétique à pH 1,5, 2 et 3 et d'acide formique et sulfamique à pH 1,5 et 2. Les acides citriques et tartriques à pH 1,5 et 2 ont été écartés en raison du risque de formation de composés exogènes.

¹⁷⁷ Rappelons que cette hypothèse n'a pu être vérifiée par manque de matériaux et spectres de référence.

Les effets de ces solutions sur des écailles fossiles provenant du site d'Angeac-Charente ont été testés afin de déterminer les risques potentiels encourus par les spécimens lors des traitements. Il s'avère que, suite à une immersion de 24 heures, ces solutions provoquent des altérations plus ou moins importantes. Celles à pH 1,5 conduisent au craquellement de tous les échantillons, à l'altération de leur surface interne, ainsi qu'à la micro-fragmentation de la plupart d'entre eux. En outre, la solution d'acide acétique cause le bluissement et la desquamation de la couche originellement noire présente sur la face externe des écailles, vraisemblablement suite à l'altération de sa structure.

Les solutions acides à pH 2 conduisent à la fragmentation de tous les échantillons, au craquellement de leur face interne et à la décoloration plus ou moins importante de la couche externe. La décoloration due à la solution d'acide sulfamique, localisée sur les bords de cette couche, laisse à penser que son altération se produit par infiltration progressive des solutions acides depuis ses bords.

La solution d'acide acétique à pH 3 ne cause ni fragmentation ni craquelure des écailles. Toutefois, elle provoque le bluissement de la couche externe brillante, ainsi que sa desquamation.

Ainsi, il apparaît qu'aucune des solutions acides fragilisant suffisamment la roche n'est inoffensive pour les écailles lors d'une application par immersion durant 24 heures, si elles ne sont pas protégées. Pour évaluer l'efficacité d'un revêtement de protection, nous avons immergé en solutions acides des échantillons de roche sur lesquels avaient été appliquées 2 couches de résine Paraloid® B72 diluée à 20 % m/m dans l'acétate d'éthyle.

Ce revêtement semble résistant à une immersion de 24 heures dans les solutions d'acide sulfamique à pH 1,5 et 2 et d'acide acétique à pH 3. Visuellement, la résine n'est pas altérée et aucune perte de masse n'est observée sur les échantillons. En revanche, les solutions d'acide acétique et formique à pH 1,5 et 2 provoquent le blanchiment, l'opacification, la formation de bulle et la perforation du revêtement. Cette dernière altération s'observe surtout à l'endroit des nodules calcaires, peut-être en raison de l'effervescence produite par la réaction de dissolution de la calcite suite à l'infiltration des solutions aux travers du revêtement devenu poreux. La résine semble toutefois ralentir sensiblement l'attaque de la matrice par les solutions d'acide acétique et formique à pH 1,5 et 2, puisque le creusement et la perte de masse subies par les échantillons sont moindres comparés à ceux observés sur les échantillons non protégés.

L'ensemble de ces expériences montre que le pH des solutions de traitement n'est pas le seul facteur d'efficacité ; le type d'acide joue également un rôle déterminant. Ainsi, les effets des différentes solutions acides sont très variables et complexes.

Enfin, nous constatons que l'effervescence n'indique ni si la solution est efficace, ni si elle est inoffensive pour le fossile. Il se peut en effet qu'une réaction de dissolution des carbonates ou des phosphates de calcium se produise sans qu'aucune effervescence ne soit observée.

Acide	pH	Effets sur la calcite pure	Effets de surface sur la matrice		Effets sur les écaillés fossiles	Efficacité du revêtement en Paraloid® B72
			Dissolution de la calcite	Fragilisation		
Acétique	1,5	Dissolution totale	Totale	Suffisante	Fragilisation, craquellement, altération de surface, bleuissement	Moyenne (perte de masse et altérations réduites)
	2	Dissolution totale	Importante	Suffisante	Fragilisation, craquellement, bleuissement	Moyenne (perte de masse et altérations réduites)
	3		Importante	Suffisante	Bleuissement	Bonne (pas d'altération visuelle, pas de perte de masse)
Formique	1,5	Dissolution totale	Totale	Suffisante	Fragilisation, craquellement, altération de surface	Moyenne (perte de masse et altérations réduites)
	2	Dissolution totale	Importante	Suffisante	Fragilisation, craquellement, bleuissement	Moyenne (perte de masse et altérations réduites)
	3		Faible voire nulle	Insuffisante		
Sulfamrique	1,5	Dissolution faible voire nulle	Totale	Suffisante	Fragilisation, craquellement, bossellement	Bonne (pas d'altération visuelle, pas de perte de masse)
	2	Dissolution faible	Importante en surface	Suffisante	Fragilisation, craquellement, bleuissement	Bonne (pas d'altération visuelle, pas de perte de masse)
	3		Faible	Insuffisante		
Tartrique	1,5	Transformation partielle → tartrate de calcium (?)	Importante	Suffisante		
	2	Transformation partielle → tartrate de calcium (?)	Importante	Suffisante		
	3		Faible voire nulle	Insuffisante		
Citrique	1,5	Dissolution totale	Totale	Suffisante		
	2	Transformation partielle → citrate de calcium	Transformation partielle → citrate de calcium	Suffisante		
	3		Faible voire nulle	Insuffisante		

Tableau 10 : Synthèse des résultats obtenus aux tests. Les zones grisées indiquent que le test n'a pas été réalisé. Le texte en rouge indique qu'il s'agit d'un résultat jugé réhibitoire pour la suite des expériences.

3) 8. Propositions de recherches complémentaires

Concernant les traitements à l'acide de façon générale

Bien que réalisée spécifiquement en vue du dégagement des fossiles de l'horizon Sceltrich, cette recherche a permis l'obtention d'informations plus générales concernant ces traitements. Cependant, des recherches complémentaires sont indispensables à la compréhension et à l'amélioration de ces traitements.

Les dégagements à l'acide sont potentiellement sélectifs : l'hydroxyapatite, composante majoritaire des fossiles, est censée être moins soluble que la calcite visée par le traitement, voire insoluble. Cependant, la littérature¹⁷⁸ et le test d'immersion des écailles montrent que ce n'est pas toujours le cas. Pour vérifier cette hypothèse plus avant, il serait utile de comparer la solubilité de carbonate de calcium et d'hydroxyapatite purs selon le type d'acide, le pH des solutions et le temps d'immersion.

Les effets de l'ajout de phosphate de calcium aux solutions de traitement, méthode fréquemment mise en oeuvre pour protéger les spécimens de l'attaque acide, n'ont visiblement jamais fait l'objet d'une étude détaillée. Des tests seraient nécessaires pour savoir s'il y a effectivement protection et si celle-ci est due à une augmentation du pH des solutions et/ou à un effet d'ion commun.

Dans la pratique, il apparaît qu'aucun agent tampon n'est employé pour permettre à la réaction de dissolution des carbonates de calcium de se poursuivre plus longtemps, ce qui pourrait être utile lorsque la masse de roche à ôter est importante. Dans le même sens, l'ajout de complexants permettrait éventuellement de retarder la saturation des solutions en ions. L'évaluation des effets de tels ajouts apparaît donc intéressante.

De façon générale, une comparaison systématique des effets de différents acides sur différents types de roches et spécimens conduirait à l'obtention d'un panel d'informations permettant aux préparateurs de mieux sélectionner les paramètres de traitement. Ces tests devraient impliquer plusieurs variables : la concentration des solutions en acides, l'ajout ou non d'additifs, le mode, le temps et le nombre d'applications, ainsi que le mode de rinçage. La caractérisation systématique des altérations éventuellement causées permettrait aussi de mieux comprendre les mécanismes de traitement.

Une telle série de tests serait également utile sur une sélection de résines potentiellement protectrices. Plusieurs épaisseurs de revêtement, appliqués de différentes façon et préparés dans une variété de solvants, devraient donc être évalués.

Les traitements sont généralement réalisés en immersion totale, comme nous avons choisi de le faire ici. Toutefois, il serait intéressant de tester la faisabilité et les effets d'autres modes d'application. En effet, une application locale par cataplasme, gels, ou par immersion partielle permettrait d'éviter la

¹⁷⁸ Entre autres Lindsay, 1995, p.98.

mise en œuvre de moyens de protections parfois longs et problématiques. De plus, elle pourrait éventuellement diminuer la pénétration des solutions dans la roche, réduisant ainsi les risques d'attaque du fossile avant sa mise au jour.

L'efficacité de plusieurs méthodes de rinçage (temps, mode d'application, ajout d'additifs, etc.) devrait être testée pour déterminer quels résidus subsistent dans le prélèvement. En effet, ceux-ci pourraient à court ou long terme provoquer des altérations relativement graves. Par exemple, les carbonates de calcium contenus dans la roche peuvent s'altérer en présence de vapeurs acides (« maladie de Byne »)¹⁷⁹. Toujours concernant le rinçage, il serait utile de proposer un indicateur permettant de définir quand le bain doit être renouvelé.

Concernant le traitement des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich

Les recherches complémentaires proposées ci-dessus permettraient d'apporter des informations nécessaires à l'établissement d'un protocole de traitement des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich. Cependant, il serait également nécessaire de réaliser des tests spécifiques à ces spécimens.

La profondeur de pénétration des solutions acides dans la matrice devrait être évaluée. Selon l'importance du front de pénétration, le fossile peut être attaqué par les acides avant sa mise au jour, même dans les zones protégées par un revêtement puisqu'une infiltration par les côtés est possible.

Le temps d'application des solutions est déterminant autant pour la fragilisation de la roche que pour l'altération des spécimens. Pour optimiser le traitement acide, il faudrait alors déterminer après quel laps de temps minimum la roche est suffisamment fragilisée sans que le fossile soit endommagé.

Les expériences réalisées ont montré que les solutions choisies provoquent des dommages sur les écailles d'Angeac-Charente. Par manque de temps, nous avons limité leur évaluation à une observation sous loupe binoculaire. Or, leur caractérisation serait indispensable à la compréhension des phénomènes les ayant provoqués et permettrait éventuellement de formuler des hypothèses concernant leur évolution à long terme. La réalisation de ces mêmes expériences sur des échantillons sacrificiels de poissons fossiles de l'horizon Sceltrich est également nécessaire.

La matrice de l'horizon Sceltrich n'est pas dissoute par les solutions acides, mais seulement fragilisée. Un dégagement mécanique complémentaire serait donc indispensable à l'aboutissement d'un traitement, c'est pourquoi une série de tests devrait être réalisée pour comparer l'efficacité de plusieurs méthodes de dégagement mécanique.

Enfin, en cas de résultats démontrant l'utilisation possible d'acides, il serait encore nécessaire de déterminer si ces traitements représentent effectivement un gain de temps comparé aux dégagements mécaniques actuellement réalisés.

¹⁷⁹ Shelton, 2008, p.1.

Conclusion générale

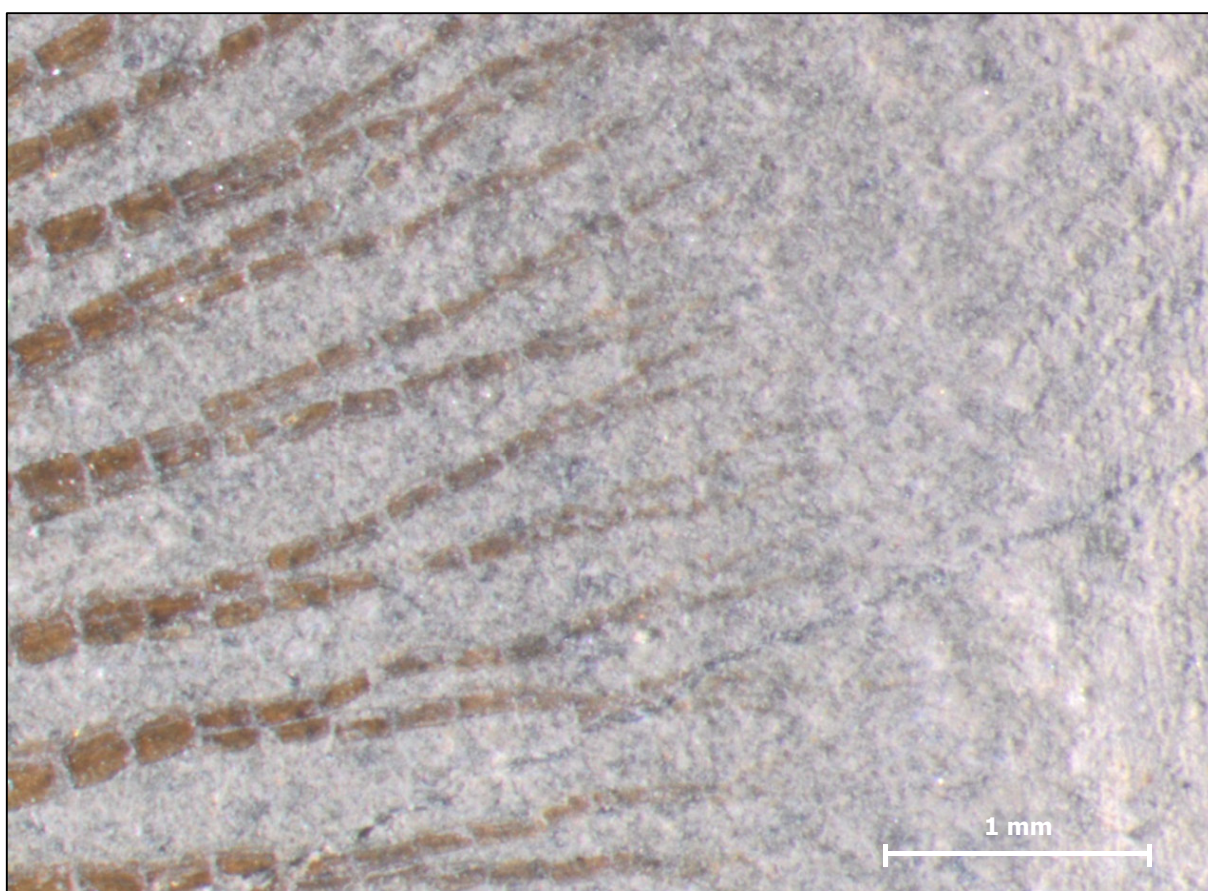


Fig. 49 : *Eosemionotus* sp. fossil P257 après dégagement mécanique, détail de la nageoire caudale. Grossissement 32X. L.Zulliger et C.Bugnon©MCSN

Conclusion générale

Deux objectifs ont été poursuivis dans le cadre de cette étude ; d'une part, évaluer l'efficacité du dégagement à l'acide des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich et, d'autre part, obtenir des informations d'ordre général concernant ce type de traitements. Pour ce faire, une série d'expériences a été réalisée, dont le protocole est basé sur les pratiques actuelles définies grâce à une recherche bibliographique ainsi qu'un sondage.

Les effets de solutions d'acide acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique à différents pH ont d'abord été évalués sur des échantillons de matrice provenant de l'horizon Sceltrich. Dans un second temps et en raison des résultats obtenus aux premières expériences, des tests ont été effectués à l'aide de solutions d'acide acétique, formique et sulfamique à différents pH également, sur des écailles fossiles issues du site d'Angeac-Charente (vraisemblablement comparables aux spécimens de l'horizon Sceltrich selon les analyses réalisées). Enfin, la résistance à ces solutions d'un revêtement en résine Paraloid® B72 (20 % m/m dans acétate d'éthyle) a été testée, afin de déterminer s'il protège les zones du prélèvement que l'on souhaite préserver.

Les résultats obtenus indiquent que, parmi les solutions testées, celles d'acide acétique à pH 3 et d'acide sulfamique à pH 2 sont, dans le cas de cette recherche, les plus appropriées pour le dégagement des spécimens de l'horizon Sceltrich ; elles fragilisent suffisamment la roche pour aider au dégagement mécanique et, comparé aux autres solutions, ce sont celles qui provoquent le moins de dommages sur les écailles fossiles. De plus, elles n'altèrent visiblement pas le revêtement de protection en Paraloid® B72. Cependant, les informations récoltées ne sont pas suffisantes pour proposer un protocole de dégagement de ces spécimens, c'est pourquoi des recherches complémentaires (présentées ci-dessus) sont nécessaires.

Les tests démontrent également que l'acide utilisé ainsi que le pH de la solution déterminent tous deux non seulement l'efficacité du traitement sur la roche, mais aussi ses éventuels inconvénients (entre autres, altération des fossiles et formation de composés exogènes). En effet, la dissolution des carbonates de calcium contenus dans la matrice dépend directement du pH et de l'acide employés. Ces deux facteurs sont également déterminants dans la formation - ou non - de composés exogènes, potentiellement dommageables pour les spécimens. Dans notre cas par exemple, la solution d'acide citrique à pH 2 a provoqué la transformation de la calcite en citrate de calcium, alors que celle à pH 1,5, puisqu'elle favorise manifestement la dissolution de ce composé, n'a pas eu cette conséquence.

En outre, les expériences montrent que les solutions acides testées peuvent altérer les fossiles de façon importante. Elles ont provoqué la fragilisation, la fragmentation, l'altération de la face interne et le craquellement des écailles d'Angeac-Charente. De plus, elles ont conduit au bleuissement et à la desquamation de la couche brillante présente sur leur face externe. Ici encore, le pH et l'acide

employés semblent déterminants pour l'innocuité du traitement ou, au contraire, pour l'importance et le type d'altérations causées.

Il apparaît également que l'altération de la résine Paraloid® B72 dépend du pH de la solution. L'acide sulfamique cependant, même en solution à pH très bas, n'a à première vue pas engendré de dégradation. Il se pourrait ainsi que cet acide soit moins dommageable pour les résines utilisées généralement en tant que protection.

Enfin, les résultats des expériences montrent que l'effervescence observée dans une solution lors de l'immersion de prélèvement ne détermine ni l'innocuité du traitement sur le fossile, ni son efficacité sur la matrice. Il ne s'agit donc pas d'un critère fiable pour déterminer si la solution est inopérante et doit être renouvelée.

En conclusion, le présent travail ne permet pas de proposer un protocole précis pour le dégagement des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich. Cependant, il apporte des informations nouvelles sur ces traitements et réponds à certaines des questions qu'ils induisent. Nous espérons que ceci permettra d'initier une réflexion éthique et pratique à leur sujet, conduisant à leur utilisation fondée et à l'amélioration des pratiques actuelles.

Références bibliographiques

- Allington-Jones et Bernucci, 2015 :** Allington-Jones, L. et Bernucci, A. « Scanning electron microscope hypsometry as a tool for evaluating the impact of surface treatments : A case study on sub-fossil bone ». *Studies in Conservation*, vol. 60, n° 1, 2015, p.55-64.
- Anthony et al., 2003 :** Anthony, J. W. et al. *Handbook of Mineralogy. 5. Borates, Carbonates, Sulfates*. Mineral Data Publishing, Tucson, 2003.
- Atkins et Jones, 1998 :** Atkins, P. et Jones, L. *Chimie. Molécules, matière, métamorphoses*. De Boeck Université, Paris, 1998.
- Bather, 1908 :** Bather, F. A. « The Preparation and Preservation of Fossils ». *The Museums Journal*, vol.8, 1908, p.76-90.
- Beardmore et al., 2012 :** Beardmore, S. R. et al. « Death, decay and desarticulation : Modelling the skeletal taphonomy of marine reptiles demonstrated using *Serpianosaurus* (Reptilia; Sauropterygia) ». In : *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, vol.337. Elsevier Science BV, Amsterdam, 2012, p.1-13.
- Braillon, 1973 :** Braillon, J. « Utilisation de techniques chimiques et physiques dans le dégagement et le triage des fossiles de vertébrés ». *Bulletin du Museum National d'Histoire Naturelle de Paris*, Paris, 1973, p.141-166.
- Brown, 2012 :** Brown, M. A. « The development of "modern" palaeontological laboratory methods : a century of progress ». *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol.103, n° 3-4, Edinburgh, 2012, p.205-216.
- Budavari, 1989 :** Budavari, S. (éd.). *The Merck Index. An Encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. Eleventh Edition*. Merck & CO. Inc., Rahway, 1989.
- Burk Museum of Natural History and Culture, 2010 :** Burk Museum of Natural History and Culture. *Burk Museum Fossil Preparation Laboratory Manual*. The Burk Museum of Natural History and Culture and the University of Washington, Washington, 2010.
- Camp et Hanna, 1937 :** Camp, C. L. et Hanna, G. D. *Methods in Paleontology*. University of California Press, Berkeley, 1937.
- Cifelli, 1996 :** Cifelli, L. R. « Preparation Techniques in Vertebrate Paleontology ». *Oklahoma Geological Survey Special Publication*, vol.96, n° 5, Oklahoma Museum of Natural History and Department of Zoology, University of Oklahoma, Norman, 1996, p.77-80.
- Clayden et al., 2013 :** Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. *Organic Chemistry, Second Edition*. De Boeck, Bruxelles, 2013.

Commission de la Santé et de la Sécurité au Travail [En ligne], 2014 : « Répertoire toxicologique ». In : *Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail (CSST)*, organisme de gestion du régime québécois de santé et de sécurité au travail [En ligne]. 2014 [consulté le 12 juin 2015]. <http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/repertoire-toxicologique.aspx>

Commission fédérale de coordination pour la sécurité au travail [En ligne], 1990 : Commission fédérale de coordination pour la sécurité au travail CFST. *Directive CFST N° 6501 : Acides et bases*. Edition de janvier 1990. In : *Confédération suisse* [En ligne]. [Consulté le 20 mai 2015]. <http://directives.cfst.ch/UebersichtWegleitung.aspx?LG=fr-ch&wkapitel=1335.4b>

Croucher et Woolley, 1982 : Croucher, R. et Woolley, A. R. *Fossils, minerals and rocks. Collection and preservation*. British Museum (Natural History) and Cambridge University Press, London, 1982.

Evander, 2011 : Evander, R. L. « Acid preparation of the gill skeleton of fossil fishes ». In : Olstad, T., et Aase, A. K. (éd.). *Proceedings of the Fourth Fossil Preparation and Collection Symposium*, Fossil Bute National Monument, avril 2011, p.3.

Evander, 2010 : Evander, R. L. *Special methods of acid preparation*. American Museum of Natural History, Department of Vertebrate Paleontology, New York, 2010.

Evander, 1991 : Evander, R. L. *Standard preparation technique for fossil fish from the Romualdo Member of the Santana Formation*. American Museum of Natural History, Department of Vertebrate Paleontology, New York, 1991.

Evander, 1996a : Evander, R. L. « The chemical basis for acid preparation ». *Journal of Vertebrate Paleontology*, vol.16, 1996, pagination inconnue.

Evander, 1996b : Evander, R. L. « The Romaldo standard for acid preparation of fossil fish ». *Journal of Vertebrate Paleontology*, vol.16, 1996, pagination inconnue.

Fernandez-Lopez, 1995 : Fernandez-Lopez, S. « Taphonomie et interprétation des paléoenvironnements ». In : *Geobios*, vol.18, 1995, p.137-154.

Fondazione del Monte San Giorgio [En ligne] : *Monte San Giorgio* [En ligne]. Fondazione del Monte San Giorgio [consulté le 12 janvier 2015].
<http://www.montesangiorgio.org/fr/Monte-San-Giorgio.html>

Foucault et Raoult, 1980 : Foucault, A. et Raoult, J.-F. *Dictionnaire de géologie*. Editions Masson, Paris, 1980.

Hermann, 1909 : Hermann, A. « Modern laboratory methods in vertebrate palaeontology ». *Bulletin of American Museum of Natural History*, vol.26, 1909, p.283-331.

Hodgman et al., 1954 : Hodgman, C. D. et al. (éd.). *Handbook of Chemistry and Physics, a ready-reference book of chemical and physical data, 36th edition*. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1954.

Horie et al., 2001 : Horie, V. et al. (éd.). *The Conservation Dictionary*. Athènes, 2001.

Howie, 1974 : Howie, F. M. P. « Introduction of Thioglycolic Acid in Preparation of Vertebrate Fossils ». *Curator*, vol.17, issue 2, 1974, p.159-166.

Institut national de recherche et de sécurité [En ligne], 2014 : Institut national de recherche et de sécurité. « Fiches toxicologiques ». In : *INRS, Santé et sécurité au travail* [En ligne]. 2014 [consulté le 19 juin 2015]. <http://www.inrs.fr/publications/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>

International Commission on Stratigraphy [En ligne] : International Commission on Stratigraphy. « International Chronostratigraphic Chart, v.2014/10 ». In : *International Commission on Stratigraphy* [En ligne]. Octobre 2014 [consulté le 19 janvier 2015]. <http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2014-10.pdf>

Jeppsson, 1985 : Jeppsson, L., Fredholm, D., Mattiasson, B. « Acetic acid and phosphatic fossils - a warning ». *Journal of Paleontology*, vol.59, 1985, p.952-956.

Jeppsson, 1999 : Jeppsson, L., Anehus, R., Fredholm, D. « The optimal acetate buffered acetic acid technique for extracting phosphatic fossils ». *Journal of Paleontology*, vol.73, n° 5, 1999, p.964-972.

Lindsay, 1987 : Lindsay, W. « The acid technique in vertebrate paleontology: A review ». *The Conservation of Geological Material, The Geological Curator*, vol.4, n° 7, 1987, pagination inconnue.

Lindsay, 1995 : Lindsay, W. « A review of the acid technique ». In : Collins, C. (éd.). *The Care and Conservation of Palaeontological Material*. Butherworth-Heinemann, Oxford, 1995, p.95-101.

Lopez-Polin, 2011 : Lopez-Polin, L. « Possible interferences of some conservation treatments with subsequent studies on fossil bones : A conservator's overview ». *Quaternary International*, 2011, p.1-8.

Mantell, 1844 : Mantell, G. A. *The Medals of Creation ; or, First lessons in geology, and in the study of organic remains*. Henry G. Bohn, Londres, 1844.

Néraudeau et al., 2012 : Néraudeau, D. et al. « The Hauterivian-Barremian lignitic bone bed of Angeac (Charente, south-west France) : stratigraphical, palaeobiological and palaeogeographical implications ». *Cretaceous research*, vol.37, 2012, p.1-14.

Ouahès et Ouahès, 1995 : Ouahès, R. et Ouahès, C. *Chimie Physique, enseignement supérieur*. Ellipses, Paris, 1995.

- Padilla et Parra, 2009 :** Padilla, C. B. et Parra, M. L. *Acid preparation of fossils using sulfamic acid, a weak organic acid, and its advantages over acetic and formic acid preparation*. Fundación Colombiana de Geobiología, 2009, non publié. Disponible sur le site *PaleoPortal Fossil Preparation* [En ligne]. American Museum of Natural History [consulté le 12 novembre 2013]. <http://preparation.paleo.amnh.org/42>
- Padilla et al., 2010 :** Padilla, C., Paramo, M., Noè, L. Gomez Pérez, M. et Luz Parra, M. « Acid Preparation of Large Vertebrate Specimens ». *The Geological Curator*, vol.9, n° 3, 2010, p.85-92.
- Parks, 1972 :** Parks, P. *Preparation of Small Vertebrate Fossils*. The University of Chicago, Anatomy Department, 1972.
- Pearson, 1987 :** Pearson, C. « Conservation of ceramics, glass and stone ». In : Pearson, Colin (dir.). *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Butterworths, Londres, 1987, p.253-267
- Peter et al., 1994 :** Peter, M., Reser, P. et Leiggi, P. « Macrovertebrate preparation ». In : Leiggi, P. et May, P. (éd.). *Vertebrate paleontological techniques*, vol.1, Cambridge University Press, New York, 1994, p.113-128.
- Quinn, 1994 :** Quinn, B. « Fossilized eggshell preparation ». In : Leiggi, P. et May, P. (éd.). *Vertebrate Paleontological techniques*, vol.1, Cambridge University Press, London, 1994, p.146-153.
- Rey-Debove et Rey, 1996 :** Rey-Debove, J. et Rey, A. (dir.). *Le Nouveau Petit Robert*. Dictionnaires le Robert, Paris, 1996.
- Rutzky et al., 1994 :** Rutzky, I. S. et al. « Chemical preparation techniques ». In : Leiggi, P. et May, P. (éd.). *Vertebrate Paleontological techniques*, vol.1, Cambridge University Press, London, 1994, p.155-186.
- Sassoon et al., 2010 :** Sassoon, J. et al. « The second Westbury Pliosaur : Excavation, Collection and Preparation ». *The Geological Curator*, vol.9, n° 3, 2010, p.117-126.
- Scheyer et al., 2014 :** Scheyer, T. M. et al. « An assessment of age determination in fossil fish : the case of the opercula in the Mesozoic actinopterygian *Saurichthys* ». *Swiss Journal of Palaeontology*, vol.133, 2014, p.243-257.
- Schiele et al., 2010 :** Schiele, M., Cornish, L. et Parsons, D. « The Taunton Project ». *The Geological Curator*, vol.9, n° 3, 2010, p.127-142.
- Shelton, 2008 :** Shelton, S. Y. « Byne's "Disease:" How to recognize, handle and store affected shells and related collections ». *Conserve O Gram*, n° 11/15, National Park Service, Washington D.C., 2008.

Stockar, 2012 : Stockar, R. *Evolution of a Ladinian (Middle Triassic) intraplateau basin. Stratigraphy, microfacies and palaeoecology of the Meride Limstone (Monte San Giorgio, Canton Ticino, Southern Switzerland)*. Thèse de Ph.D., Université de Lausanne, Lausanne, 2012. Non publiée.

Stockar et al., 2012 : Stockar, R., Dumitrica, P., Baumgartner, P. « Early Ladinian radiolarian fauna from the Monte San Giorgio (Southern Alps, Switzerland) : systematics, biostratigraphy and paleo(bio)geographic implications ». *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, vol.118, n° 3, novembre 2012, p.375-437.

Stockar et Garassino, 2013 : Stockar, R. et Garassino, A. « *Meridecaris ladinica* n. gen. n. sp. (Crustacea, Decapoda, Clytiopsidae) from the Middle Triassic (Ladinian) of Monte San Giorgio (Canton Ticino, Switzerland) ». *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, vol.270, n° 3, Stuttgart, décembre 2013, p.347-356.

Suva [En ligne], 2012 : Suva. *Liste de contrôle : Acides et bases*. Référence 67084. Lausanne, 2012. In : *Confédération suisse* [En ligne]. [Consulté le 20 mai 2015].
<http://directives.cfst.ch/UebersichtWegleitung.aspx?LG=fr-ch&wkapitel=1335.4b>

Szpak, 2011 : Szpak, P. « Fish bone chemistry and ultrastructure : implications for taphonomy and stable isotope analysis ». *Journal of Archaeological Science*, vol.38, n° 12, 2011, p.3358-3372.

Toombs et Rixon, 1959 : Toombs, H. A. and Rixon, A. E. « The Use of Acids in the Preparation of Vertebrate Fossils ». *Curator : The Museums Journal*, vol.2, n° 4, 1959, p.304-312.

Toombs et Rixon, 1950 : Toombs, H. A. et Rixon, A. E. « The use of plastics in the Transfer Method of Preparing Fossils ». *The Museums Journal*, vol.50, London, 1950, p.104-107.

Tortosa, 2013 : Tortosa, T. (dir.). *Principes de paléontologie*. Dunod, Paris, 2013.

Tuetken et Vennemann, 2011 : Tuetken, T. et Vennemann, T. W. « Fossil bones and teeth: Preservation or alteration of biogenic compositions ? ». In : *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, vol.310. Elsevier Science BV, Amsterdam, 2011, p.1-8.

UNESCO, La Liste du patrimoine mondial [En ligne] : UNESCO Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture. « La Liste du Patrimoine mondial : Monte San Giorgio ». In : *UNESCO* [En ligne]. [Consulté le 12 janvier 2015]. <http://whc.unesco.org/fr/list/1090>

Val et al., 2014 : Val, S., García, R., López, D. « Preliminary results on the chemical preparation of dinosaur eggshells ». *Journal of Paleontological Techniques*, vol. 13, 2014, p.29-37.

Walton, 1923 : Walton, J. « On a new method of investigating fossil plant impressions or incrustations ». *Annals of Botany*, vol.37, 1923, p.379-391.

Weast *et al.*, 1989 : Weast, R. C. *et al.* (éd.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th Edition*. CRC Press Inc., Boca Raton, 1989.

White, 1946 : White, E. I. « The genus *Phialaspis* and the Psammosteus Limestones ». *Quarterly Journal of the Geological Society*, vol.101, London, 1946, p.207-242.

Whybrow, 1985 : Whybrow, P. J. « A History of Fossil Collecting and Preparation Techniques ». In : *Curator : The Museum Journal*, vol.28, n° 1, 1985, p.5-26.

Wolbers, 2000 : Wolbers, R. *Cleaning painted surfaces. Aqueous methods*. Archetype Publications, Londres, 2000, p.9-26.

Zhu *et al.*, 2009 : Zhu, Y. *et al.* « A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25° C and 45° C ». *Chemical geology*, vol.263, n° 1-2, 2009, p.89-96.

Liste des figures

Par soucis de lisibilité, nous n'indiquons ici que le libellé principal des figures.

Fig. 1 :	Poisson fossile P227 après dégagement mécanique.....	8
Fig. 2 :	Emplacement géographique et vue du Monte San Giorgio depuis le Monte Generoso	9
Fig. 3 :	Localisation des Alpes méridionales à l'âge du Ladinian	10
Fig. 4 :	Section stratigraphique du Trias Moyen dans le Monte San Giorgio	12
Fig. 5 :	Fouilles de l'horizon Sceltrich	13
Fig. 6 :	Prélèvement P124 avant préparation	14
Fig. 7 :	Spécimens classés dans l'une des armoires mobiles de la réserve du MCSN	14
Fig. 8 :	Dégagement mécanique à l'aide d'une pointe, sous loupe binoculaire.....	15
Fig. 9 :	Dégagement mécanique au microburin pneumatique, sous loupe binoculaire.....	16
Fig. 10 :	Détail des écailles du poisson fossile P83	17
Fig. 11 :	Détail de la nageoire caudale du poisson fossile P200.....	17
Fig. 12 :	Section polie d'un fragment de matrice, grossissement 32X	19
Fig. 13 :	Neoptérigien fossile P83 après dégagement mécanique. Vue générale, vue détaillée des écailles et vue détaillée du crâne.....	20
Fig. 14 :	<i>Eosemionotus sp.</i> fossile P257 après dégagement mécanique. Vue générale et vue détaillée de la mâchoire	21
Fig. 15 :	Peltoptéuriforme fossile P200 après dégagement mécanique. Vue générale, vue détaillée de la nageoire caudale et vue détaillée de la nageoire anale.....	21
Fig. 16 :	Poisson fossile sans numéro, après dégagement mécanique. Vue générale et vue détaillée	23
Fig. 17 :	Poisson fossile P33 après dégagement mécanique	23
Fig. 18 :	Crâne de <i>Saurichthys sp.</i> MCSN 8433 après dégagement mécanique. Vue de dessus et de côté	24
Fig. 19 :	Schéma représentant la fossilisation d'un poisson.	25
Fig. 20 :	Dégagement d'un spécimen à l'aide d'un marteau de cordonnier, aux alentours de 1909, American Museum of Natural History.....	29

Fig. 21 :	Crâne articulé de Plésiosaure pris dans une matrice calcaire, avant et après dégagement à l'acide sulfamique.....	31
Fig. 22 :	Pays d'origine des destinataires du sondage.	34
Fig. 23 :	Pays d'origine des préparateurs ayant répondu au sondage.....	34
Fig. 24 :	Test d'immersion d'écailles fossiles en solutions acides.....	42
Fig. 25 :	Exemple d'échantillons utilisés pour les tests	45
Fig. 26 :	Fragment d'écaille de poisson fossile provenant du site d'Angeac-Charente. Vue de la face externe et vue de la face interne de l'écaille	46
Fig. 27 :	Expérience d'immersion de 1 g de calcite en poudre en solutions acides à pH 2.....	50
Fig. 28 :	Après 20 heures d'immersion de poudre de calcite : résidus présents au fond des solutions d'acide sulfamique, tartrique et citrique à pH 2	50
Fig. 29 :	Spectres Raman (longueur d'onde : 532 nm) représentatifs des résidus filtrés depuis les solutions d'acide sulfamique, tartrique et citrique à pH 2	52
Fig. 30 :	Immersion d'échantillons de matrice en solutions acides à pH 2.....	55
Fig. 31 :	Matériaux de référence correspondant aux valeurs de dureté 2 à 9 du test de Mohs	56
Fig. 32 :	Effervescence observée lors de l'immersion d'échantillons de roche dans la solution d'acide formique et d'acide sulfamique à pH 1,5.....	57
Fig. 33 :	Echantillon de roche avant et après immersion en solution d'acide sulfamique à pH 1,5. Vues générales et vue détaillée.....	59
Fig. 34 :	Bord scié d'un échantillon de référence, et bord d'un échantillon immergé en solution d'acide acétique à pH 1,5, sur lesquels a été réalisé le test de Mohs.....	59
Fig. 35 :	Echantillon de roche avant et après immersion en solution d'acide citrique à pH 2	61
Fig. 36 :	Ecaille F, avant et après sectionnement	64
Fig. 37 :	Immersion des échantillons d'écailles en solutions acides à pH 1,5. Vue générale et vue de l'écaille H immergée en solution d'acide formique.....	64
Fig. 38 :	Après 24 heures d'immersion, les écailles ont été récupérées par filtration des solutions .	65
Fig. 39 :	Filtre ayant servi à la récupération de l'écaille G, immergée 24 heures en solution d'acide formique à pH 1,5.....	65
Fig. 40 :	Ecaille A avant et après immersion en solution d'acide acétique à pH 1,5	66

Fig. 41 : Ecaïlle A après immersion en solution d'acide acétique à pH 1,5. Vues détaillées de la couche externe et du bord de l'écaille	67
Fig. 42 : Ecaïlle T avant immersion, et fragment de la même écaïlle après immersion en solution d'acide formique à pH 2	68
Fig. 43 : Ecaïlle U avant et après immersion en solution d'acide sulfamique à pH 2.....	68
Fig. 44 : Echantillon de roche 19 avant et après application de deux couches de résine Paraloid® B72	72
Fig. 45 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide acétique à pH 1,5	72
Fig. 46 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide formique à pH 1,5.....	73
Fig. 47 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide acétique à pH 2	73
Fig. 48 : Echantillon protégé, après immersion en solution d'acide formique à pH 2.....	73
Fig. 49 : <i>Eosemionotus sp.</i> fossil P257 après dégagement mécanique, détail de la nageoire caudale	80

Liste des tableaux

Par soucis de lisibilité, nous n'indiquons ici que le libellé principal des tableaux.

Tableau 1 : Concentrations minimales et maximales des solutions en acide mentionnées dans les réponses au sondage et la littérature.....	35
Tableau 2 : Réponses du sondage à la question concernant le couplage du traitement acide à un dégagement mécanique.....	36
Tableau 3 : Propriétés des acides sélectionnés pour les tests	44
Tableau 4 : Valeurs mesurées et théoriques relatives à la préparation des solutions d'acides acétique, formique, sulfamique, tartrique et citrique.	48
Tableau 5 : Synthèse des observations relatives à l'expérience d'immersion de calcite en solutions acides.....	53
Tableau 6 : Synthèse des observations relatives à l'expérience d'immersion d'échantillons de matrice en solutions acides	60
Tableau 7 : Synthèse des résultats des analyses réalisées sur les échantillons de matrice après leur immersion en solutions acides.....	62
Tableau 8 : Effervescence et altérations observées sous loupe binoculaire suite à l'immersion d'échantillons d'écailles en solutions acides	69
Tableau 9 : Synthèse des observations relatives à l'immersion en solutions acides d'échantillons de roche protégés par application de résine Paraloid® B72.	74
Tableau 10 : Synthèse des résultats obtenus aux tests.	77

Liste des abréviations et des sigles

Abréviations :

CRCC :	Centre de Recherche sur la Conservation des Collections
DRX :	Diffraction de rayons X
Fig. :	Figure/s
He-Arc CR :	Haute Ecole Arc de Conservation-Restauration, Neuchâtel
IRTF :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Ma :	Millions d'années
MCSN :	Museo Cantonale di Storia Naturale, Lugano
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MEB-SDE :	Microscopie électronique à balayage couplée à une sonde de détection élémentaire
MNHN :	Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris
m :	Masse
n° :	Numéro/s
p. :	Page/s
UNESCO :	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture)
v :	volume

Sigles

*	termes définis dans le glossaire
△	outils et produits employés actuellement au MCSN pour le dégagement mécanique des spécimens, dont les caractéristiques sont définies dans l'annexe 1, p.98.
□	outils, produits et appareils employés au cours de ce travail, dont les caractéristiques sont définies dans l'annexe 2, p. 101.

Sigles et abréviations relatifs aux formules chimiques

AH :	Acide protoné, non dissocié
A- :	Acide déprotoné, dissocié
ρ :	Densité de l'acide
Mm :	Masse molaire de l'acide
m :	Masse d'acide (en grammes)

V : Volume d'acide liquide

V_{tot} : Volume total de solution

L'indice « in » correspond aux valeurs initiales.

L'indice « eq » correspondent aux valeurs à l'équilibre.

L'indice « mes » correspond aux valeurs mesurées.

L'indice « th » correspond aux valeurs théoriques.

Glossaire

Pour alléger la présentation, les sources des différentes définitions sont indiquées entre parenthèses.

Benthique (organismes) : « *Relatif au benthos* », c'est-à-dire l' « *ensemble des organismes qui vivent sur les fonds des mers et s'y déplacent peu* ». (Rey-Debove et Rey, 1996, p.212)

Biostratinomique (phase) : Phase taphonomique* correspondant « *aux processus affectant le cadavre de l'organisme avant son enfouissement* ». (Tortosa, 2013, p.13)

Calcaire (roche) : « *Roche sédimentaire carbonatée contenant au moins 50 % de calcite CaCO_3 , pouvant être accompagnée d'un peu de dolomite, d'aragonite, de sidérite.* » (Foucault et Raoult, 1980 p.50)

Calcaire marneux ou **calcaire argileux :** Roche sédimentaire constituée d'un mélange de calcaire et de 5 à 35% d'argile. (Foucault et Raoult 1980, p.187) A ne pas confondre avec les marnes* ou marnes argileuses*.

Ciment calcaire (roche à) : En pétrographie, un ciment est « *toute matière liant entre eux des éléments figurés et conduisant à des roches sédimentaires compactes* ». Dans le cas d'une roche à ciment calcaire, le ciment est de nature calcaire. (Foucault et Raoult, 1980, p.67)

Couche géologique : « *Ensemble sédimentaire, compris entre deux surfaces approximativement parallèles qui correspondent à des discontinuités ou à de brusques variations pétrographiques permettant de délimiter nettement cet ensemble des terrains voisins.* » (Foucault et Raoult, 1980, p.78)

Diagénétique (phase) : Phase taphonomique* correspondant « *aux processus se produisant après l'enfouissement* » de l'organisme. (Tortosa, 2013, p.13)

Diagénèse : « *Ensemble des processus qui affectent un dépôt sédimentaire et le transforment progressivement en roches sédimentaires solides.* » (Foucault et Raoult, 1980, p.92)

Dolomie : « *Roche sédimentaire carbonatée contenant 50%, ou plus, de carbonate, dont la moitié au moins sous forme de dolomite. Le terme englobe en pratique les dolomies pures (90 à 100 % de dolomite) et les dolomies calcarifères ou calcareuses (50 à 90 % de dolomite).* » (Foucault et Raoult, 1980, p.99)

Dolomite : Roche sédimentaire composée de carbonate de calcaire et de magnésium de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. (Foucault et Raoult, 1980, p.54)

Feldspath potassique : Les feldspaths potassiques sont des silico-aluminates potassiques et comprennent une faible proportion de Na (soit $(\text{K}, \text{Na})[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$). (Foucault et Raoult, 1980, p.120).

Formation (géologique) : « *Ensemble de strates formant une unité lithologique à laquelle on associe généralement un nom de lieu.* » (Foucault et Raoult, 1980, p.127)

Horizon géologique : « *Niveau mince que l'on peut distinguer au sein d'une série sédimentaire (ex. : un horizon siliceux), au sein d'un sol, etc.* » (Foucault et Raoult, 1980, p.156)

Latitude intertropicale : Se trouvant entre les tropiques du Cancer et du Capricorne. (Rey-Debove et Rey, 1996, p.1200)

Marge continentale : « *Région immergée de la bordure d'un continent faisant le raccord avec les fonds océaniques. On distingue aujourd'hui les marges continentales passives, où le passage de la croûte continentale à la croûte océanique se fait au sein de la même plaque lithosphérique, et les marges continentales actives, où la croûte océanique s'enfonce par subduction sous la croûte continentale.* » (Foucault et Raoult, 1980, p.185-186)

Marne : « *Roche sédimentaire constituée d'un mélange de calcaire* » et de 35 % à 65 % d'argile. (Foucault et Raoult, 1980, p.187) A ne pas confondre avec les calcaires argileux* ou marneux et les marnes argileuses*.

Marne argileuse : Marnes constituées de calcaire et de 65 à 95 % d'argile. (Foucault et Raoult, 1980, p.187) A ne pas confondre avec les marnes et les calcaires marneux.

Matrice : La matrice d'un objet est la matière externe dans laquelle il est pris. Ce terme est utilisé en particulier pour les spécimens géologiques et paléontologiques. (Traduit depuis Horie *et al.*, 2001, p.126)

Pélagique : « *Relatif à la haute mer* ». (Rey-Debove et Rey, 1996, p.1622)

Roche carbonatée : « *Roches sédimentaires formées pour 50 % au moins de carbonates (calcite, dolomite, aragonite.* » (Foucault et Raoult, 1980, p.54)

Roche sédimentaire : « *Roches exogènes, c'est-à-dire formées à la surface de la Terre. [...] Elles sont très variées car leur genèse dépend de nombreux facteurs : nature initiale des matériaux désagregés et altérés, types d'altération, mode de transport, zone de dépôt, modalités de la diagenèse. Elles constituent le plus souvent des dépôts stratifiés en lits successifs (strates).* » (Foucault et Raoult, 1980, p.276)

Taphonomie (mécanismes d'altération taphonomiques) : Ensemble des processus conduisant à la fossilisation des organismes. (Tortosa, 2013, p.12)

Tuf volcanique : « *Roche formée par accumulation de projections volcaniques en fragments de quelques millimètres (roche pyroclastique à lapillis dominants), pouvant contenir des blocs ou des cendres, et consolidée sous l'action de l'eau.* » (Foucault et Raoult, 1980, p.318)

Annexes

Annexe 1 :	Outils et produits employés au MCSN pour la préparation des spécimens de l'horizon Sceltrich	98
Annexe 2 :	Matériel employé pour cette recherche	101
Annexe 3 :	Analyses DRX, Raman et MEB d'échantillons de matrice provenant du niveau 2 de l'horizon Sceltrich	105
Annexe 4 :	Analyses Raman et MEB de 2 spécimens provenant de l'horizon Sceltrich	112
Annexe 5 :	Historique de l'utilisation des acides en préparation de fossiles	120
Annexe 6 :	Sondage concernant l'utilisation d'acides en préparation de fossiles	122
Annexe 7 :	Réponses obtenues au sondage	125
Annexe 8 :	Calculs employés pour les tableaux 1 (p.35) et 4 (p.48)	131
Annexe 9 :	Méthodes de dégagement employées en préparation	134
Annexe 10 :	Directives CFST pour l'utilisation d'acides et de bases	135
Annexe 11 :	Liste de contrôle pour le stockage et l'utilisation d'acides et de bases	152
Annexe 12 :	Acide acétique - Fiche toxicologique	156
Annexe 13 :	Acide formique - Fiche toxicologique	164
Annexe 14 :	Acide sulfamique - Fiche toxicologique	172
Annexe 15 :	Acide tartrique - Fiche toxicologique	177
Annexe 16 :	Acide citrique - Fiche toxicologique	182
Annexe 17 :	Résine Paraloid® B72 – Fiche technique	186
Annexe 18 :	Résine Paraloid® B72 - Fiche de données de sécurité	188
Annexe 19 :	Analyses MEB d'une écaille fossile provenant d'Angeac-Charente	199
Annexe 20 :	Variations de masse des échantillons lors du test de prise en eau	202
Annexe 21 :	Analyses DRX de poudre de calcite R.P. NORMAPUR®	203
Annexe 22 :	Comportement de la poudre de calcite en solutions acides à pH 2	204
Annexe 23 :	Echelle de Mohs	205
Annexe 24 :	Effervescence produite lors de l'immersion d'échantillons de matrice en solutions acides	206
Annexe 25 :	Masse des échantillons de matrice après test en solutions acides	207
Annexe 26 :	Analyses DRX des échantillons de matrice immergés en solutions acides	208
Annexe 27 :	Analyses Raman et MEB des échantillons de matrice immergés en solutions acides	211
Annexe 28 :	Acétate d'éthyle – Fiche toxicologique	230

Annexe 1 : Outils et produits employés au MCSN pour la préparation des spécimens de l'horizon Sceltrich

Les outils et produits sont cités dans l'ordre d'apparition dans le texte.

Microburins pneumatiques pour le dégagement mécanique :

Noms des outils : Egalement appelés « airtools » ou « graveurs ». M. Zulliger emploie deux modèles : le « Chicago Pneumatic » (n° d'article W 800) et le « Druckluft Präparierstichel » (n° d'article W 224, muni de l'embout n° W 226), adapté au travail plus fin.

Fournisseur : Dr. F. Krantz, Rheinisches Mineralien-Kontor GmbH & Co. KG, 53121 Bonn (DE).

Fiches techniques : Disponibles sur *Krantz, Ältestes geologisches Warenhaus weltweit* [En ligne]. [Consulté le 23 janvier 2015].

Microburin « Druckluft Präparierstichel » n° W 224 :

http://www.krantz-online.de/de/online-shop/_product/1817/_showCat/87/_pageid/16/druckluft_pr-parierstichel.html

Embout n° W 226 pour le microburin W 224 :

http://www.krantz-online.de/de/online-shop/_product/324/_showCat/87/_pageid/16/aufsatz_f-r_stichel_w_224.html

Microburin « Chicago Pneumatic » n° W 800:

http://www.krantz-online.de/de/online-shop/_product/353/_showCat/88/_pageid/16/druckluftstichel-chicago_pneumatic.html

Aiguilles montées en acier pour le dégagement mécanique :

Noms des outils : Mandrin et aiguilles en acier « Präpariernadel », article n° W 265. Aiguille de rechange en acier, article W 265A.

Fournisseur : Dr. F. Krantz, Rheinisches Mineralien-Kontor GmbH & Co. KG, 53121 Bonn (DE).

Fiches techniques : Disponibles sur *Krantz, Ältestes geologisches Warenhaus weltweit* [En ligne]. [Consulté le 23 janvier 2015].

Outil « Präpariernadel » n° W 265 :

[http://www.krantz-online.de/de/online-](http://www.krantz-online.de/de/online-shop/product/1549/showCat/81/pageid/16/pr-pariernadel.html)

[shop/product/1549/showCat/81/pageid/16/pr-pariernadel.html](http://www.krantz-online.de/de/online-shop/product/1549/showCat/81/pageid/16/pr-pariernadel.html)

Aiguille de rechange, n° W 265A :

[http://www.krantz-online.de/de/online-](http://www.krantz-online.de/de/online-shop/product/505/showCat/72/pageid/16/ersatznadeln-f-r-w-265.html)

[shop/product/505/showCat/72/pageid/16/ersatznadeln f-r w 265.html](http://www.krantz-online.de/de/online-shop/product/505/showCat/72/pageid/16/ersatznadeln-f-r-w-265.html)

Loupe binoculaire et source de lumière à fibre optique :

Noms des instruments : Loupe binoculaire « Leica M80 » et source de lumière à fibre optique « Leica KL300 LED ».

Fournisseur : Leica Microsystems (Schweiz) AG, 9435 Heerbrugg (CH).

Fiches techniques : Disponibles sur *Leica Microsystems* [En ligne]. 2015 [consulté le 27 janvier 2015].

Loupe binoculaire « Leica M80 » :

<http://www.leica-microsystems.com/products/stereo-microscopes-microscopes/routine-manual/details/product/leica-m80/>

Lampe portative « Leica KL300 LED » :

<http://www.leica-microsystems.com/products/stereo-microscopes-microscopes/illumination/details/product/leica-kl300-led/>

Résine acrylique cyanoacrylate pour le collage des fragments jointifs :

Nom du produit : « Ultra-Coll, Cyano-Acrylat-Kleber Typ 1 », « Typ 2 » et « Typ 3 » (chaque type ayant une viscosité différente).

Type de résine : Résine acrylique polymérisant par réaction avec l'humidité ambiante et du matériau.

Fournisseur : Bauer Handels GmbH, Allmendstrasse 17, 8320 Fehraltorf (CH).

Fiche technique : p.68 du catalogue du fournisseur sur *Bauer Handels GmbH* [En ligne]. [Consulté le 27 janvier 2015].

http://www.taxidermy.ch/cm_data/Katalog-Praeparationsbedarf-web-2011.pdf

Mastic pour le collage des fragments peu jointifs :

Nom du produit : « SPRINT T52 Tixo Mastice, Mastic solide pour marbres et pierres Pietraserena ».

Type de résine : Résine époxyde.

Fournisseur : Industria Chimica Reggiana I.C.R. S.p.A.,
Via M. Gasparini 7, 42100 Reggio Emilia (IT).

Fiche technique : Indisponible sur le site internet du fournisseur.

Résine acrylique Paraloid® B72 pour la consolidation des spécimens très fragiles :

Nom du produit : Paraloid® B72.

Type de résine : Résine acrylique thermoplastique polymérisant par évaporation du solvant.

Fournisseur : Inconnu.

Fiche technique : Disponible sur *The Dow Chemical Company* [En ligne]. [Consulté le 27 janvier 2015].

http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b-72_100_pct/tds/paraloid_b-72_100_pct.pdf

Résine acrylique Super Duroffix® pour la consolidation légère des spécimens :

Nom du produit : « Super Duroffix® S 5053 »

Type de résine : Inconnu.

Fournisseur : Zweihorn®, adresse inconnue. Contact : zweihorn@akzonobel.com

Web : <http://www.zweihorn.com/fr.html>

Fiche technique : Indisponible.

Annexe 2 : Matériel employé pour cette recherche

Le matériel employé pour cette recherche (marqué d'un carré □ dans le texte) est classé ci-dessous par catégorie (produits, outils et appareillage) et par ordre alphabétique.

Référence	Fabriquant/fournisseur
Produits	
Acétate d'éthyle , pureté > 99,99 %, référence n° E/0906/15	Fisher Scientific UK Limited Bishop Meadow Road UK – Loughborough, LE11 5RG Tél : 0044 1509 23 18 93 Mail : info@fisher.co.uk
Acide acétique liquide, pureté ≥ 99,5 %, référence n° 45726-1L-F	Sigma-Aldrich Chemie S.a.r.l. L'Isle d'Abeau Chesnes F – 38297 Saint-Quentin Fallavier Tél. : 0033 800 21 14 08 Mail : FRACS@sial.com
Acide citrique monohydraté en poudre ANALYPUR®, pureté ≥ 99,5 %, référence n° A4706108	Fisher Scientific S.A.S. Parc d'Innovation Boulevard Sébastien Brant F – 67403 Illkirch Cedex Tél : 0033 388 67 14 14 Mail : fr.fisher@thermofisher.com
Acide citrique monohydraté en poudre RECTAPUR®, pureté ≥ 99,0 %, référence n° 20 273.292	VWR International S.A.S (anciennement Prolabo) Le Périgares – Bâtiment B 201, Rue Carnot F – 94126 Fontenay-sous-Bois Tél. : 0033 825 02 30 30 Mail : service.clients@fr.vwr.com
Acide formique liquide, pureté ≥ 98 %, référence n° 1.00263.2500	Merck KGaA Frankfurter Strasse 250 DE- 64293 Darmstadt Tél. : 0049 61 51 72 – 0 Mail : service@merckgroup.com
Acide sulfamique en poudre, pureté ≥ 99,3 %, référence n° 383120	Sigma-Aldrich Chemie S.a.r.l. L'Isle d'Abeau Chesnes F – 38297 Saint-Quentin Fallavier Tél. : 0033 800 21 14 08 Mail : FRACS@sial.com
Acide tartrique en poudre, pureté ≥ 99,5 %, référence	VWR International S.A.S

n° 20.718	(anciennement Prolabo) Le Périgares – Bâtiment B 201, Rue Carnot F – 94126 Fontenay-sous-Bois Tél. : 0033 825 02 30 30 Mail : service.clients@fr.vwr.com
Ammoniac : Ammonium Hydroxyde, solution à 25 % dans l'eau, référence 21 191.364.	VWR International S.A.S (anciennement Prolabo) Le Périgares – Bâtiment B 201, Rue Carnot F – 94126 Fontenay-sous-Bois Tél. : 0033 825 02 30 30 Mail : service.clients@fr.vwr.com
Calcite en poudre pour analyses R.P. NORMAPUR®, pureté ≥ 99,5 %, référence n° 22 300.290	VWR International S.A.S (anciennement Prolabo) Le Périgares – Bâtiment B 201, Rue Carnot F – 94126 Fontenay-sous-Bois Tél. : 0033 825 02 30 30 Mail : service.clients@fr.vwr.com
Citrate de calcium tétrahydraté en poudre, pureté 99 %, référence n° 359734-250G	Sigma-Aldrich Chemie S.a.r.l. L'Isle d'Abeau Chesnes F – 38297 Saint-Quentin Fallavier Tél. : 0033 800 21 14 08 Mail : FRACS@sial.com
Hydroxyapatite en poudre : Phosphate de calcium tribasique, référence n° C3161	Sigma-Aldrich Chemie S.a.r.l. L'Isle d'Abeau Chesnes F – 38297 Saint-Quentin Fallavier Tél. : 0033 800 21 14 08 Mail : FRACS@sial.com
Paraloid® B72 : résine acrylique thermoplastique, référence n° 67400	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG Hauptstrasse 41-47 DE – 88317 Aichstetten Tél. : 0049 7565 91 44 80 Mail : info@kremer-pigmente.de
Phosphate de calcium monocalcique pur, référence n° 22.403	VWR International S.A.S (anciennement Prolabo) Le Périgares – Bâtiment B 201, Rue Carnot F – 94126 Fontenay-sous-Bois Tél. : 0033 825 02 30 30 Mail : service.clients@fr.vwr.com

Outils	
Kit de Mohs : Mohs minerals hardness test set, reference n° 10276.	Glashobby webshop Regge 9 NL – 3904 NM Veenendaal Tél. : 0031 318 51 90 71 Mial : info@glashobby-webshop.nl
Mylar® , film polyester transparent, référence produit « Melinex 400 polyester film = Mylar D – Highly transparent »	Stouls Rue de l'Orme Saint Germain F – 91165 Champlan Cedex Contact : par le site internet, www.stouls.com
Papiers filtres n° 1 , article n° 08322712	VWR International S.A.S (anciennement Prolabo) Le Périgares – Bâtiment B 201, Rue Carnot F – 94126 Fontenay-sous-Bois Tél. : 0033 825 02 30 30 Mail : service.clients@fr.vwr.com
Appareillage	
Appareil photo Sony®, modèle NEX-3NL, objectif 3.5/30 macro	Sony Europe Limited Web : www.sony.fr
Balance de précision AT261 DeltaRange®, précision ± 0,1 mg	Mettler-Toledo SAS 18/20 avenue de la Pépinière F – 78220 Viroflay Tél. : 0033 1 30 97 17 17 Web : fr.mt.com/fr
Bandelettes colorimétriques indicatrices d'ions Ca²⁺ : Quantofix® Calcium, 10-100 mg/L Ca ²⁺ , réf. produit 913 24	Macherey-Nagel GmbH & Co. KG Neumann-Neander Str. 6-8 DE – 52355 Düren Tél. : 0049 24 21 969 0 Mail : info@mn-net.com
Bandelettes colorimétriques indicatrices de pH : pH-indicator strips (non-bleeding), pH 0-14 Universal indicator	Merck KGaA Frankfurter Strasse 250 DE- 64293 Darmstadt Tél. : 0049 61 51 72 – 0 Mail : service@merckgroup.com
Diffractomètre de Rayons X (DRX) : Appareil D2 Phaser	Bruker AXS S.A.S. 4, Allée Lorentz, Parc de la Haute Maison – Bâtiment A5 F - 77420 Champs-sur-Marne Tél. : 0033 160 95 90 00 Mail : secret@bruker-axs.fr

Dôme lumineux Lightune®	Lightune Europe 20, Rue de Saint Philbert 44118 F – La Chevrolière Tél. : 0044 330 00 10 349 Mail : contact@lightune.com
Loupe binoculaire SteREO Discovery.V20, connecté au programme de pilotage et de prise de vue Archimed	Carl Zeiss SAS 100 Route de Versailles – CS 20501 F – 78161 Marly le Roi Cedex Tél. : 0033 134 80 20 00 Mail : czf.fr@zeiss.com
Microscope électronique à balayage (MEB) : Appareil SU3500	Hitachi High-Technologies Canada, Inc. Web : http://hitachi-hta.com/
Microscope infrarouge à transformée de Fourier : Nicolet™ Continuum™ XL FT-IR Imaging Microscope	Thermo Fisher Scientific Inc. Web : www.thermoscientific.fr
pH-mètre : pH/Ion Analyzer MA 235, muni de l'électrode InLab® Expert Prio pH	Mettler-Toledo SAS 18/20 avenue de la Pépinière F – 78220 Viroflay Tél. : 0033 1 30 97 17 17 Web : fr.mt.com/fr
Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier : Spectromètre FT-IR Nicolet™ 6700	Thermo Fisher Scientific Inc. Web : www.thermoscientific.fr
Spectromètre Raman : Appareil Renishaw® inVia Raman Microscope	Renishaw® S.A.S. 15, rue Albert Einstein Champs sur Marne F – 77447 Marne la Vallée Cedex 2 Tél. : 0033 164 61 84 84 Mail : France@Renishaw.com
Titrettes indicatrices de teneur en ions Ca²⁺ : Titrets calcium hardness, gamme 50 – 500 ppm Ca ²⁺ , ref. produit K1705	Chemetrics USA - 20138-0214 Calverton Mail : prodinfo@chemetrics.com
Titrettes indicatrices de teneur en CaCO₃ : Titrets dureté tot 20-200 ppm, gamme 20 – 200 ppm CaCO ₃ dureté totale, ref. produit K4520	Chemetrics USA - 20138-0214 Calverton Mail : prodinfo@chemetrics.com

Annexe 3 : Analyses DRX, Raman et MEB d'échantillons de matrice provenant du niveau 2 de l'horizon Sceltrich

Objectifs : Déterminer la composition des nodules calcaires et des zones gris-noir de la roche du niveau 2 de l'horizon Sceltrich, afin de savoir quels composés seront attaqués par le traitement acide et dans quelle mesure.

Méthodologie : Les analyses ont été exécutées sur des échantillons comportant des nodules calcaires et des zones gris-noir. Les analyses DRX ont d'abord été effectuées afin d'obtenir des données globales concernant la composition de la roche. Les analyses Raman réalisées ensuite à un grossissement de 20 à 50X ont permis l'identification des agrégats visibles dans la roche. Pour confirmer les hypothèses formulées suite aux analyses DRX et Raman, ainsi que pour observer la structure de certains agrégats (notamment de la pyrite), des observations MEB et cartographies MEB-SDE ont enfin été mises en oeuvre.

Analyses DRX

Méthodologie : Les analyses ont été réalisées sur un échantillon représentatif de matrice (Fig. A2.1). Pour identifier la composition spécifique de ces différentes zones, les nodules calcaires de couleur brun-beige et les zones gris-noir de la roche ont été analysées séparément. Pour ce faire, elles ont été séparées à l'aide d'un microtour muni d'une lame diamantée. Le rectangle orange sur la Fig. A2.1 indique la zone d'échantillonnage pour l'analyse des parties gris-noir de la roche, alors que le rectangle noir indique celle pour l'analyse des nodules calcaires.

Synthèse : Les résultats montrent que les zones gris-noir de la roche comportent une part importante de calcite (CaCO_3) ainsi que du quartz (SiO_2), de la pyrite (FeS_2), de l'orthoclase (KAlSi_3O_8), de la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), de la muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) et de la baryte (BaSO_4) (Fig. A2.2). Les nodules calcaires semblent majoritairement composés de calcite, et contiennent du quartz, de la baryte, ainsi que de l'orthoclase (provenant éventuellement des zones gris-noir) (Fig. A2.3).



Fig. A3.1 : Échantillon analysé par DRX. Le rectangle orange indique l'emplacement de prise d'échantillon pour l'analyse des zones gris-noir de la roche. Le rectangle noir indique celui pour l'analyse des nodules calcaires. C.Bugnon©CRCC

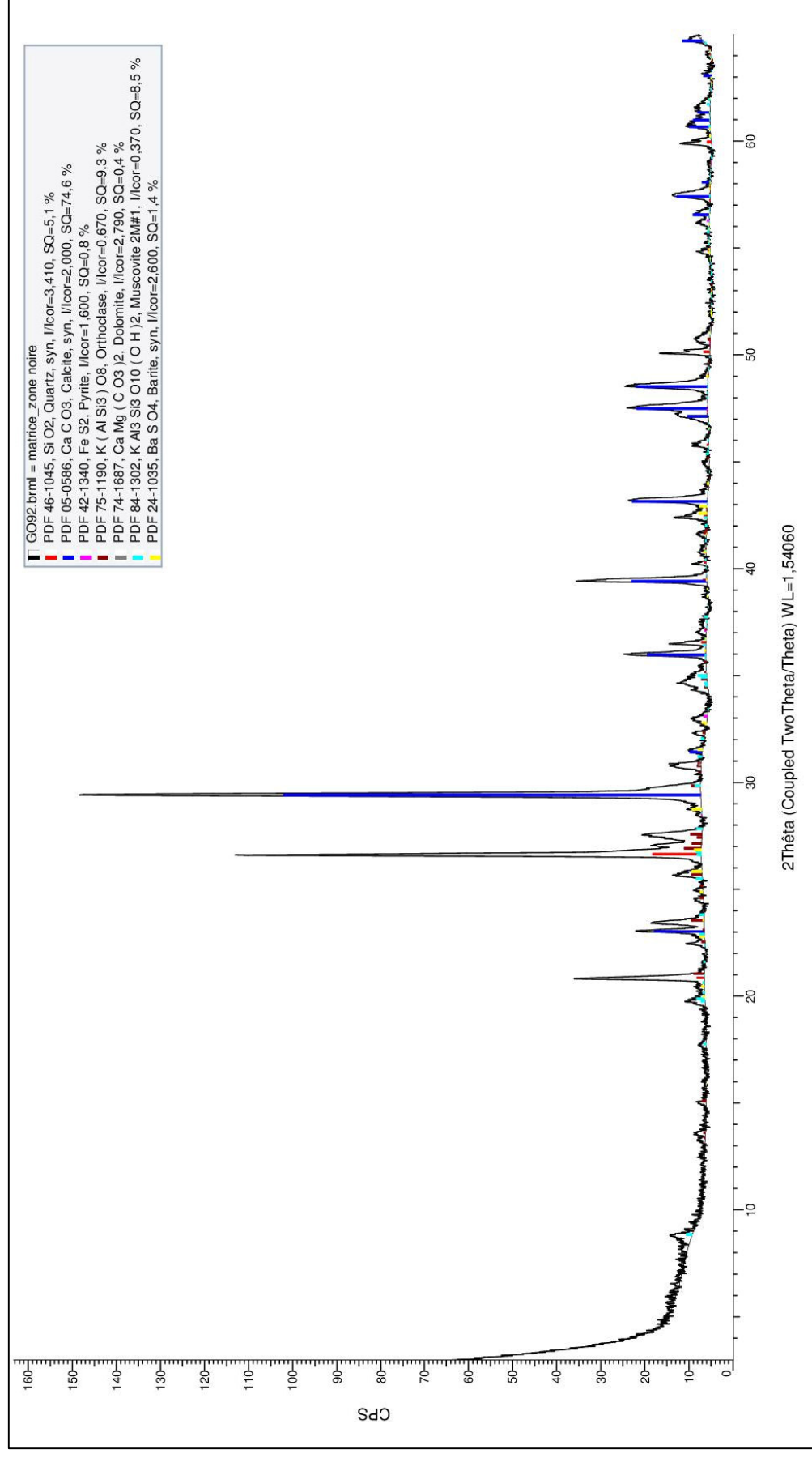


Fig. A3.2 : Spectre d'analyse DRX des fragments de couleur gris-noir provenant de l'échantillon illustré à la Fig. A2.1. Ces zones de la roche comprennent une part importante de calcite, ainsi que du quartz, de la pyrite, de l'orthoclase, de la dolomite, de la muscovite et de la baryte. O.Belhadj et C.Bugnon©CRCC

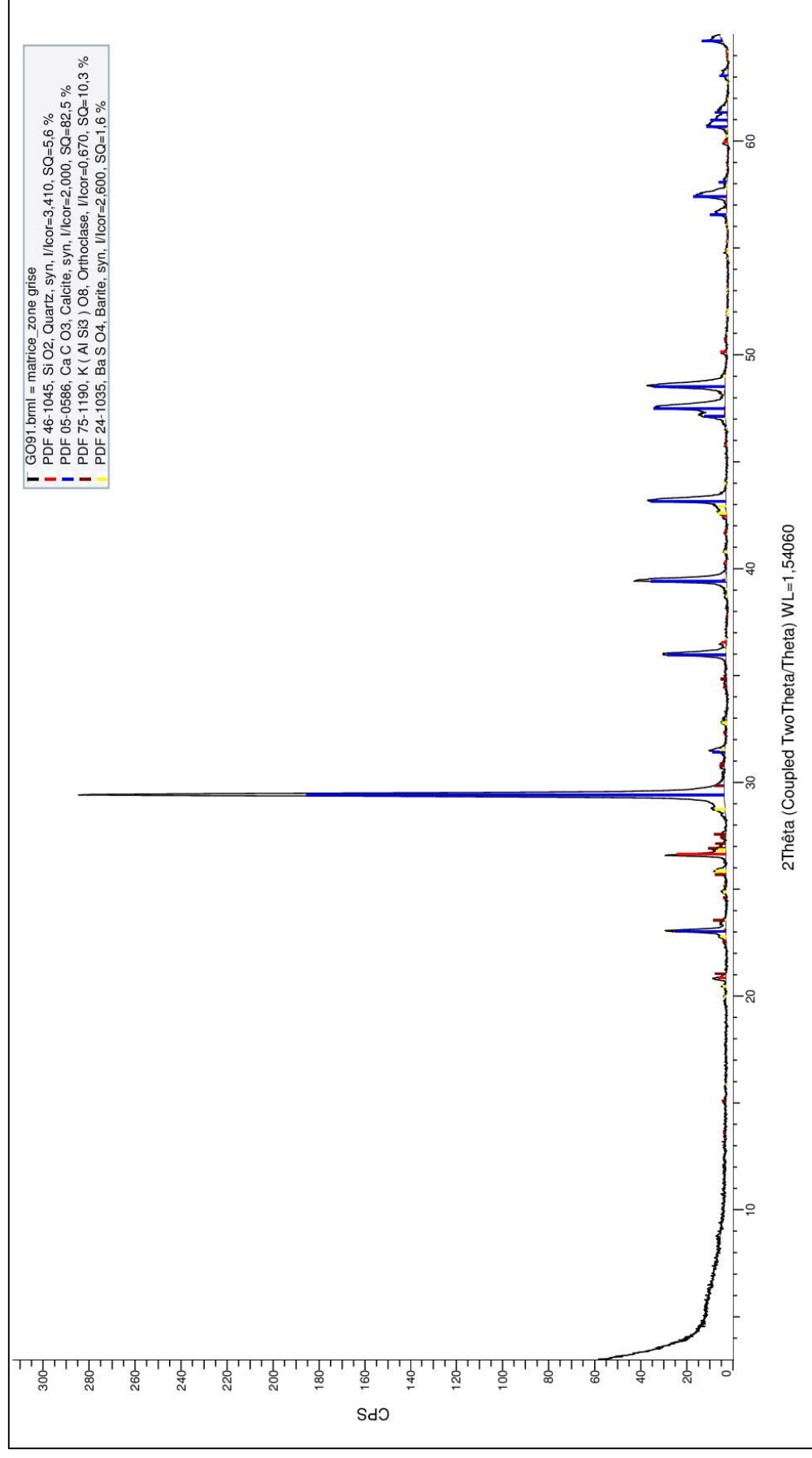


Fig. A3.3 : Spectre d'analyse DRX des fragments de couleur brun-beige correspondant aux nodules calcaires de l'échantillon illustré à la Fig. A2.1. Ces zones de la roche comprennent une part importante de calcite, ainsi que du quartz, de la baryte et de l'orthoclase (cette dernière provenant éventuellement des zones gris-noir de la roche). O.Belhadj et C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman et MEB

Méthodologie : Afin d'observer si la chaleur produite par la scie lors du découpage des échantillons provoque la transformation de certains composés, des analyses Raman puis MEB ont été réalisées sur les faces sciées de 2 échantillons représentatifs, et sur la face fracturée (sans apport de chaleur) d'un troisième échantillon représentatif.

Synthèse : Les résultats de l'ensemble des analyses étant similaires, nous ne présentons ici que ceux effectués sur l'un des échantillons sciés (Fig. A2.4). Les analyses montrent que les zones gris-noir se composent principalement d'aluminium et de silicium et contiennent de l'oxygène, du carbone, du potassium et du magnésium (cartographie MEB-SDE à la Fig. A2.10). Les zones brun-beige sont majoritairement constituées de calcite (analyses Raman à la Fig. A2.6 et cartographies MEB-SDE à la Fig. A2.10). Des amas de baryum et de soufre (baryte) (cartographies MEB-SDE à la Fig. A2.10), ainsi que de la pyrite sous forme framboïdale (Fig. A2.8) et rubanée sont répartis dans l'ensemble de la roche. Ceci rejoint les résultats des analyses DRX (Fig. A2.2 et A2.3) et indique donc que le découpage n'a visiblement pas modifiée la composition des échantillons.



Fig. A3.4 : Echantillon de matrice employé pour les analyses Raman et MEB. Les rectangles noirs indiquent les emplacements des Fig. A2.5 et A2.7. C.Bugnon©CRCC

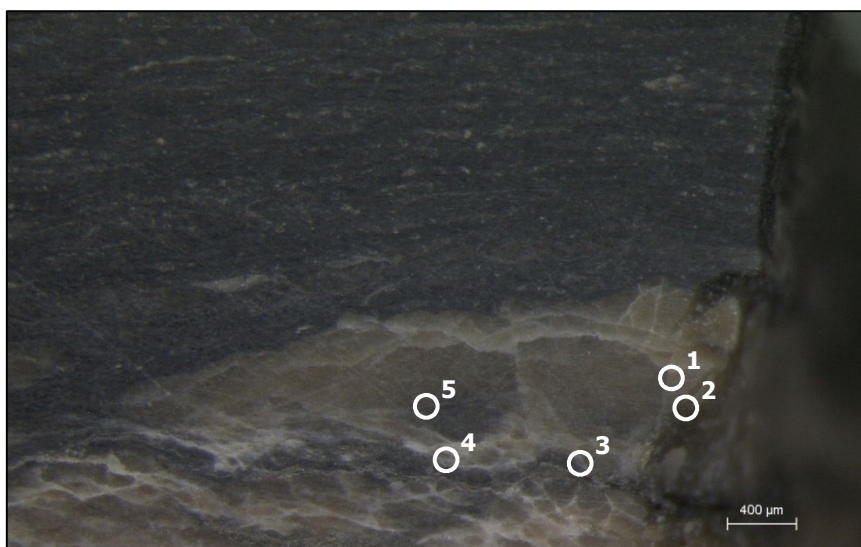


Fig. A3.5 : Détail de l'échantillon, grossissement 20X. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A2.6). C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 532 nm. Grossissement 50X. Puissance du laser : 5 à 10 %.

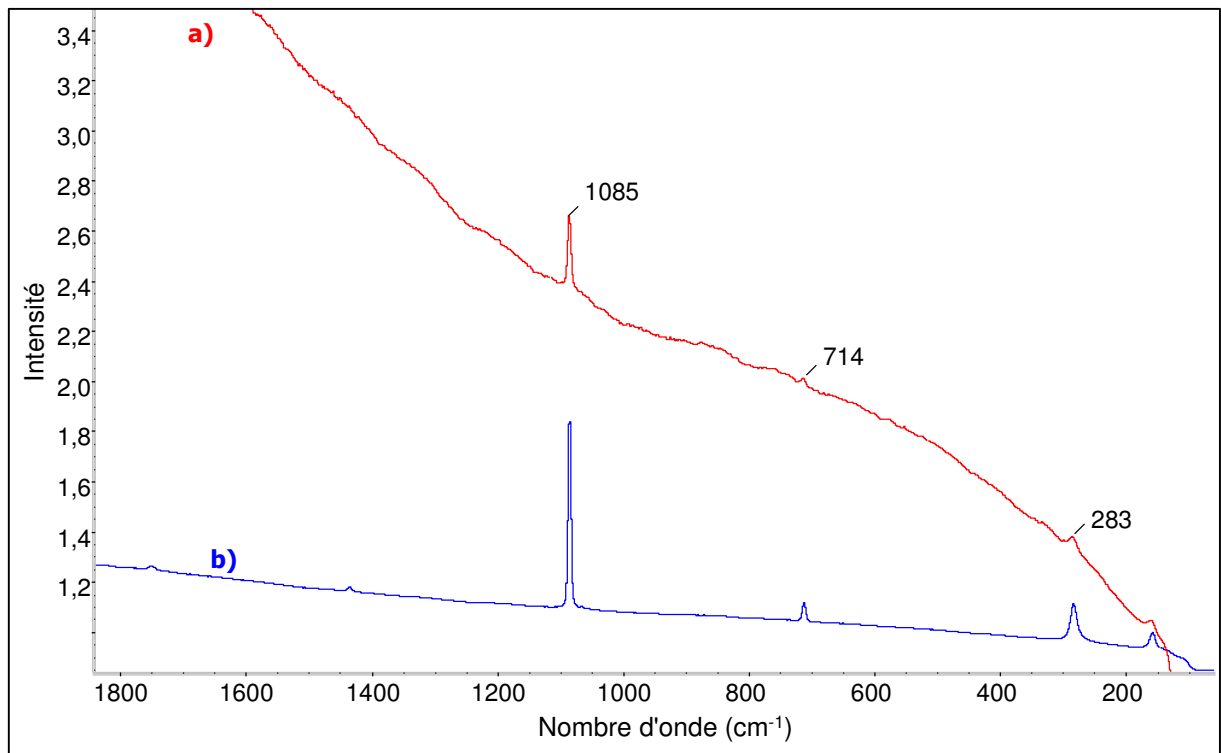


Fig. A3.6 : Le spectre Raman **b)**, représentatif des 5 spectres réalisés sur l'échantillon de matrice (Fig. A2.5), est similaire au spectre de poudre de calcite pure R.P. NORMAPUR® **(a)**. Tous deux comprennent les pics caractéristiques de la calcite à 1085 cm^{-1} , 714 cm^{-1} et 283 cm^{-1} . Cela indique que les zones brun-beige de la matrice sont constituées principalement de calcite. C.Bugnon©CRCC

Analyses MEB :

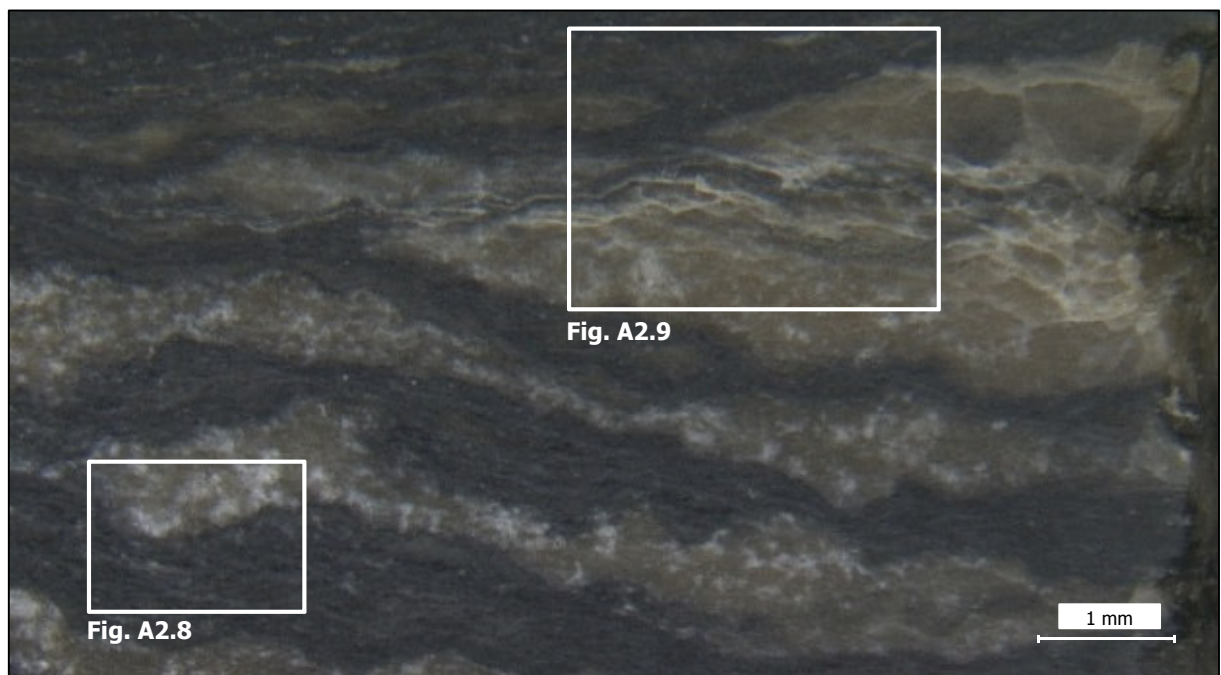


Fig. A3.7 : Détail de l'échantillon. Les rectangles blancs indiquent l'emplacement des images MEB (Fig. A2.8 et A2.9). C.Bugnon©CRCC

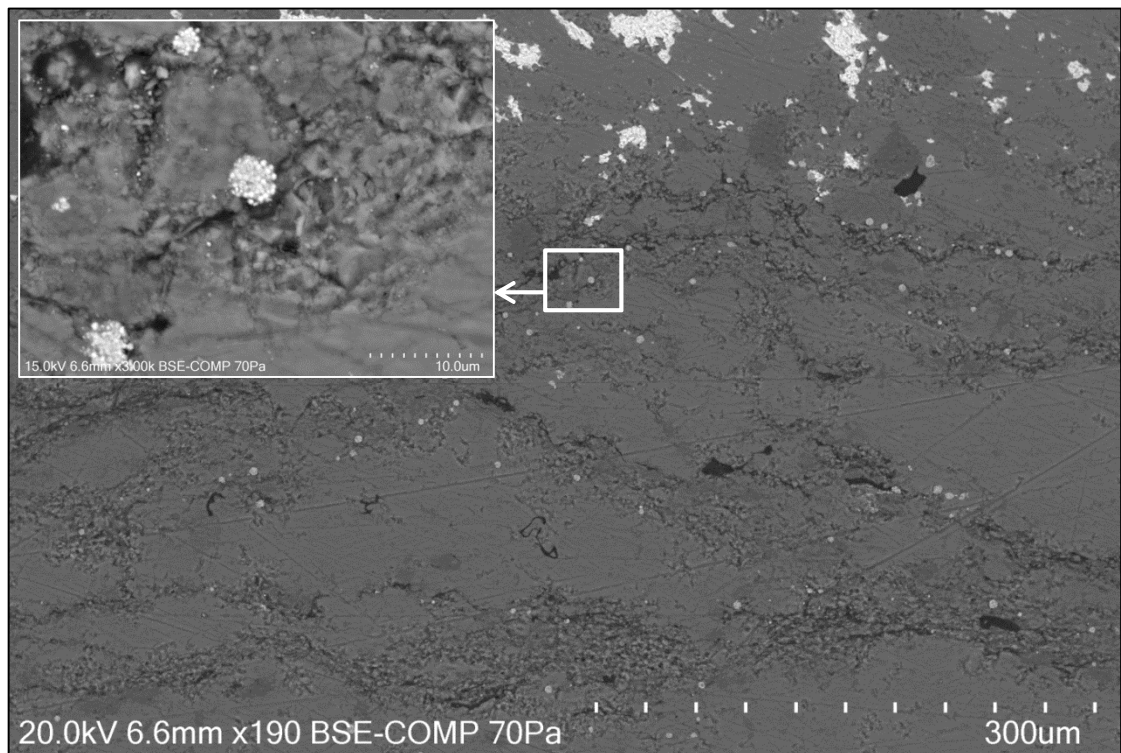


Fig. A3.8 : Image MEB de la zone indiquée à la Fig. A2.7. On constate que des cristaux de pyrite framboïdale sont dispersés dans la roche, en particulier dans les zones gris-noir (rectangle blanc). C.Bugnon©CRCC

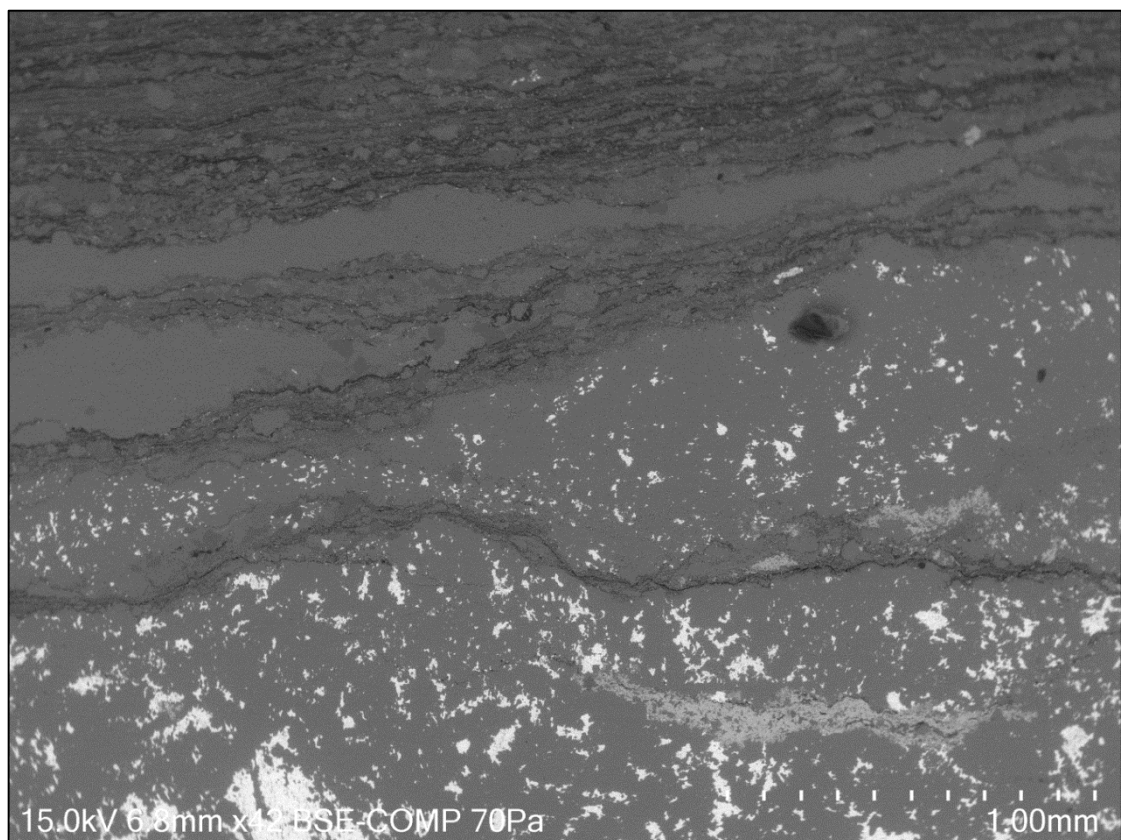
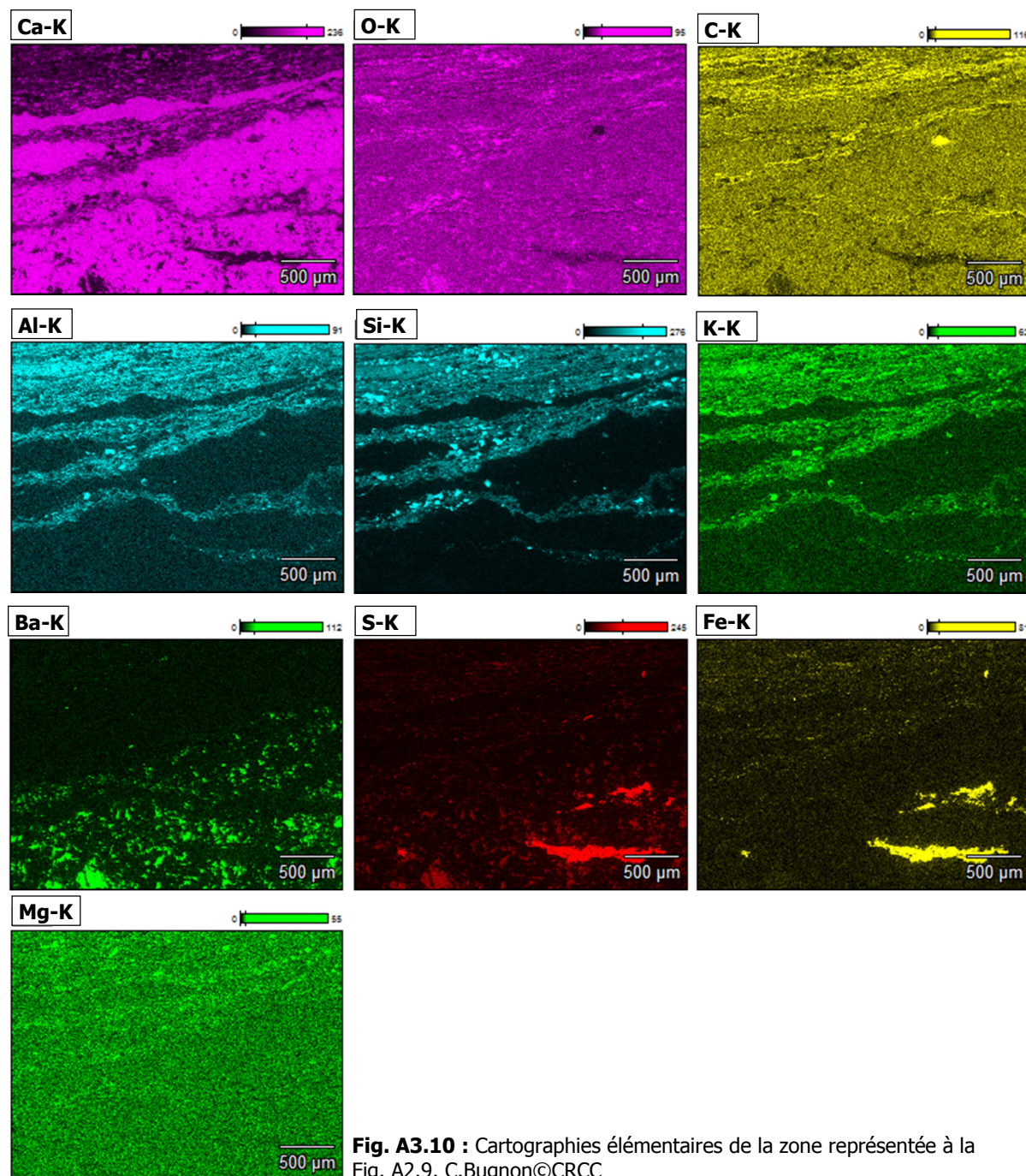


Fig. A3.9 : Image MEB de l'emplacement indiqué par un rectangle blanc sur la Fig. A2.7, correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A2.10). C.Bugnon©CRCC



Annexe 4 : Analyses Raman et MEB de 2 spécimens provenant de l'horizon Sceltrich

Objectif : Déterminer la composition des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich, afin de formuler des hypothèses concernant leur éventuelle altération par les traitements acides.

Méthodologie : Les analyses ont été réalisées sur 2 spécimens fournis par le MCSN, qui comportent des zones brunes de teinte variable, ainsi que des zones noires (Fig. A3.1, A3.3 et A3.6). Les zones brunes ont d'abord été analysées par microscopie Raman afin de déterminer si leur composition est homogène malgré les variations de teinte observées. Ces analyses n'ont pas permis d'identifier leur composition. De plus, l'analyse Raman des zones noires n'a pas fourni de signal. C'est pourquoi des images, cartographies et pointés MEB-SDE ont ensuite été réalisés.

Synthèse : La composition des zones brunes est homogène, même si leur teinte varie du clair au foncé ; les spectres Raman des zones brun foncé sont identiques aux spectres des zones plus claires (Fig. A3.2 et A3.8), et les images (Fig. A3.4 et A3.13), cartographies élémentaires (Fig. A3.5, A3.11 et A3.14) et pointés MEB-SDE (Tableau A3.1 et A3.2) indiquent que leur composition élémentaire est homogène. Les cartographies MEB-SDE montrent que ces zones sont majoritairement constituées d'oxygène, calcium et phosphore. La composition des zones noires diffère. Elles sont particulièrement riches en carbone (cartographies MEB-SDE aux Fig. A3.5, A3.11 et A3.14).

« Spécimen 1 », non traité

Description : Amas d'os et d'écailles découvert par fracturation de la roche dans son épaisseur sur une ligne de clivage préexistante (Fig. A3.1). Non traité et sans numéro d'inventaire.



Fig. A4.1 : « Spécimen 1 », grossissement 7.5X. Le spécimen se distingue de la matrice par sa couleur plus foncée et par sa brillance. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A3.2). C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 785 nm. Grossissement 50X. Puissance du laser : 0,1 %.

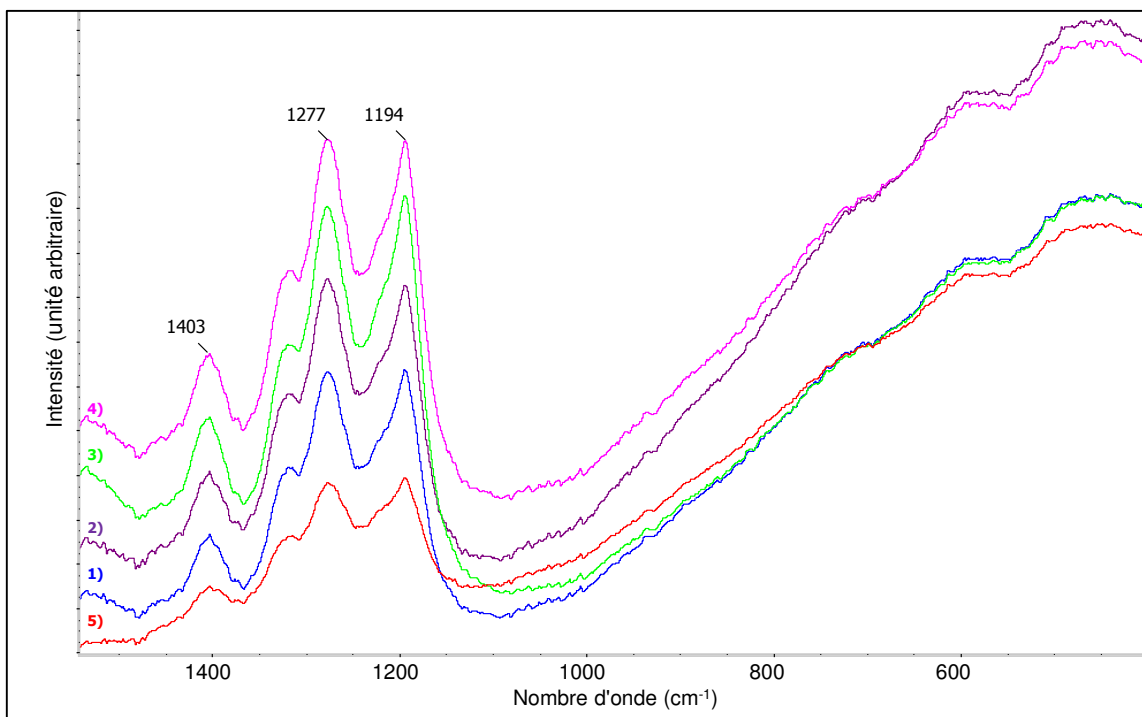


Fig. A4.2 : Tous les spectres Raman réalisés aux emplacements indiqués sur la Fig. A3.1 présentent la même signature (pics caractéristiques à 1403 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} et 1194 cm^{-1}), avec laquelle aucune correspondance n'a été trouvée. Il ne s'agit pas de calcite (pic caractéristique à 1085 cm^{-1}), dolomite (pic à 1098 cm^{-1}), quartz (pic à 465 cm^{-1}), orthoclase (pic à 515 cm^{-1}) ou muscovite (pic à 700 cm^{-1}), composants de la matrice. Ce n'est pas non plus du phosphate de calcium (pic à 963 cm^{-1}), que l'on pouvait s'attendre à détecter vu les résultats d'analyses MEB.¹⁸⁰ Cette signature pourrait correspondre à de la matière organique.

Analyses MEB-SDE :



Fig. A4.3 : Zone du « Spécimen 1 » photographiée et cartographiée au MEB-SDE (Fig. A3.4 et A3.5). Grossissement 20X. Les ovals blancs indiquent l'emplacement de zones plus noires. C.Bugnon©CRCC

¹⁸⁰ Les valeurs indiquées ici pour les pics caractéristiques des différents composés sont issus de la base de donnée Ruff. Ruff [En ligne]. [Consulté le 24 juin 2015]. <http://ruff.info/>



Fig. A4.4 : Image MEB de l'emplacement indiqué par un rectangle blanc sur la Fig. A3.3, correspondant à la zone cartographiée (Fig. A3.5). Les cercles blancs indiquent l'emplacement des pointés MEB-SDE, détaillés dans le Tableau A3.1. C.Bugnon©CRCC

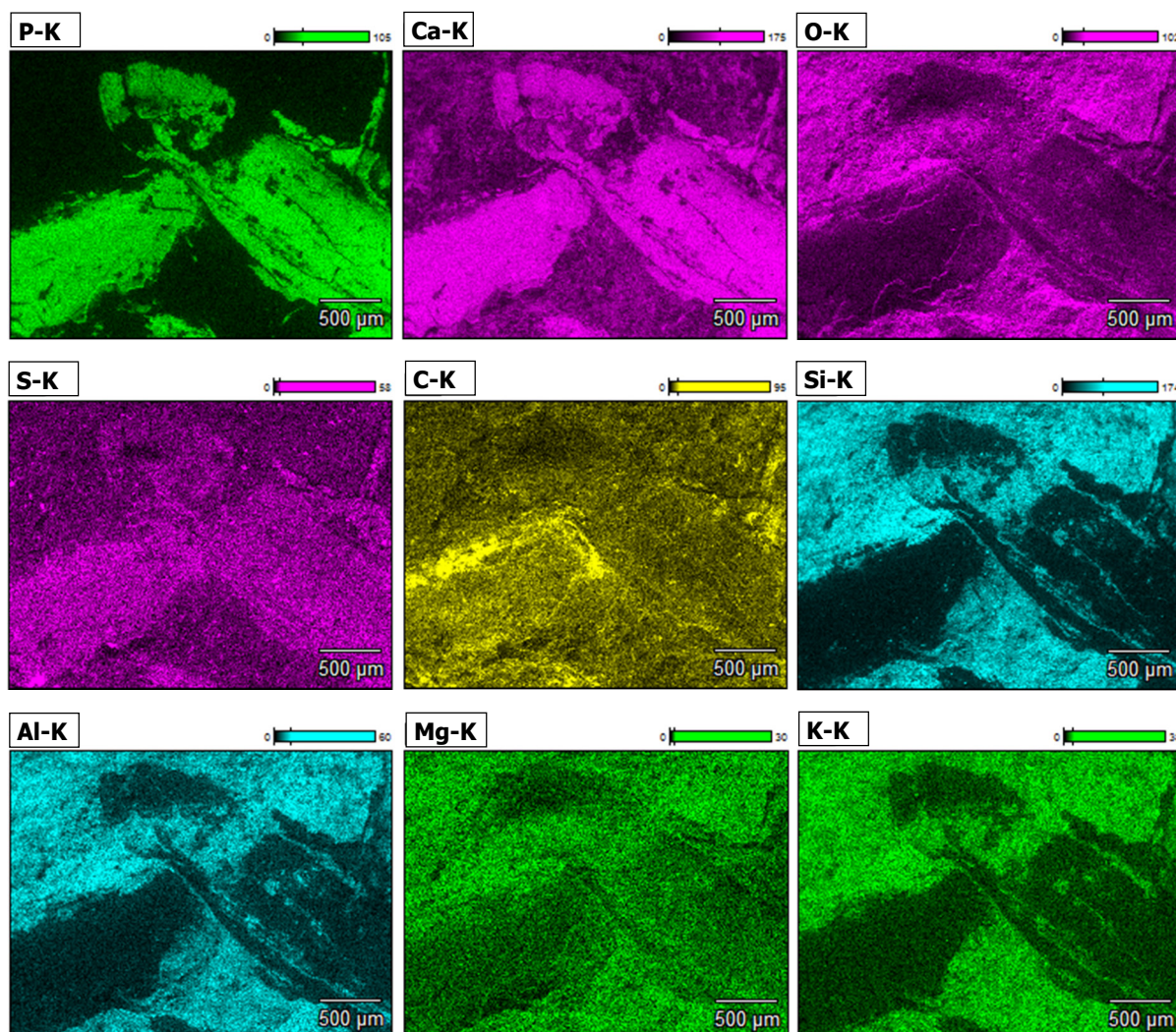


Fig. A4.5 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A3.4. C.Bugnon©CRCC

Point	C-K	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	P-K	S-K	K-K	Ca-K	Ti-K	Fe-K	Zn-K
1	6.0	58.2	0.8	0.2	0.2	1.0	10.2	0.5	0.2	22.4	0.1	0.1	
2	4.0	58.9	0.4	0.3	1.3	3.7	6.8	0.5	0.6	23.2	0.2	0.1	
3	5.6	59.9	1.0	0.2	0.3	1.1	9.5	0.9	0.2	21.1	0.1	0.1	0.0
4	5.3	61.3	1.0	0.2	0.5	1.5	9.3	0.7	0.3	19.8	0.1	0.1	
5	5.3	60.7	1.0	0.2	0.1	0.8	10.0	0.6	0.1	20.9	0.1	0.1	
6	3.8	59.9	0.4	0.3	1.3	3.3	7.7	0.5	0.5	21.8	0.2	0.2	0.1

Tableau A4.1 : Pointés MEB-SDE réalisés aux emplacements indiqués sur la Fig. A3.4, indiquant la composition élémentaire en %.

« Spécimen 2 », traité mécaniquement

Description : Poisson fossile dégagé mécaniquement (Fig. A3.6). Sans numéro d'inventaire.

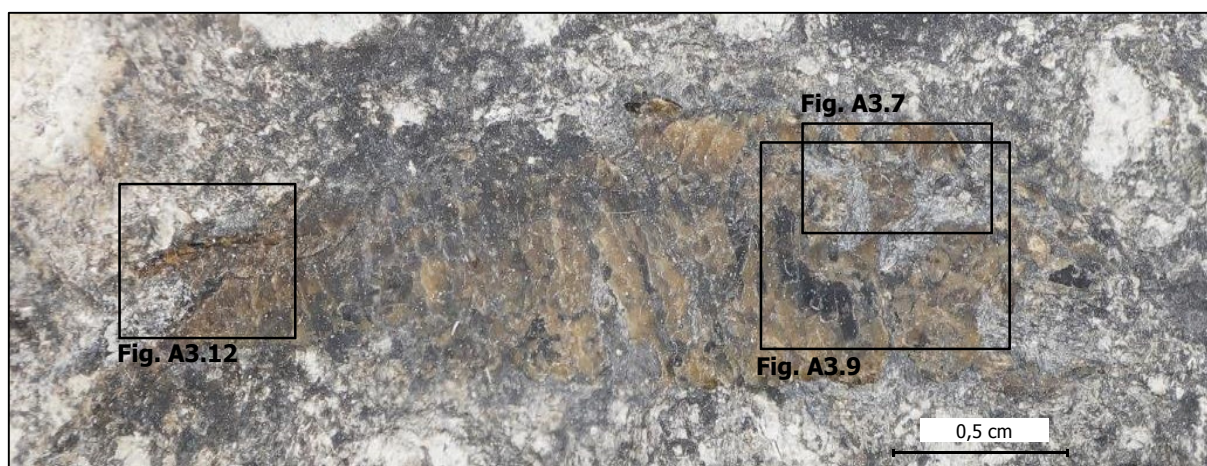


Fig. A4.6 : « Spécimen 2 », tête à droite de l'image. Le spécimen se distingue de la matrice par sa couleur brune à noire. Les rectangles noirs indiquent l'emplacement des Fig. A3.7, A3.9 et A3.12. C.Bugnon©CRCC

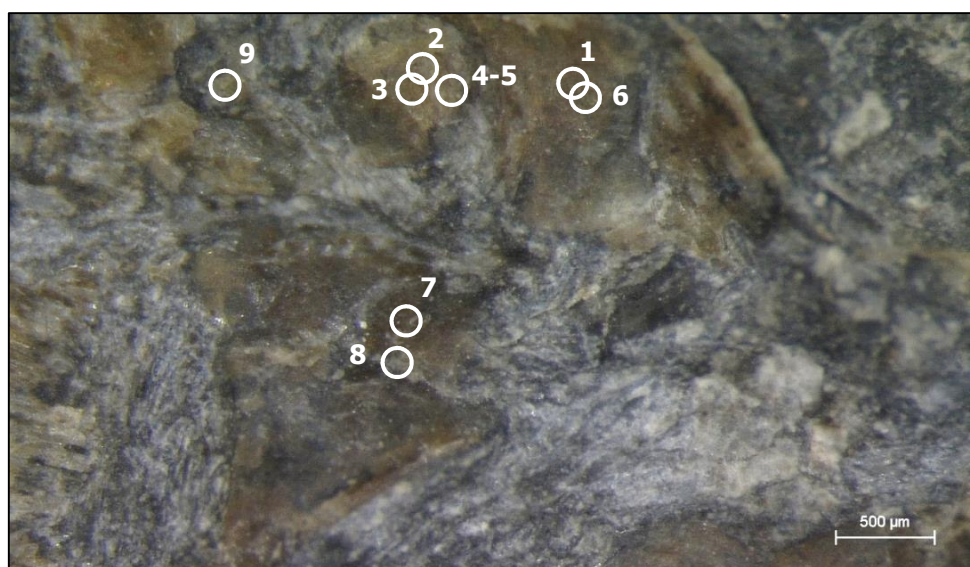


Fig. A4.7 : Détail du « Spécimen 2 », tête à droite de l'image. Grossissement 20X. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A3.8). C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 785 nm. Grossissement : 20X à 50X. Puissance du laser : 0,0001 % à 0,5 %.

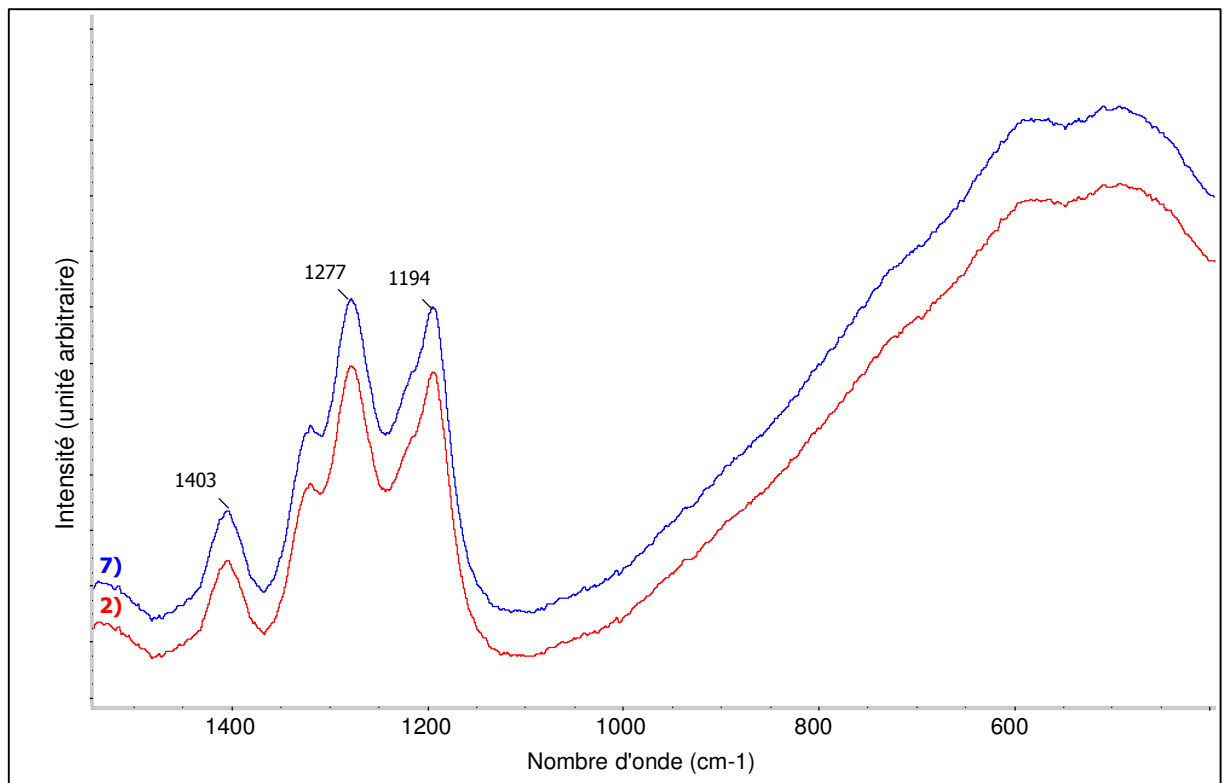


Fig. A4.8 : Spectres Raman représentatifs des 9 spectres réalisés aux emplacements indiqués sur la Fig. A3.6. Tous les spectres présentent la même signature (pics caractéristiques à 1403 cm^{-1} , 1277 cm^{-1} et 1194 cm^{-1}). Ils sont similaires à ceux réalisés sur le « Spécimen 1 » (Fig. A3.2), et n'ont pas pu être identifiés.

Analyses MEB-SDE :

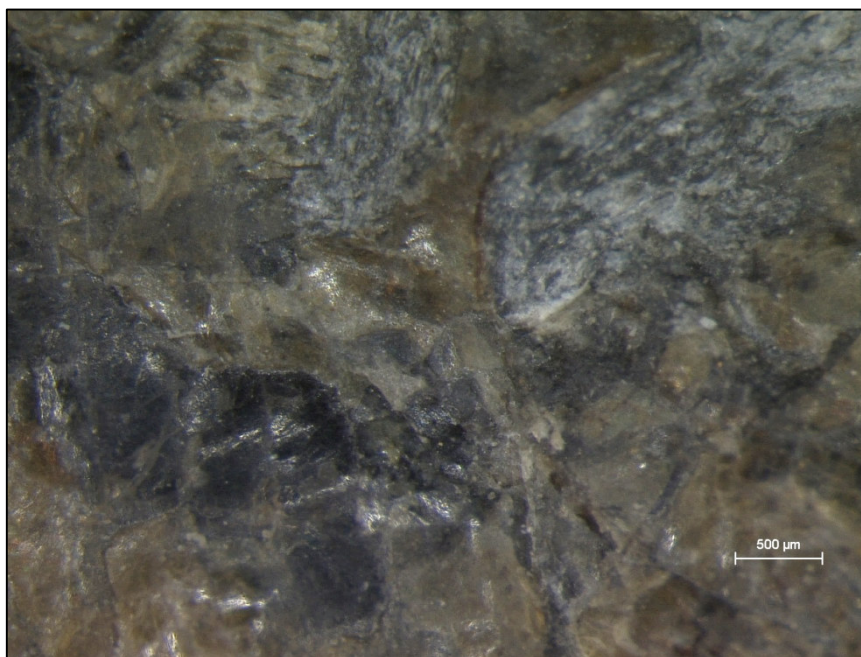


Fig. A4.9 : Détail de la zone du « Spécimen 2 » photographiée et cartographiée au MEB-SDE (Fig. A3.10 et A3.11). Grossissement 20X. Les zones grises correspondent à la matrice. C.Bugnon©CRCC

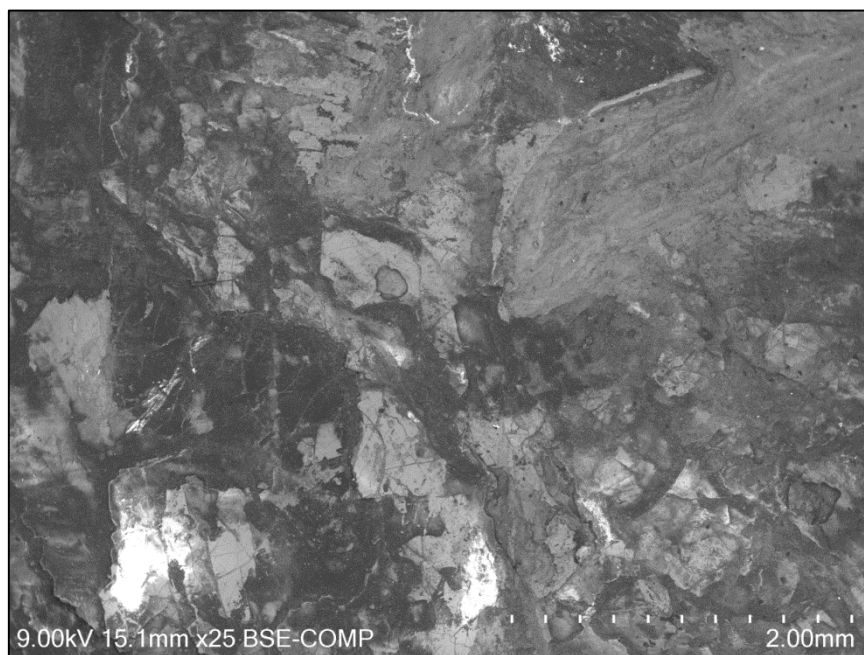


Fig. A4.10 : Image MEB du même emplacement que la Fig. A3.9, correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A3.11)
C.Bugnon©CRCC

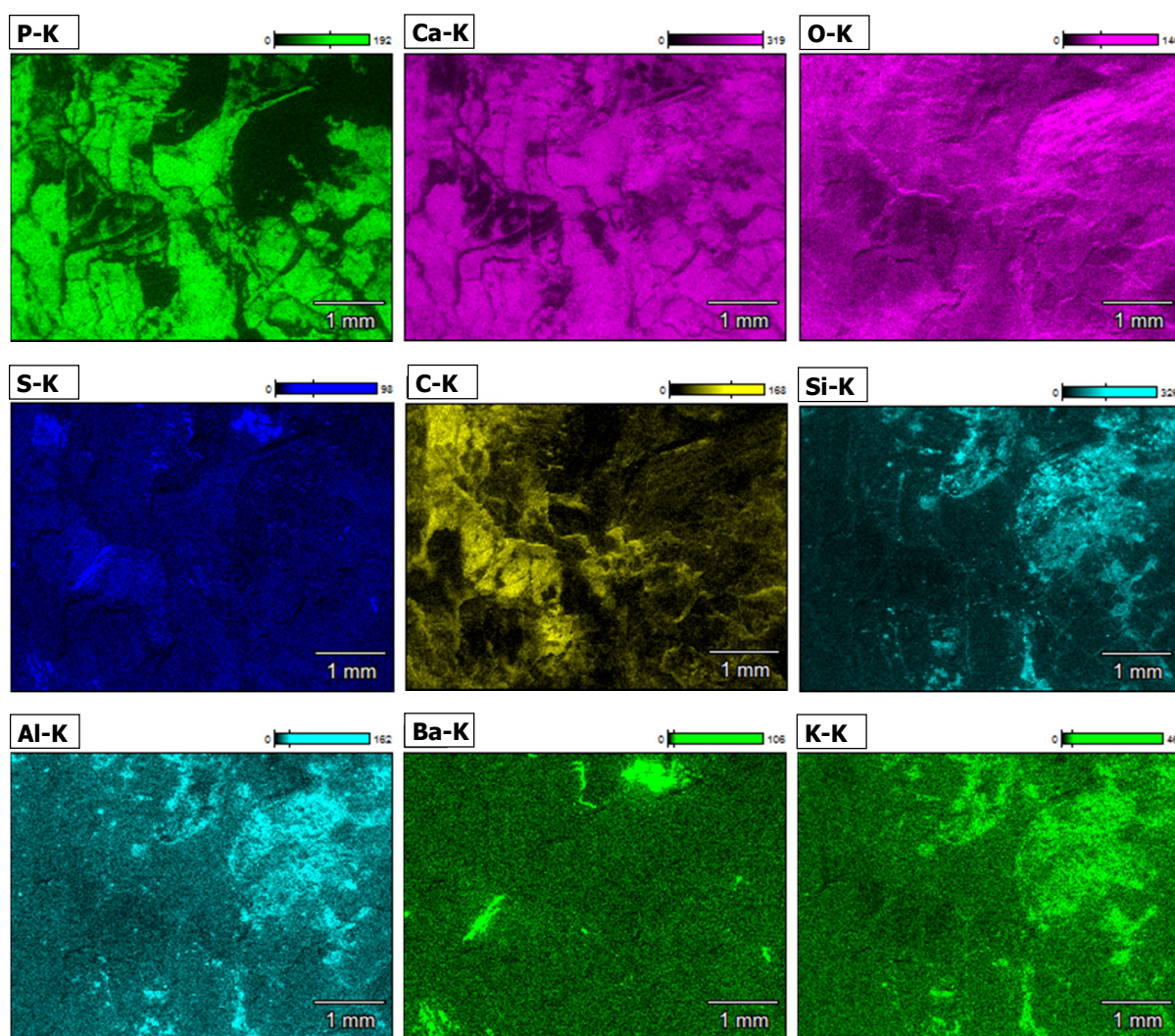


Fig. A4.11 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A3.10. C.Bugnon©CRCC

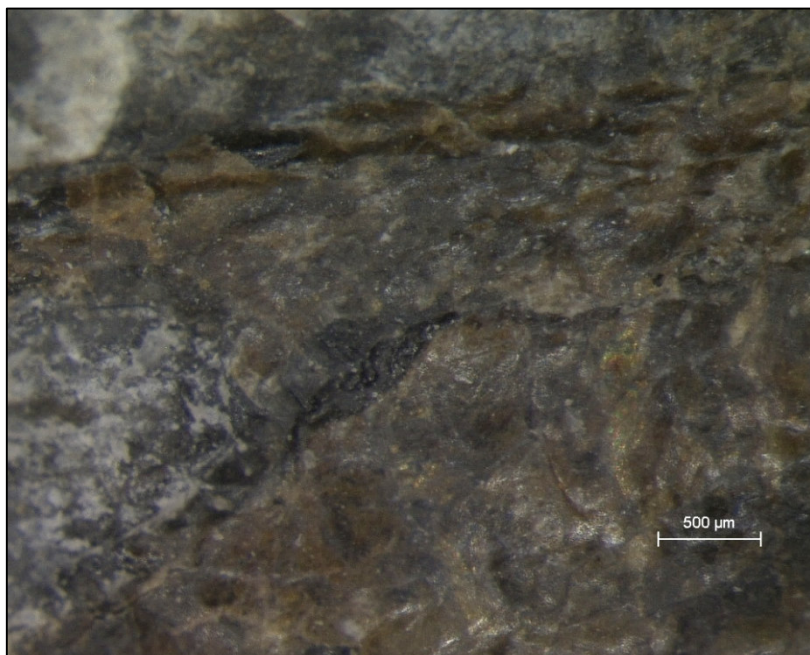


Fig. A4.12 : Détail du « Spécimen 2 » montrant une partie de sa nageoire caudale, et correspondant à la zone photographiée et cartographiée au MEB-SDE (Fig. A3.13). Grossissement 25X environ. C.Bugnon©CRCC

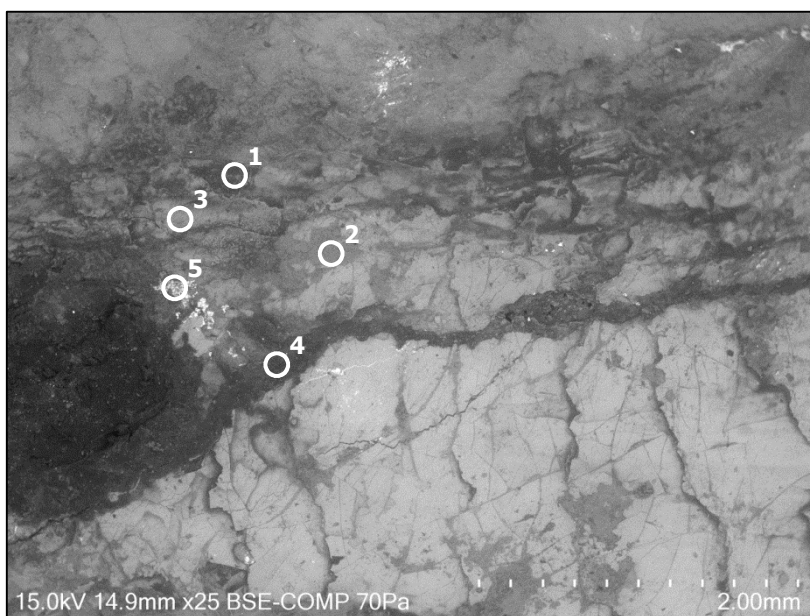


Fig. A4.13 : Image MEB du même emplacement que la Fig. A3.12, correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A3.14). Les cercles blancs indiquent l'emplacement des pointés MEB-SDE détaillés dans le Tableau A3.2. C.Bugnon©CRCC

Point	C-K	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	P-K	S-K	K-K	Ca-K	Fe-K	Ba-L
1	20.6	60.8		0.3	1.2	4.0	0.9	0.3	0.8	10.8	0.1	
2	13.8	59.0	0.3	0.5	2.7	11.6	1.8	0.2	1.2	7.8	0.6	
3	15.3	62.7	0.4	0.2	0.3	1.1	4.2	0.4	0.2	14.9	0.1	
4	51.9	38.4	0.2	0.2	0.7	1.7	1.3	0.2	0.3	4.7	0.2	0.2
5	20.0	52.4	0.6	0.3	1.5	3.8	1.9	5.7	0.6	5.9	0.3	7.0

Tableau A4.2 : Pointés MEB-SDE réalisés aux emplacements indiqués sur la Fig. A3.12, indiquant la composition élémentaire en %.

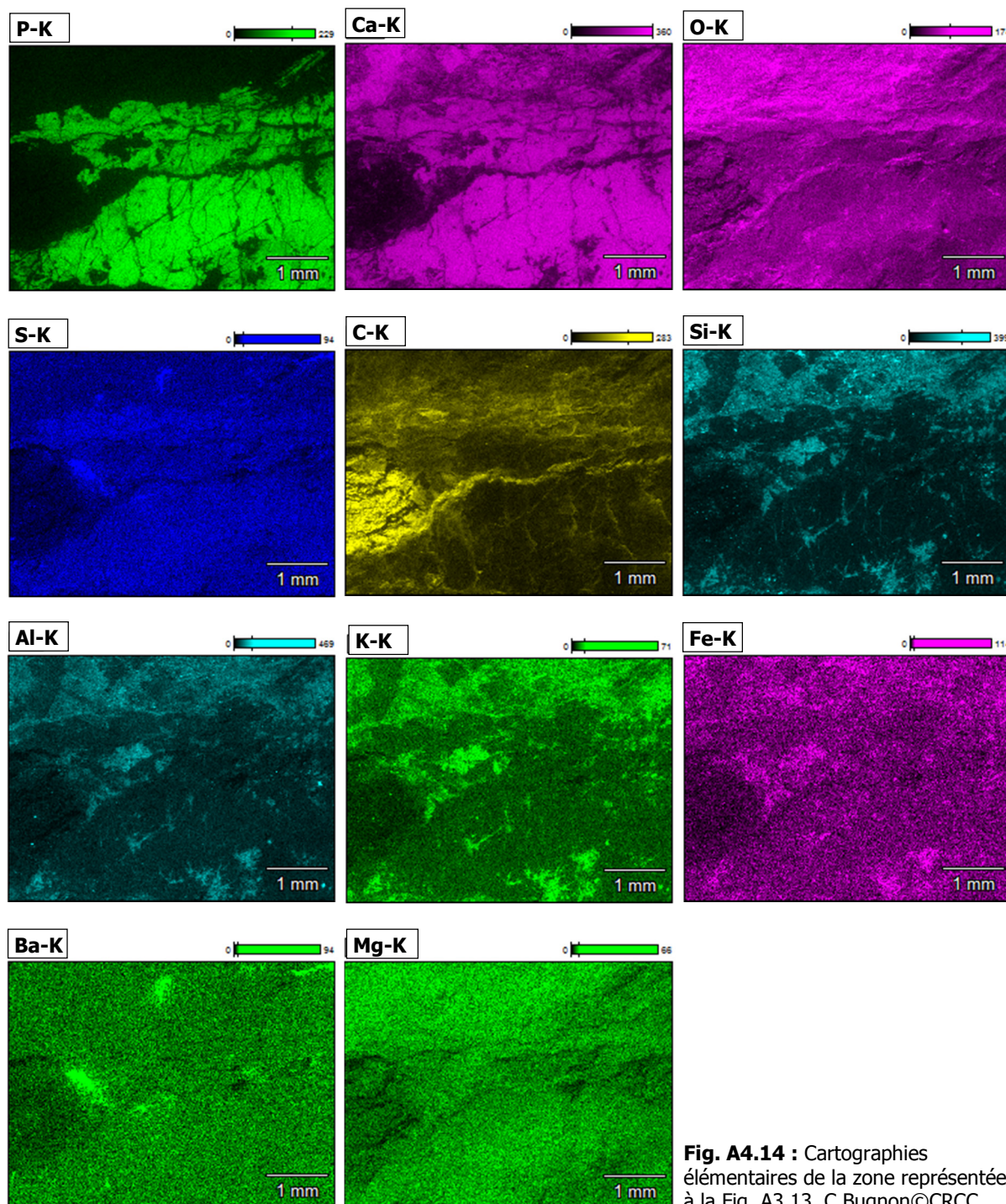


Fig. A4.14 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A3.13. C.Bugnon©CRCC

Annexe 5 : Historique de l'utilisation des acides en préparation de fossiles

Le tableau ci-dessous propose une synthèse chronologique des sources bibliographiques citées dans le texte et mentionnant l'usage d'acides pour la dissolution ou la fragilisation de roches contenant des fossiles. Les références soulignées n'ont pas pu être consultées directement. Elles sont toutefois mentionnées afin de présenter une liste aussi complète que possible. La plupart des auteurs ne précisent pas les concentrations acides employées.

Source	Acide	"Hypo-acétine"	Acétique	Chlorhydrique	Chlorhydrique et fluorhydrique	Fluorhydrique	Formique	Sulfurique	Sulfamique
Mantell, 1844, p.307									
Young, 1877 ¹⁸¹									
Holm, 1890 ¹⁸²									
Bather, 1908, p.93									
Hermann, 1909, p.293									
Walton, 1923, p.380									
Lang, 1926 ¹⁸³									
Bulman, 1931 ¹⁸⁴									
Camp et Hanna, 1937, p.38									
Toombs et Rixon, 1959, p.304, en référence au travail mené par les auteurs aux alentours de 1939									
White, 1946, p.216-217			20 %						

¹⁸¹ Young, J. « Notes on a new method of fixing fronds of Carboniferous Polyzoa on a layer of asphalt, to show the celluliferous face. » *Proceedings of the Natural History Society of Glasgow*, vol.3, 1877, p.207-210. Cité par Toombs et Rixon, 1959, p.308.

¹⁸² Holm, G. « Gotlands graptoliter ». In : *Bihang K. Svenska Vet-Akad. Handl.*, vol.16, n°7, 1890. Cité par Toombs et Rixon, 1959, p.308.

¹⁸³ Lang, W. H. « A cellulose-film transfer method in the study of fossil plants ». *Annals of Botany*, vol.40, 1926, p.710. Cité par Toombs et Rixon, 1959, p.308.

¹⁸⁴ Bulman, O. M. B. « Note on Palaeospondylus gunni, Traquair ». *Annals and Magazine of Natural History*, vol.8, London, 1931, p.179-190. Cité par Toombs et Rixon, 1959, p.308.

Annexe 6 : Sondage concernant l'utilisation d'acides en préparation de fossiles

Question à choix multiple : indiquez votre réponse en colorant le texte correspondant dans la couleur de votre choix.

Question à compléter par du texte : inscrivez votre réponse, dans la couleur de votre choix, aux emplacements indiqués.

1) Quel type de spécimens traitez-vous à l'acide (Ere, époque, règne, classe, etc.) ?

Complétez votre réponse ici.

2) Avez-vous déjà traité des spécimens avec présence de pyrite ?

- a. Oui.
 - i. La pyrite se trouvait dans la matrice.
 - ii. La pyrite se trouvait sur le spécimen.
 - iii. La pyrite se trouvait dans le spécimen.
- b. Non.
- c. Avez-vous constaté que la pyrite réagissait durant/après le traitement acide ? Complétez votre réponse ici en indiquant les réactions observées.

3) Employez-vous des consolidants / renforts / couches de protection ?

- a. Non.
- b. Avant traitement ?
 - i. De quel type (chape, imprégnation, masquage, etc.) ? Complétez votre réponse ici.
 - ii. Avec quel produit ? Complétez votre réponse ici.
 - iii. Systématiquement.
 - iv. Occasionnellement.
- c. En cours de traitement ?
 - i. De quel type (chape, imprégnation, masquage, etc.) ? Complétez votre réponse ici.
 - ii. Avec quel produit ? Complétez votre réponse ici.
 - iii. Rinçage préalable ?
 - iv. Séchage préalable ?
- d. Après traitement ?
 - i. De quel type (chape, imprégnation, masquage, etc.) ? Complétez votre réponse ici.
 - ii. Avec quel produit ? Complétez votre réponse ici.

4) Quel-s acide-s employez-vous ?

- a. Formique.
- b. Acétique.

- c. Sulfamidique (= sulfamique).
- d. Autre : Complétez votre réponse ici.

5) A quelle-s concentration-s ?

- a. Concentration fixe : Indiquer ici la concentration ainsi que les unités de mesure (poids/poids, poids/volume, volume/volume), si possible.
- b. Concentration variable selon la matrice/le spécimen. Indiquez ici les pourcentages maximaux et minimaux avec les unités de mesure, si possible.
- c. Concentration modifiée volontairement au cours du traitement : Indiquez ici quand et comment cette concentration est modifiée.

6) Ajoutez-vous à la solution un produit permettant de maintenir constant son pH ?¹⁸⁷

- a. Non.
- b. Oui. Dans ce cas, avec quel-s produit-s ? Complétez votre réponse ici.

7) Ajoutez-vous à la solution un produit permettant de ralentir l'action des bains / de la rendre moins agressive ?

- a. Non.
- b. Oui. Dans ce cas, avec quel-s produit-s ? Complétez votre réponse ici.

8) En général, combien de bains sont-ils nécessaires ? Compléter votre réponse ici.

9) Comment jugez-vous que le bain doit être changé ?

- a. Contrôle du pH.
- b. Arrêt des émissions de gaz.
- c. Après un temps défini : X heure-s/jours/semaines.
- d. Autre(s) : Complétez votre réponse ici.

10) Rincez-vous les spécimens au cours du traitement ?

- a. Non.
- b. Oui :
 - i. A l'eau courante. Indiquez ici la durée du rinçage.
 - ii. Par immersion dans l'eau en bains renouvelés. Indiquez ici la durée du rinçage.
 - iii. Autre : Complétez votre réponse ici en indiquant également la durée du rinçage.

¹⁸⁷ Nous avons volontairement omis d'employer le terme « agent tampon » car, suite à plusieurs discussions avec des préparateurs, nous avons constaté que ce terme est souvent mal compris.

11) Comment rincez-vous les spécimens après traitement ?

- a. A l'eau courante.
- b. Par immersion dans l'eau.
- c. Autre : Complétez votre réponse ici.
- d. Durée du rinçage : Complétez votre réponse ici.

12) Comment séchez-vous les spécimens pendant et/ou après traitement ?

- a. A l'air libre.
- b. A l'air chaud. Indiquez ici l'outil/la méthode employée.

13) Couplez-vous les traitements à l'acide avec une préparation mécanique ?

- a. Non.
- b. Oui :
 - i. Avant traitement à l'acide.
 - ii. Pendant traitement à l'acide.
 - iii. Après traitement à l'acide.
- c. Avec quels outils/méthodes ?
 - i. Sablage. Indiquez ici la-les poudre-s de sablage employée-s.
 - ii. Microburin.
 - iii. Bain à ultrasons.
 - iv. Outils à main (aiguilles montées, outils de dentiste, etc.).
 - v. Autre : Complétez votre réponse ici.

14) Avez-vous constaté des altérations apparues durant/suite aux traitements acides ?

- a. Non.
- b. Oui :
 - i. Fragilisation.
 - ii. Perte visible de matière.
 - iii. Fracturation/fissuration.
 - iv. Modification de couleur. Précisez ici les modifications observées.
 - v. Autre : Complétez votre réponse ici.

15) Connaissez-vous d'autres personnes qui emploient ces méthodes ? Ceci me permettra d'étendre le sondage.

- a. Non.
- b. Oui : Si possible, indiquez ici les noms et adresses mail.

Annexe 7 : Réponses obtenues au sondage

Les réponses obtenues au sondage sont classées par question, dans l'ordre dans lequel elles ont été posées. Rappelons que 18 préparateurs ont répondu, donnant souvent plusieurs réponses par question. Ceci explique que le nombre total de réponses à certaines questions est supérieur à 18. Il se peut également que certains préparateurs n'aient pas répondu à une question.

Type de spécimens paléontologiques traités	
Spécimens	Nombre de mentions
Vertébrés sans autre précision	6
Vertébrés marins (poissons, tortues, crocodiles, etc.)	7
Invertébrés	1
Plantes	1
Palynomorphes	1
Pas de précisions	4

Tableau A7.1 : Types de spécimens traités par les préparateurs ayant répondu au sondage.

Type de matrice traitée	
Matrice	Nombre de mentions
Roche carbonatées sans autre précision	6
Grès à ciment calcaire	3
Calcaire	3
Concétions calcaires	2
Grès sans autre précision	1
Concrétions siliceuses	1
Caliche	1
Schistes argileux	1
Dolomie	1
Argiles calcaires	1
Calcaire marneux	1
Charbons	1
Roches ferrugineuses	1
Pas de précisions	3

Tableau A7.2 : Types de matrices traitées par les préparateurs ayant répondu au sondage.

Présence de pyrite dans le prélèvement	
Réponse	Nombre de mentions
Non	11
Oui : la pyrite qui se trouvait dans la matrice	4
Oui : la pyrite qui se trouvait sur le spécimen	3
Oui : la pyrite qui se trouvait dans le spécimen	2
Oui (sans autre précision)	1

Tableau A7.3 : Réponses des préparateurs à la question « Avez-vous déjà traité des spécimens avec présence de pyrite ? ».

Revêtement de protection			
Produit	Nombre de mentions		
	Avant le cycle d'immersion	Pendant le cycle d'immersion	Après le cycle d'immersion
Paraloid® B72	10	8	8
Paraloid® B67	2	2	1
Paraloid® sans mention de grade	2	1	2
Butvar® B76	3	2	3
Vinac® B15	1	1	1
Vinac® B76	Ø	1	1
Vinac® sans mention de grade	Ø	Ø	1
Mowital® B30	Ø	Ø	1
Mowital® sans mention de grade	1	1	Ø
Résine polyester	2	1	Ø
Résine époxyde	2	Ø	Ø
Cyclododécane	1	1	Ø
Osteofix®	Ø	Ø	1
Chape de protection			
Polyester et résine acrylique	1	Ø	Ø
Tissu de fibre de verre encollé à la résine polyester	1	Ø	Ø
Application d'une protection			
Aucune	2	5	3
Occasionnelle ou systématique	16	13	15

Tableau A7.4 : Adhésifs employés pour la protection des fossiles et/ou de la matrice, selon les réponses obtenues au sondage. Le sigle Ø indique qu'il n'est pas fait mention de ce produit.

Acides et concentrations		
Acide	Préparateurs indiquant utiliser cet acide	Concentrations minimales et maximale (en %)
Acétique	13	3-10 %
Formique	13	3-10 %
Sulfamique	2	5-10 %
Chlorhydrique	4	10 %
Fluorhydrique	1	Pas de précision
Mélange d'acide fluorhydrique, chlorhydrique et nitrique	1	Pas de précision
Type de concentration		
Constante	Variable selon le spécimen ou la matrice	Modifiée volontairement au cours du traitement
7	11	3 (les préparateurs indiquent que la concentration est ajustée au cours du traitement si elle est jugée trop forte)

Tableau A7.5 : Acides, types et valeurs de concentration employées par les préparateurs ayant répondu au sondage. Les chiffres indiqués dans le tableau correspondent au nombre de préparateurs ayant indiqué utiliser ces acides/ces types de concentration.

Ajout à la solution d'un produit permettant de maintenir son pH constant	
Réponse	Nombre de mentions
Non	11
Oui : phosphate de calcium	4
Oui : acide pur	2
Oui : traitement réalisé dans une solution acide dans laquelle des os sacrificiables ont été immergés durant plusieurs jours, ré-acidifiée à l'aide d'acide pur	1
Oui, sans autre précision	1
Ajout à la solution d'un produit permettant de rendre la réaction moins agressive	
Non	15
Oui : phosphate de calcium	2
Oui : Un peu de la solution acide utilisée lors du précédent bain	1

Tableau A7.6 : Réponses des préparateurs aux questions « Ajoutez-vous à la solution un produit permettant de maintenir son pH constant ? » et « Ajoutez-vous à la solution un produit permettant de ralentir l'action des bains / de la rendre moins agressive ? ».

Nombre de bains acides réalisés	
Nombre de bains (maxima et minima)	Nombre de mentions
« Cela dépend », sous-entendu que chaque prélèvement réagit différemment, nécessitant plus ou moins de bains pour atteindre les objectifs fixés	11
Maximum 6	1
Maximum 5	1
Maximum 20	1
Minimum 9	1
Minimum 1, durée totale du rinçage allant de 6 semaines à 2 mois	1
De 1 à 4 fois 24 heures	1

Tableau A7.7 : Réponses des préparateurs à la question « En général, combien de bains sont-ils nécessaires ? ».

Critères de renouvellement des bains acides	
Critère	Nombre de mentions
Arrêt des émissions de gaz (effervescence)	13
Contrôle du pH	5
Après un temps défini	5
« L'expérience »	3
« Lorsque la matrice n'est plus dissoute »	2
Odeur	1
Fragilité de la matrice	1

Tableau A7.8 : Réponses des préparateurs à la question « Comment jugez-vous que le bain doit être changé ? ».

Méthode de rinçage		
Méthode		Nombre de mentions
Immersion avec renouvellement constant de l'eau de rinçage (le prélèvement est placé dans un récipient, lui-même placé sous un jet d'eau courante)	Plusieurs fois 24 heures	1
	Au moins 1 fois la durée du traitement acide	1
	Au moins 2 fois la durée du traitement acide	1
	Au moins 24 heures	1
	4 fois la durée du traitement acide	1
	Quelques minutes	1
	Quelques heures	1
	Une nuit	1
Immersion sans renouvellement de l'eau de rinçage	Au moins 1 fois la durée du traitement acide	1
	Au moins 2 fois la durée du traitement acide	1
	Au moins 3 fois la durée du traitement acide	2
	Au moins 24 heures	1
	Avec ajout de bicarbonate de sodium (durée non précisée)	1
Rinçage pendant traitement		
Rinçage systématique		9
Aucun rinçage		7
Sans précision		2
Rinçage après traitement		
Rinçage systématique		18
Aucun rinçage		0

Tableau A7.9 : Méthodes de rinçage employées par les préparateurs ayant répondu au sondage.

Séchage	
Méthode	Nombre de mentions
A l'air libre	17
En chambre fraîche/froide pour éviter un séchage trop rapide	1

Tableau A7.10 : Méthodes de séchage employées par les préparateurs ayant répondu au sondage.

Dégagement mécanique complémentaire	
Réponse	Nombre de mentions
Dégagement mécanique avant traitement acide	12
Dégagement mécanique pendant traitement acide	12
Dégagement mécanique après traitement acide	14
Aucun dégagement mécanique complémentaire	2
Méthode de dégagement mécanique complémentaire	
Méthode	Nombre de mentions
Microburin pneumatique	13
Outils à main (scalpels, outils de dentiste)	12
Sablage (bicarbonate de sodium ou oxyde d'aluminium)	7
Brosse douce et acétone	1
Bain à ultrasons	1

Tableau A7.11 : Fréquence et méthodes de dégagement mécanique utilisées en complément des traitements acides par les préparateurs ayant répondu au sondage.

Altérations observées sur les spécimens suite au traitement acide		
Altération		Nombre de mentions
Aucune altération observée		4
Fragilisation		9
Fracturation/fissuration		6
Perte visible de matière		5
Cristallisation de sels en surface		1
Cristallisation de sels en surface		1
Modification de teinte	Assombrissement	2
	Eclaircissement	2
	Sans autre précision	3

Tableau A7.12 : Altérations observées par les préparateurs ayant répondu au sondage, sur les spécimens traités à l'acide.

Annexe 8 : Calculs employés pour les tableaux 1 (p.35) et 4 (p.48)

Rappel des sigles :

AH = acide protoné, non dissocié

A⁻ = acide déprotoné, dissocié

ρ = densité de l'acide

M_m = masse molaire de l'acide

m = masse d'acide en grammes

V = volume d'acide liquide

V_{tot} = volume total de solution

L'indice « in » correspond aux valeurs initiales.

L'indice « eq » correspond aux valeurs à l'équilibre.

L'indice « mes » correspond aux valeurs mesurées.

L'indice « th » correspond aux valeurs théoriques.

Calcul de la concentration initiale en acide :

Dans le cas des acides sous formes liquide (acides acétiques et formiques) :

$$1) \quad c(\text{AH})_{\text{in}} = (\rho \cdot V) / (M_m \cdot V_{\text{tot}})$$

Dans le cas des acides sous forme solide (sulfamique, tartrique et citrique) :

$$2) \quad c(\text{AH})_{\text{in}} = (m / M_m) / V_{\text{tot}}$$

Concentration en ions hydroniums (H₃O⁺) :

La concentration de la solution en ions hydroniums et le pH sont reliés par les formules suivantes :

$$3) \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

$$4) \quad \text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

K_a et pK_a :

K_a désigne la constante de dissociation d'un acide. Plus la valeur de K_a est élevée, plus l'acide est fort.¹⁸⁸ Lorsque l'on souhaite exprimer le K_a en pK_a, l'équation suivante s'applique :

$$5) \quad \text{pK}_a = -\log K_a$$

De fait, lorsque pK_a est connu et que l'on souhaite calculer K_a, l'équation suivante s'applique :

$$6) \quad K_a = 10^{(-\text{pK}_a)}$$

¹⁸⁸ Atkins et Jones, 1998, p.519. Référence relative à l'ensemble du texte qui précède.

Plus la valeur de K_a est élevée, plus la valeur de pK_a est faible. De fait, plus la valeur de pK_a est faible, plus l'acide est fort.¹⁸⁹

Concentration en ions hydroniums (H_3O^+) à l'équilibre¹⁹⁰ :

De manière générale, l'impact de l'acide carbonique dissout à partir du gaz carbonique de l'air a été négligé, car les valeurs de pH considérées sont faibles.

La dissociation d'un acide faible correspond à :



La loi d'action de masse de cette réaction s'écrit :

$$8) \quad K_a = c(A^-) \cdot c(H_3O^+) / c(AH)$$

En milieu acide, la concentration en ions hydroxyde (OH^-) est négligeable, de sorte que l'équilibre des charges s'écrit :

$$9) \quad c(A^-)_{eq} = c(H_3O^+)_{eq}$$

Par ailleurs la loi de conservation de la matière implique :

$$10) \quad c(AH)_{in} = c(AH)_{eq} + c(A^-)_{eq}$$

En reportant les équations 9 et 10 dans la 8, on obtient :

$$11) \quad K_a = [c(H_3O^+)_{eq}]^2 / [c(AH)_{in} - c(H_3O^+)_{eq}]$$

Dans les cas où $c(H_3O^+)$ est négligeable devant $c(AH)$, l'équation 11 conduit à la formule classique suivante :

$$12) \quad pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log c(H_3O^+))$$

Dans certains cas, notamment celui de l'acide sulfamique dont le pK_a est bas, cette approximation n'est pas valide car l'acide est presque entièrement dissocié. La formule 12 n'est alors pas utilisable et il convient de mener le calcul complet en résolvant l'équation du second degré de la formule 11. Cela conduit à la formule suivante, applicable aux acides faibles et forts :

$$13) \quad pH = -\log \frac{1}{2} \cdot (-K_a + \sqrt{K_a^2 + (4 \cdot K_a \cdot c(AH)_{in})})$$

¹⁸⁹ Atkins et Jones, 1998, p.519.

¹⁹⁰ Ensemble du développement et des équations selon Ouahès et Ouahès, 1995, p.359-361.

Concentration en acide non dissocié à l'équilibre :

La concentration en acide non dissocié s'exprime à partir des équations 9 et 10 par :

$$14) \quad c(\text{AH})_{\text{eq}} = c(\text{AH}_{\text{in}}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Ks et pKs :

Ks désigne le produit de solubilité d'un sel. Plus la valeur de Ks est élevée, plus le sel est soluble.¹⁹¹

Lorsque l'on souhaite exprimer le Ks en pKs, l'équation suivante s'applique :

$$15) \quad \text{pKs} = -\log Ks$$

De fait, lorsque pKs est connu et que l'on souhaite calculer Ks, l'équation suivante s'applique :

$$16) \quad Ks = 10^{(-\text{pKs})}$$

Plus la valeur de Ks est élevée, plus la valeur de pKs est faible. De fait, plus la valeur de pKs est faible, plus le sel est soluble.

¹⁹¹ Ouahès et Ouahès, 1995, p.385.

Annexe 9 : Méthodes de dégagement employées en préparation

Outil	Mode-s d'action	Sources (non exhaustif)
Dégagement mécanique		
Scalpel ou pointe à ultrasons	Vibrations	Rixon, 1976, p.78. Croucher et Woolley, 1982, p.43. Lopez-Polin, 2011, p.3.
Sablage sans précision quant à l'abrasif	Abrasion	Bather, 1908, p.81. Peter <i>et al.</i> , 1994, p.123 et 125.
Sablage au bicarbonate de sodium ou dolomie	Abrasion	Rixon, 1976, p.76. Croucher et Woolley, 1982, p.44. Schiele <i>et al.</i> , 2010, p.127-131.
Sablage au verre pilé	Abrasion	Schiele <i>et al.</i> , 2010, p.127-131.
Sablage au corindon (oxyde d'aluminium)	Abrasion	Rixon, 1976, p.76.
Microburin pneumatique	Vibrations	Rixon, 1976, p.79-80. Croucher et Woolley, 1982, p.42 Peter <i>et al.</i> , 1994, p.123. Schiele <i>et al.</i> , 2010, p.129.
Outils « de dentiste » (scalpel, pointe, meulette abrasive, etc.)	Abrasion	Bather, 1908, p.78-80. Rixon, 1976, p.62-72 Croucher et Woolley, 1982, p.42 Peter <i>et al.</i> , 1994, p.123. Sassoon <i>et al.</i> , 2010, p.120 et 124.
Chocs thermiques	Tensions mécaniques induites par les variations de volume	Bather, 1908, p.81. Croucher et Woolley, 1982, p.45.
Dégagement mécanique et chimique		
Bains à ultrasons	Vibrations couplées à une action chimique (eau)	Rixon, 1976, p.77-78. Croucher et Woolley, 1982, p.43. Quinn, 1994, p.149. Lopez-Polin, 2011, p.2-3.
Flux constant d'eau courante	Erosion	Bather, 1908, p.82.
Immersion dans une solution d'hydroxyde d'ammonium et peroxyde d'hydrogène	Tensions mécaniques induites par le bullage d'hydrogène	Croucher et Woolley, 1982, p.45.
Dégagement physico-chimique		
Laser	Processus photochimique et photothermique induisant l'évaporation et la sublimation des matériaux à ôter	Lopez-Polin, 2011, p.3.

Annexe 10 : Directives CFST pour l'utilisation d'acides et de bases

Commission fédérale de coordination pour la sécurité au travail (CFST). *Directive CFST N° 6501 : Acides et bases*. Edition de janvier 1990. In : *Confédération suisse* [En ligne]. [Consulté le 20 mai 2015]. <http://directives.cfst.ch/UebersichtWegleitung.aspx?LG=fr-ch&wkapitel=1335.4b>



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Commission fédérale de coordination
pour la sécurité au travail CFST

Directive **CFST**

N° 6501

Acides et bases

Edition janvier 1990

CFST 6501.f – 11.11

Sommaire	Page
1 Champ d'application	3
2 Définition	3
3 Généralités	3
3.1 Documents à des fins d'examen	3
3.2 Documents pour l'exploitation et l'entretien	3
3.3 Appréciation des propriétés particulières	3
3.4 Ventilation	3
3.5 Marquage de sécurité	4
3.6 Bacs de rétention	4
3.7 Examen des mesures techniques de sécurité, plan de traitement des déchets	4
4 Emploi des acides et des bases	4
4.1 Installations	4
4.2 Protection individuelle	5
4.3 Mode de travail	5
5 Stockage des acides et des bases	6
5.1 Récipients	6
5.2 Stockage séparé	6
6 Construction, équipement et disposition des installations et des appareillages	6
6.1 Résistance chimique et mécanique	6
6.2 Techniques de construction	6
6.3 Limitation du dégagement de produits nocifs	6
6.4 Réservoirs et tuyauteries	7
7 Entretien	7
7.1 Entretien et remise en état	7
7.2 Travaux de réparation et de transformation	8
7.3 Convention pour les travaux de réparation	8
7.4 Travaux dans les réservoirs	8
8 Instruction	8
8.1 Instruction du personnel	8
8.2 Instructions relatives aux mesures de protection et de premiers secours	8
9 Premiers secours	9
10 Hygiène individuelle	9
11 Protection de l'environnement	9
Remarques	10
Commentaires	13

1 Champ d'application

Les dispositions des présentes directives s'appliquent à l'emploi et au stockage des acides et des bases.

Champ
d'application

2* Définition

Sont réputés acides et bases au sens des présentes directives les matières solides et les matières liquides qui, à l'état pur ou en solution, ont une réaction acide ou alcaline et qui, mises en contact avec des tissus vivants, ont un effet caustique pouvant entraîner des lésions ou la destruction de ces tissus.

Définition

3 Généralités

3.1 Documents à des fins d'examen

Sur demande, tous les documents nécessaires doivent être mis à la disposition des autorités de contrôle pour l'examen des mesures techniques de sécurité des installations dans lesquelles sont utilisés et/ou entreposés des acides ou des bases.

Documents à
des fins
d'examen

3.2 Documents pour l'exploitation et l'entretien

Celui qui utilise ou entretient des installations dans lesquelles des acides et des bases sont utilisés et/ou entreposés doit veiller à ce que la sécurité au travail soit garantie. Les instructions de service nécessaires s'y référant doivent être disponibles dans la langue nationale parlée dans l'entreprise.

Documents
pour l'explo-
itation et
l'entretien

3.3* Appréciation des propriétés particulières

Il est nécessaire de tenir compte des propriétés particulières des acides et des bases, afin d'éviter toute réaction chimique incontrôlable.

Appréciation
des propriétés
particulières

3.4 Ventilation

^{1*} Les locaux dans lesquels des acides ou des bases sont utilisés ou entreposés doivent être pourvus d'une ventilation naturelle ou artificielle suffisante.

Ventilation

Canaux
d'évacuation

2 Les orifices des canaux d'évacuation d'air doivent être disposés de telle sorte que les poussières, vapeurs, gaz ou brouillards soient évacués sans danger. Au besoin, des séparateurs appropriés seront installés dans les canaux d'évacuation.

Air frais

3 Si un apport artificiel d'air frais est nécessaire, la ventilation des locaux doit être la plus complète possible. Par temps froid, l'air doit pouvoir être réchauffé au besoin d'une manière suffisante.

Marquage
de sécurité

3.5* Marquage de sécurité

Dans les zones où des acides et des bases sont utilisés et/ou entreposés régulièrement, le danger de brûlures doit être signalé au moyen de signaux de sécurité.

Bacs de
rétention

3.6* Bacs de rétention

L'emplacement des réservoirs, des aires de manutention, des appareils de transvasement et autres installations doit être choisi ou conçu de façon que des acides et des bases échappés ou répandus ne puissent pas s'écouler dans des zones et locaux voisins ou à l'extérieur.

Examen des
mesures
techniques de
sécurité, plan
de traitement
des déchets

3.7 Examen des mesures techniques de sécurité, plan de traitement des déchets

Un examen des mesures techniques de sécurité doit être effectué dans les installations où des acides et des bases sont utilisés et stockés en grandes quantités; en outre, un plan de traitement des déchets doit être établi.

4 Emploi des acides et des bases

4.1 Installations

Pièces, locaux

1 Les travaux qui donnent lieu à des dégagements de poussières, de vapeurs, de gaz ou de brouillards nocifs doivent autant que possible être exécutés sous des hottes ou dans des locaux aménagés à cet effet.

Aspiration

2 Lors de travaux exécutés avec des acides et des bases, s'il n'est pas possible d'empêcher des dégagements de pous-

sières, vapeurs, gaz ou brouillards en concentrations dangereuses, ceux-ci doivent être aspirés efficacement à la source.

Si, exceptionnellement, le procédé d'aspiration s'avère excessivement onéreux ou inefficace (p. ex. en cas de travaux occasionnels ou de courte durée ou bien exécutés à l'air libre), des moyens de protection individuels doivent être portés (cf. 4.2).

3* Le transvasement, le remplissage et le vidage d'acides et de bases dans des cuves, bidons, touries et récipients similaires ne doivent se faire que si les précautions nécessaires ont été prises pour empêcher des éclaboussements et des écoulements.

Transvasement,
remplissage et
vidage

4.2 Protection individuelle

1* Lors de travaux exécutés avec des acides et des bases, les yeux et le visage doivent être protégés par des moyens de protection appropriés.

Protection des
yeux et du
visage

2* Au besoin, d'autres moyens de protection seront utilisés pour protéger la peau et les voies respiratoires.

Autres moyens
de protection

3 Le port de ces moyens de protection sera formellement prescrit et sera surveillé.

Port
obligatoire

4.3 Mode de travail

1 Ne doivent se trouver sur les lieux de travail que les quantités d'acides ou de bases nécessaires au déroulement normal des travaux.

Quantités
admisses

2* Des mesures doivent être prises pour empêcher les éclaboussements lors des opérations d'addition, de mélange et de dilution.

Addition
mélange,
dilution

3 L'aspiration d'acides et de bases par la bouche au moyen de tuyaux flexibles, pipettes et autres instruments est interdite.

Aspiration par
la bouche

4* Les acides et les bases qui se sont écoulés ou ont été répandus doivent être éliminés et traités le plus rapidement possible par des moyens appropriés.

Acides et
bases écoulés
ou répandus

5 Des mesures techniques et/ou d'organisation doivent être prises pour la surveillance des opérations de remplissage.

Surveillance
des opérations
de remplissage

5 Stockage des acides et des bases

5.1* Récipients

Choix des matériaux

¹ Les acides et les bases doivent être stockés dans des récipients ne pouvant être attaqués par leur contenu et présentant une résistance suffisante.

Risque de confusion

² Seuls peuvent être utilisés des récipients qui excluent tout risque de confusion d'acides et de bases avec des denrées alimentaires, produits de consommation et autres.

Marquage

³ Les récipients doivent être marqués d'une manière indélébile et conformément à leur contenu (étiquetés).

5.2* Stockage séparé

Stockage séparé

Les acides et les bases, ainsi que les substances qui peuvent entrer en réaction dangereuse avec ceux-ci, doivent être stockés séparément.

6 Construction, équipement et disposition des installations et des appareillages

6.1 Résistance chimique et mécanique

Résistance chimique et mécanique

Toutes les parties d'installations et d'appareillages entrant en contact avec des acides et des bases doivent être fabriquées en matériaux inattaquables par ces substances et résistant aux efforts et sollicitations auxquels ils sont soumis.

6.2 Techniques de construction

Cuves de rétention, sols, seuils

^{1*} Les bacs de rétention et – si nécessaire – les sols et les seuils doivent être résistants aux acides et/ou aux bases.

Prises d'eau

² Des prises d'eau appropriées doivent être disponibles pour les travaux de nettoyage, de dilution, etc.

6.3* Limitation du dégagement de produits nocifs

Limitation du dégagement de produits nocifs

Les installations et les appareillages utilisés pour les travaux exécutés avec des acides et des bases doivent être conçus de façon à empêcher des dégagements de poussières, vapeurs, gaz et brouillards en concentrations dangereuses.

6.4 Réservoirs et tuyauteries

- | | | |
|----|---|--|
| 1 | Les réservoirs doivent être marqués conformément à leur contenu de manière bien lisible et indélébile. | Marquage des réservoirs |
| 2* | Les citernes doivent être équipées d'évents menant à l'air libre. Le cas échéant, des mesures complémentaires doivent être prises (conduite d'équilibrage des gaz, laveurs, etc.). | Events pour citernes |
| 3 | Les citernes doivent être munies de dispositifs permettant de vérifier en tout temps le niveau du contenu et d'empêcher un débordement. | Indication du niveau et sécurité contre le débordement |
| 4* | Les raccords pour le remplissage des citernes doivent être marqués de façon caractéristique et si possible être conçus de façon à empêcher des confusions dangereuses. | Raccords pour le remplissage |
| 5* | Les tuyauteries utilisées pour le transport d'acides et/ou de bases doivent être marquées conformément aux normes en vigueur. | Marquage des tuyauteries |
| 6 | Toutes les conduites transportant des acides et des bases doivent autant que possible être visibles et facilement accessibles et, si nécessaire, être protégées contre les risques de détérioration mécanique. | Disposition des tuyauteries |
| 7 | Les tuyauteries avec des brides, des robinets, etc. doivent être disposées, construites ou protégées de telle manière que des personnes occupées à des postes de travail fixes ne soient pas mises en danger par un défaut d'étanchéité éventuel. | Protection contre les projections |
| 8 | Chaque conduite de transport d'acides ou de bases doit être munie d'une vanne d'arrêt placée aussi près que possible en amont de l'endroit d'utilisation. | Vannes d'arrêt |

7 Entretien

7.1 Entretien et remise en état

- | | |
|--|---------------------------|
| Les installations doivent être entretenues et remises en état par des personnes compétentes. | Entretien, remise en état |
|--|---------------------------|

Travaux de réparation et de transformation	<p>7.2* Travaux de réparation et de transformation</p> <p>Les travaux de réparation et de transformation touchant à des réservoirs, tuyauteries, etc. doivent être entrepris uniquement après que ceux-ci ont été complètement vidés, nettoyés au besoin et verrouillés.</p> <p>Le personnel chargé de la réparation doit être équipé en conséquence.</p>
Convention pour les travaux de réparation	<p>7.3* Convention pour les travaux de réparation</p> <p>Les travaux de réparation seront fixés par convention entre l'exploitant de l'installation et le personnel de réparation. Si des tiers sont concernés, ils seront informés des mesures envisagées.</p>
Travaux dans les réservoirs	<p>7.4 Travaux dans les réservoirs</p> <p>Pour l'inspection des réservoirs et les travaux à l'intérieur de ceux-ci, les «règles relatives aux travaux exécutés à l'intérieur de réservoirs et dans des locaux exigus» (réf. Suva 1416) sont applicables par analogie.</p>
	<p>8 Instruction</p>
Instruction du personnel	<p>8.1 Instruction du personnel</p> <p>Les personnes chargées de manipuler des acides et des bases doivent être instruites à intervalles réguliers sur tous les dangers liés à leur activité et sur les mesures de protection et de premiers secours à prendre.</p>
Instructions relatives aux mesures de protection et de premiers secours	<p>8.2* Instructions relatives aux mesures de protection et de premiers secours</p> <p>Dans les zones et locaux où il est fait usage d'acides et de bases, les instructions relatives aux mesures de protection et de premiers secours doivent être affichées de manière claire et lisible ou placées à portée de main.</p>

9* Premiers secours

Les postes de premiers secours doivent être installés et signalés de manière appropriée dans les locaux où des acides et des bases sont utilisés ou à proximité immédiate de ceux-ci. Ils seront toujours tenus en parfait état.

Premiers secours

10 Hygiène personnelle

Des lavabos appropriés et des produits de nettoyage, de même que des crèmes de protection doivent être mis à disposition du personnel qui est invité à en faire usage.

Hygiène personnelle

11 Protection de l'environnement

Conformément aux prescriptions en vigueur pour la protection de l'environnement, l'exploitant doit veiller à ce que les installations où des acides et des bases sont utilisés et stockés n'occasionnent pas des émissions inadmissibles dans l'air, les eaux et le sol, et à ce que les déchets soient éliminés et traités de façon appropriée.

Protection de l'environnement

Janvier 1990

Commission fédérale
de coordination
pour la sécurité au travail

Les règles peuvent être obtenues
à l'adresse suivante:

Commission fédérale de coordination
pour la sécurité au travail
Bureau des directives
Fluhmattstrasse 1
Case postale
6002 Lucerne

Remarques

Autres dispositions

D'autres dispositions touchent au champ d'application des présentes directives, en particulier:

- Loi fédérale du 15 décembre 2000 sur la protection contre les substances et les préparations dangereuses (LChim) et les ordonnances correspondantes
- Loi fédérale du 24 janvier 1991 sur la protection des eaux (LEaux) et les ordonnances correspondantes
- Ordonnance sur la prévention des accidents et des maladies professionnelles (OPA) du 19 décembre 1983
- Ordonnance 3 relative à la loi sur le travail (hygiène, OLTr 3) du 18 août 1993
- Ordonnance 4 relative à la loi sur le travail (construction et aménagement des entreprises soumise à la procédure d'approbation des plans, OLT4) du 18 août 1993
- Loi fédérale du 7 octobre 1983 sur la protection de l'environnement (LPE) et les ordonnances correspondantes
- Ordonnance du Conseil fédéral du 29 novembre 2002 relative au transport de marchandises dangereuses par route (SDR)
- Ordonnance relative au transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (RSD)

Peuvent être commandées par courrier auprès de:

OFCL, diffusion des publications,
3003 Berne, Internet: www.bundespublikationen.ch
Tél. 031 325 50 50, fax 031 325 50 58

- Règles relatives aux travaux exécutés à l'intérieur de réservoirs et dans des locaux exigus (réf. Suva 1416)
- Feuillelet d'information «Signaux de sécurité» (réf. Suva 44007)
- Valeurs limites d'exposition aux postes de travail (réf. Suva 1903)
- Caractéristiques de liquides et gaz (réf. Suva 1469)

Peuvent être obtenus auprès de:

Suva, service clientèle central,
case postale, 6002 Lucerne
Tél. 041 419 58 51, fax 041 419 59 17
Internet: www.suva.ch/waswo-f

– Normes et règles d'Electrosuisse

Peuvent être obtenues auprès de:

Electrosuisse

SEV Association pour l'électrotechnique,
les technologies de l'énergie et de l'information

Luppenstrasse 1,

8320 Fehraltorf

Tél. 044 956 11 11, fax 044 956 11 22

Internet: www.electrosuisse.ch

E-mail: info@electrosuisse.ch

– Norme VSM 18575 «Tuyauterie. Couleurs et chiffres conventionnels»

– NS 055000 «Teintes pour signaux et dispositifs de sécurité»

Peuvent être obtenues auprès de:

Association Suisse de Normalisation,

Bürglistrasse 29,

8400 Winterthur

Tél. 052 224 54 54, fax 052 224 54 74

E-mail: info@snv.ch

Commentaires relatifs à la directive n° 6501 Acides et bases

Edition janvier 1990

Les commentaires montrent, à l'aide d'exemples, comment les objectifs de sécurité exposés dans les directives peuvent être réalisés. D'autres solutions que celles indiquées dans les exemples peuvent être adoptées, pour autant qu'elles offrent le même degré de protection.

Point 2 Définition

Les acides au sens des présentes directives sont, par exemple, l'acide chlorhydrique, l'oléum, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorosulfonique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique.

Les bases au sens des présentes directives sont, par exemple, les solutions aqueuses de bases solides, telles la soude caustique, la potasse caustique, la chaux éteinte, l'eau de chaux; la solution d'ammoniaque («eau ammoniacale», «alcali volatil»), la solution d'hypochlorite de potassium (eau de Javel, lessive à blanchir).

Il existe d'autres dispositions concernant les gaz liquéfiés, tels le fluorure d'hydrogène, l'anhydride sulfureux, etc. et les gaz dissous sous pression, comme l'ammoniac dans l'eau, substances qui sont également caustiques. Ces dispositions sortent du cadre des présentes directives.

Point 3.3 Appréciation des propriétés particulières

Hormis quelques exceptions, les mesures indiquées dans les présentes directives s'appliquent à tous les acides et les bases. Il existe cependant des substances (p.ex. l'acide fluorhydrique, les acides perchlorique et nitrique au fort pouvoir oxydant, l'acide formique ou l'acide acétique), qui peuvent présenter des dangers particuliers (inflammabilité élevée, forte toxicité) et qui nécessitent des mesures de protection supplémentaires qui ne font pas l'objet des présentes directives. L'utilisateur doit donc vérifier, pour chaque substance, si des mesures de protection particulières sont nécessaires. Des informations spécifiques sur les substances se trouvent dans les publications relatives à ce sujet, par exemple: «Valeurs limites d'expositions aux postes de travail» (réf. Suva 1903) ou «Caractéristiques de liquides et gaz» (réf. Suva 1469). Indiquons enfin qu'au contact des métaux les acides et les bases peuvent former de l'hydrogène, qui – mélangé avec l'air ou l'oxygène – peut présenter un danger d'explosion.

Point 3.4.1 Ventilation

Lors de l'utilisation:

En règle générale, une ventilation naturelle suffisante est assurée dans les locaux de travail, par exemple, si la surface des fenêtres et des verrières ouvertes est supérieure à 3% de la surface au sol.

Une ventilation artificielle ou une aspiration est nécessaire si des dégagements de poussières, vapeurs, gaz, etc. fortement caustiques sont à craindre et si l'aspiration et l'évacuation complètes et sûres de ces matières ne peuvent pas être garanties par la ventilation naturelle.

Lors du stockage:

La ventilation naturelle des locaux d'entreposage est considérée comme suffisante, par exemple, s'ils sont situés au-dessus du niveau du sol et s'ils disposent d'au moins deux ouvertures vis-à-vis, non obturables, conduisant à l'air libre, dont une au niveau du sol. La dimension de chaque ouverture d'aération doit être d'au moins 20 cm² par m² de surface du sol.

Point 3.5 Marquage de sécurité

Le signal «ATTENTION AUX MATIÈRES CORROSIVES» (réf. Suva 1729/43) est, par exemple, un signal d'avertissement approprié.

Point 3.6 Bacs de rétention

Des mesures appropriées sont, par exemple, la construction de seuils suffisamment élevés, l'installation des réservoirs, etc. dans des cuves ou bacs de rétention, des armoires avec bacs de rétention, des sols surélevés.

Le volume de rétention doit être calculé de telle sorte qu'en cas d'écoulement il puisse recueillir au moins le contenu de la plus grande unité qui s'y trouve.

Point 4.1.3 Transvasement, remplissage et vidage

L'objectif peut être atteint, par exemple, au moyen de siphons de sécurité, de pompes ou de dispositifs à bascule avec tuyau d'amenée d'air.

En règle générale, pour ce genre de travaux, il vaut mieux pomper et aspirer que refouler.

Point 4.2.1 Protection des yeux et du visage

La protection des yeux et du visage est assurée, par exemple, au moyen de lunettes de protection fermées, d'écrans, de cagoules, etc.

Point 4.2.2 Protections supplémentaires

Ce sont, entre autres, des gants, tabliers, bottes, combinaisons étanches, masques respiratoires. On veillera particulièrement, lors de l'achat de ces équipements, à ce que les matériaux soient résistants aux acides et aux bases.

Point 4.3.2 Addition, mélange, dilution

Ces mesures consistent à verser le liquide de poids spécifique plus élevé, par exemple l'acide, dans le liquide plus léger, par exemple l'eau, lentement et en remuant. Cela permet de répartir dans la totalité de la masse liquide les surchauffes localisées engendrées par la chaleur de la réaction, qui peuvent provoquer de brusques dégagements de vapeurs et des éclaboussements. Si, malgré ces précautions, la solution s'échauffe fortement, l'opération doit être interrompue et, si nécessaire, un refroidissement doit être envisagé.

Point 4.3.4 Acides et bases écoulés ou répandus

Généralement, l'élimination de petites quantités d'acides et de bases peut se faire par rinçage abondant à l'eau. En outre, il est possible d'absorber ces substances avec du sable ou un liant universel (Kieselguhr, p. ex.).

Il ne faut jamais recueillir l'acide nitrique avec des matières organiques (sciure de bois, papier, tissus ou autres), car le contact de l'acide avec ces matières peut provoquer des incendies et engendrer des oxydes d'azote toxiques (vapeurs nitreuses).

Les grandes quantités doivent être éliminées et traitées conformément au plan de traitement prévu (cf. 3.7).

Point 5.1 Récipients

Les acides et les bases doivent autant que possible être stockés dans les récipients d'origine.

Point 5.2 Stockage séparé

Par stockage séparé on entend au moins le stockage dans des bacs de rétention séparés. Cela s'applique, par exemple, aux substances suivantes:

- acides/cyanures
- acides/hypochlorite de sodium
- acides/sulfures, sulfures d'hydrogène
- acides/métaux alcalins
- acide nitrique/acide chlorhydrique
- acide nitrique/solvants inflammables

Point 6.2.1 Bacs de rétention, sols, seuils

La résistance aux produits ne doit pas forcément être absolue, mais garantie aussi longtemps que les substances répandues n'ont pas été ramassées.

Point 6.3 Limitation du dégagement de produits nocifs

Cet objectif peut être atteint, par exemple, au moyen d'un système en circuit fermé, d'une conduite d'égalisation de pression aboutissant à l'air libre ou d'une aspiration à la source. L'installation doit être verrouillée de telle sorte qu'elle ne puisse fonctionner que si l'aspiration est en marche.

Point 6.4.2 Conduite d'égalisation de pression pour les citernes

On entend généralement par citernes des réservoirs fixes d'une contenance utile de plus de 2000 l.

Point 6.4.4 Raccords pour le remplissage des citernes

Cet objectif peut être atteint, par exemple, au moyen de raccords spécifiques, c'est-à-dire de dimensions ou de configurations particulières pour chaque substance, de verrouillages électriques ou pneumatiques et d'un écartement suffisant entre les raccords. D'autres mesures peuvent être envisagées pour éviter des confusions entre les tubulures de remplissage, par exemple une autorisation de remplissage donnée après analyse du produit livré.

Point 6.4.5 Signalisation des tuyauteries

La signalisation des tuyauteries conformément aux normes, p.ex. selon VSM 18575, peut être complétée par d'autres indications, par exemple, grandeurs caractéristiques telles que température et pression.

Point 7.2 Travaux de réparation et de transformation

On empêchera les écoulements d'acides et de bases, par exemple:

- en bridant les conduites,
- en bloquant les obturateurs,
- en bloquant les soupapes, les robinets et les vannes au moyen de chaînes et de cadenas (dans le cas de tuyauteries sans pression).

Point 7.3 Convention pour les travaux de réparation

Celle-ci peut être réalisée, par exemple sous forme d'une autorisation écrite.

Point 8.2 Instructions relatives aux mesures de protection et de premiers secours

Des signaux de sécurité appropriés destinés à l'affichage sont, par exemple: réf. Suva 1729/2 (signal d'obligation «Protection oculaire obligatoire»), 1729/85 (signal d'obligation «Protection obligatoire de la figure») ou 2063/1 (signal d'information «Mesures à prendre en cas d'intoxications et de brûlures par des caustiques»).

Point 9 Premiers secours

Des installations appropriées pour les premiers secours consistent, par exemple:

- en prises d'eau courante,
- en douches oculaires et/ou corporelles, permettant un rinçage rapide et sans danger des substances caustiques.

Dès que possible, les parties du corps atteintes doivent être rincées abondamment à l'eau courante pendant 10–15 minutes. En cas de brûlures aux yeux, consulter sans tarder un médecin.

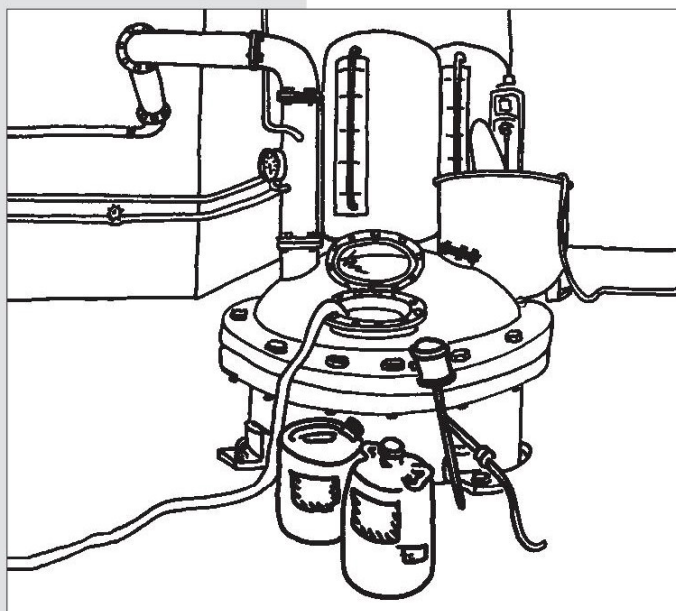
Annexe 11 : Liste de contrôle pour le stockage et l'utilisation d'acides et de bases

Suva. *Liste de contrôle : Acides et bases*. Référence 67084. Lausanne, 2012. In : *Confédération suisse* [En ligne]. [Consulté le 20 mai 2015].

<http://directives.cfst.ch/UebersichtWegleitung.aspx?LG=fr-ch&wkapitel=1335.4b>

La sécurité, c'est réalisable

Liste de contrôle Acides et bases



Dans votre entreprise, les principales mesures de sécurité liées à l'utilisation d'acides et de bases sont-elles respectées?

Lors de l'emploi d'acides et de bases, les principaux dangers sont:

- les irritations
- les brûlures
- les intoxications

Cette liste de contrôle vous aidera à mieux maîtriser ces dangers.

Référence: 67084.f

suvapro
Le travail en sécurité

Vous trouverez ci-après une série de questions concernant la prévention des dangers liés au thème de cette liste. Si une question ne s'applique pas à votre entreprise, il y a tout simplement lieu de la barrer.

Si vous avez répondu ☒ «non» ou ☒ «en partie» à une question, des mesures s'imposent.

Veuillez les noter à la dernière page.

Organisation, information

- | | | |
|---|---|--|
| 1 | Votre entreprise possède-t-elle tous les documents nécessaires indiquant les caractéristiques et les effets des acides et des bases utilisés ainsi que les mesures de protection et les règles comportementales à observer?

<small>Par ex. fiches de données de sécurité, indications des fabricants et des fournisseurs.</small> | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> non |
| 2 | Le personnel chargé de manipuler les acides et les bases est-il régulièrement informé sur les dangers inhérents à cette activité, les mesures de protection à prendre, les règles comportementales ainsi que les premiers secours? (Fig. 1) | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> en partie
<input type="checkbox"/> non |
| 3 | Les supérieurs surveillent-ils et, le cas échéant, imposent-ils le respect des mesures de protection et des règles comportementales prescrites? | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> en partie
<input type="checkbox"/> non |
| 4 | Vérifiez-vous régulièrement si les acides et les bases utilisés peuvent être remplacés par des substances moins dangereuses ? | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> non |
| 5 | Dans les zones où le port des équipements de protection individuelle est obligatoire, des signaux de sécurité rappellent-ils cette obligation?

<small>Par ex. signal «Protection oculaire obligatoire» (réf. 1729/2).</small> | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> en partie
<input type="checkbox"/> non |
| 6 | Les signaux de sécurité suivants sont-ils apposés dans les zones où se trouvent des acides et des bases?

<ul style="list-style-type: none"> • «Danger: matières corrosives» (réf. 1729/43) et • «Mesures à prendre en cas d'intoxication et de brûlures par des caustiques» (réf. 2063/1.f) avec l'adresse et le numéro de téléphone valables pour l'aide médicale d'urgence | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> non |
| 7 | Si vous utilisez de l' acide fluorhydrique , les mesures préalables nécessaires à l'administration des premiers secours sont-elles prises?

<small>Autocollant (réf. 2345.f)</small> | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> en partie
<input type="checkbox"/> non |
| 8 | Dans les zones où l'on manipule de l' acide nitrique , les signaux «L'acide nitrique produit, lors de sa décomposition, des gaz très toxiques (gaz nitreux), de couleur brun-rouge» (réf. 1729/35.f) et «Danger: matières toxiques» (réf. 1729/20.f) sont-ils apposés et le personnel est-il informé en conséquence? (Fig. 2) | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> non |
| 9 | Les réipients dans lesquels sont stockés des acides et des bases sont-ils étiquetés conformément à la loi suisse sur les produits chimiques? (Fig. 3) | <input type="checkbox"/> oui
<input type="checkbox"/> en partie
<input type="checkbox"/> non |

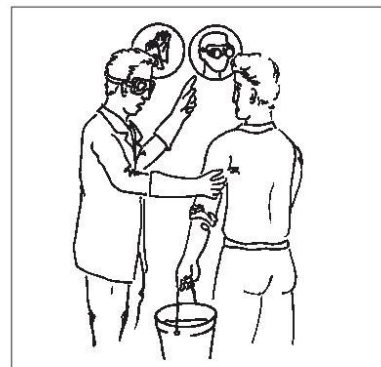


Fig. 1: l'information du personnel est primordiale pour assurer la sécurité.

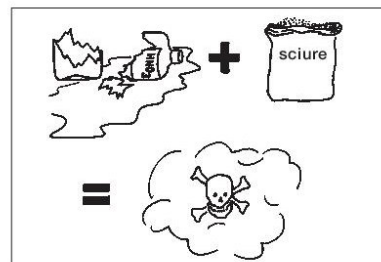


Fig. 2: des gaz nitreux très toxiques peuvent se former si l'acide nitrique entre en contact avec des matières organiques telles que de la sciure, des chiffons ou certains métaux.



Fig. 3: exemple d'étiquetage.

- 10 Les **installations pour les premiers secours** (par ex. douches oculaires et corporelles) sont-elles régulièrement contrôlées et en parfait état de fonctionnement?
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non

Locaux et zones de travail, locaux de stockage

- 11 Aux postes de travail, stockez-vous uniquement la **quantité** d'acides et de bases nécessaire à la bonne marche de l'exploitation?
- ☐ oui
☐ non
- 12 Les zones où des vapeurs, des fumées, des brouillards et des aérosols d'acides et de bases peuvent se dégager possèdent-elles une **aération** naturelle ou artificielle suffisante, voire une **aspiration à la source**? (Fig. 4)
- ☐ oui
☐ non
- 13 Les acides et les bases sont-ils **entreposés** dans des **locaux aérés** naturellement ou artificiellement et **fermés à clé**?
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non
- 14 Les acides et les bases ainsi que les substances pouvant **entrer en réaction dangereuse** avec ceux-ci sont-ils **stockés dans des lieux ou locaux séparés**? (Fig. 5)
Par ex. dans des bacs de rétention.
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non
- 15 Les zones où sont utilisés des acides et des bases disposent-elles des équipements nécessaires aux **premiers secours**?
Par ex. raccordements avec eau courante ou douches oculaires et corporelles.
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non

Installations et appareillages, équipements de protection

- 16 Les dispositifs nécessaires au **transvasement** et au **remplissage** d'acides et de bases (pompes manuelles et systèmes à bascule) sont-ils à disposition? (Fig. 6)
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non
- 17 Des équipements de travail appropriés, tels que récipients de sécurité et chariots pour fûts, sont-ils fournis pour **transporter** les acides et les bases?
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non
- 18 Des absorbants adéquats sont-ils à disposition pour **recupérer et éliminer** les acides et les bases qui se seraient répandus?
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non
- 19 Les **tuyauteries** utilisées pour le transport d'acides et de bases sont-elles marquées conformément à la norme VSM 18575 «Tuyauterie. Couleurs et chiffres conventionnels»?
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non
- 20 Les **équipements de protection individuelle** appropriés pour l'emploi d'acides et de bases (lunettes, gants et vêtements de protection, appareils de protection des voies respiratoires) sont-ils à disposition et utilisés conformément aux prescriptions?
- ☐ oui
☐ en partie
☐ non

Informations

complémentaires

- Directive CFST «Acides et bases» (réf. 6501.f)
- «Les produits chimiques utilisés dans l'industrie du bâtiment» (réf. Suva 44013.f)
- «Les substances dangereuses: ce qu'il faut savoir» (réf. Suva 11030.f)
- «Signaux de sécurité» (réf. Suva 88101.f)

Si vous avez constaté d'autres dangers concernant ce thème dans votre entreprise, notez également au verso les mesures qui s'imposent.



Fig. 4: aspiration des vapeurs corrosives.

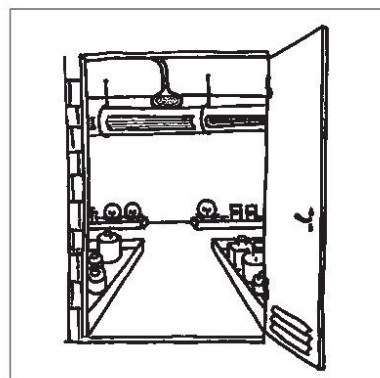


Fig. 5: stockage séparé d'acides et de bases dans des bacs de rétention.



Fig. 6: transvasement avec une pompe manuelle.

Liste de contrôle remplie par: _____ Date: _____ Signature: _____

Locaux et postes de travail contrôlés: _____

Plan de mesures: acides et bases

[illegible]

Prochain contrôle le:


Si vous voulez nous contacter, pour des renseignements: tél. 021 310 80 40-42 ou fax 021 310 80 49
pour commander: www.suva.ch/waswo-f, fax 041 419 59 17, tél. 041 419 58 51
Suva, division sécurité au travail, case postale 287, 1001 Lausanne

Edition: octobre 2012
Référence: 67084.f




Annexe 12 : Acide acétique - Fiche toxicologique

Institut national de recherche et de sécurité. « Acide acétique ». In : *INRS, Santé et sécurité au travail* [En ligne]. 2014 [consulté le 19 juin 2015].

<http://www.inrs.fr/publications/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2024>



Édition 2011

FICHE TOXICOLOGIQUE	FT 24
<h3 style="text-align: center; color: #2e8b57;">Acide acétique</h3> <p style="text-align: center; font-size: small; color: #4682b4;">Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, N. Nikolova-Pavageau, O. Schneider)</p> <div style="background-color: #2e8b57; color: white; text-align: center; padding: 5px; margin: 10px 0;">CARACTÉRISTIQUES</div> <p style="text-align: center; color: #4682b4; font-weight: bold;">UTILISATIONS [1 à 3]</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fabrication d'anhydride acétique, acétate de cellulose, acétate de vinyle monomère, autres acétates, acide acétylsalicylique, acide chloroacétique... - Fabrication de produits pharmaceutiques, colorants, insecticides, produits photographiques, - Industrie alimentaire (production de vinaigre de fruits...), - Industrie textile, - Composant d'agent de nettoyage pour la fabrication de semi-conducteurs, - Coagulant du latex naturel, - Agent bactériostatique (applications médicales de solutions d'acide acétique)... <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px; font-size: x-small;"> <p>Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%; border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">ACIDE ACÉTIQUE ... (≥ 90 %)</p> <p>DANGER</p> <p>H 226 – Liquide et vapeurs inflammables.</p> <p>H 314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.</p> <p style="font-size: x-small;">Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.</p> <p style="font-size: x-small;">200-580-7</p> <p style="font-size: x-small; color: #4682b4;">Selon le règlement CLP.</p> </div> <div style="width: 48%; border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <div style="text-align: center;">  <p style="font-size: x-small;">C - Corrosif</p> </div> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">ACIDE ACÉTIQUE ... (≥ 90 %)</p> <p>R 10 – Inflammable.</p> <p>R 35 – Provoque de graves brûlures.</p> <p>S 23 – Ne pas respirer les gaz/fumées, vapeurs, aérosols [terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant].</p> <p>S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.</p> <p>S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).</p> <p style="font-size: x-small;">200-580-7 Étiquetage CE.</p> <p style="font-size: x-small; color: #4682b4;">Selon la directive 67/548/CEE.</p> </div> </div>	<p style="text-align: center; color: #4682b4;">$C_2H_4O_2$</p> <p>Numéro CAS 64-19-7</p> <p>Numéro CE 200-580-7</p> <p>Numéro Index 607-002-00-6</p>

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 7]

L'acide acétique est un liquide incolore, d'odeur piquante et pénétrante détectable à de faibles concentrations (0,48 à 1 ppm). Il se solidifie à 16,63 °C en donnant des cristaux transparents. La température de congélation diminue quand la teneur en eau augmente (environ 10 °C pour l'acide à 96,0 % en poids). Il est hygroscopique.

Il est miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques, en particulier l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et le glycérol, insoluble dans le sulfure de carbone. C'est un très bon solvant pour les gommes, résines et de nombreux composés organiques ; il dissout le phosphore, le soufre et les acides halogénés.

On trouve dans le commerce l'acide acétique à diverses concentrations, de quelques pour cent à plus de 99 %. L'acide acétique glacial renferme plus de 99 % d'acide.

Quelques caractéristiques physiques de l'acide acétique sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Masse molaire	60,05
Point de fusion	16,6 °C
Point d'ébullition	117,9 °C
Densité à 20 °C	1,0495
Densité de vapeur (air = 1)	2,07
Pressions de vapeur	1,57 kPa à 20 °C 55,53 kPa à 100 °C
Point d'éclair coupelle fermée coupelle ouverte	39 à 43 °C 57 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	4 % (*) ou 5,4 %
limite supérieure	19,9 % (*) ou 16 %
Température d'auto-inflammation	463 - 465 °C

(*)LIE et LES de National Fire Protection Agency [6, 7]

À 25 °C et sous 101,3 kPa, 1 ppm = 2,5 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1 à 5]

L'acide acétique est un produit stable dans les conditions normales.

Il se décompose à partir de 442 °C en méthane et dioxyde de carbone, également en cétène (CAS n° 463-51-4) et eau.

L'acide acétique réagit vigoureusement avec les oxydants puissants (trioxyde de chrome, acide nitrique, nitrates, peroxyde de sodium, permanganates...) avec un risque d'incendie et d'explosion. Concentré, l'acide acétique réagit violemment avec les bases fortes.

L'acide acétique est très corrosif : il attaque la plupart des métaux usuels avec dégagement d'hydrogène, ainsi que certains revêtements, caoutchoucs et matières plastiques.

Récipients de stockage

Le stockage de l'acide acétique s'effectue généralement dans des récipients en acier inoxydable, en polyéthylène haute densité ou en polypropylène.

Le verre est également utilisable pour de petites quantités.

Matériaux à éviter : fer, cuivre, zinc et leurs alliages.

**VALEURS LIMITES
D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE**

Des valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives dans l'air des locaux de travail ont été établies pour l'acide acétique.

PAYS	VLEP		Court terme	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
France (circulaire 1985)			10	25
États-Unis (ACGIH 1976)	10	25	15	37
Allemagne (Valeur MAK)	10	25		

**MÉTHODES DE DÉTECTION
ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR**

Prélèvement au travers d'un tube contenant deux plages de Florisil® ou d'une cassette contenant un filtre en fibre de quartz imprégné de carbonate de sodium. Désorption possible dans l'eau déionisée, dans l'éluant chromatographique ou dans un mélange d'eau déionisée et d'acide sulfurique. Dosage de l'acide acétique par électrophorèse capillaire ou par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [24,25]

ou

Prélèvement au travers d'un tube en verre contenant deux plages de charbon actif. Extraction de la substance par la soude 0,01 N. Dosage de l'acide acétique par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [26].

L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique, par exemple DRAEGER (Acide acétique 5/a) ou GASTEC (Acetic acid n° 81 ou 81L), est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaires à une comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle. Ces tubes réagissent de façon similaire en présence d'autres substances, en particulier les acides organiques.

INCENDIE – EXPLOSION [2, 4, 5, 7]

L'acide acétique est un liquide inflammable (point éclair en coupelle fermée environ 39 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans des concentrations situées entre 4 % et 19 %.

Par ailleurs, l'acide acétique réagit sur de nombreux métaux avec libération d'hydrogène, ce qui peut être une source d'incendie et d'explosions.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, l'eau pulvérisée, les poudres chimiques et les mousses spéciales résistant aux alcools. Refroidir à l'aide d'eau pulvérisée ou sous forme de brouillard les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés et entraînés seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection résistant à l'acide acétique et à ses produits de décomposition thermique.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

TOXICOCINÉTIQUE - MÉTABOLISME [6]

L'acide acétique est absorbé par voies digestive et respiratoire. Il est rapidement distribué dans tout l'organisme. L'acide acétique est presque complètement métabolisé au niveau cellulaire : après réaction avec l'acétyl coenzyme A, il est transformé par le cycle de Krebs (cycle des acides tricarboxyliques) et incorporé dans les lipides et les protéines ; il est également partiellement converti en acide formique. Seule une très faible partie est retrouvée dans les urines sous forme inchangée.

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë [3, 6, 8, 9]

Les effets toxiques de l'acide acétique sont dus principalement à ses propriétés corrosives.

Voie	Espèce	CL50/DL50
Orale	Rat	3 310-3 530 mg/kg
	Souris	4 960 mg/kg
	Lapin	1 200 mg/kg
Cutanée	lapin	1 060 mg/kg
Inhalatoire	Rat	11,4 mg/L pendant 4 heures (4 400 ppm – 4 heures)
	Souris	5 620 ppm pendant 1 heure
	Cobaye	5 000 ppm pendant 1 heure

Les signes de toxicité comprennent léthargie, saignements nasaux, instabilité de posture, tremblements, diarrhée, pâleur et apparence négligée.

L'exposition de cobayes par inhalation à des concentrations inférieures à 100 ppm, ne modifie pas leur respiration ; au-delà, les effets toxiques apparaissent (augmentation de la résistance et du coefficient d'élasticité pulmonaires qui se prolonge après l'arrêt de l'exposition). L'exposition de souris à des concentrations supérieures à 1 000 ppm est responsable d'une irritation intense des muqueuses oculaires et des voies respiratoires ; l'autopsie révèle un gonflement du foie et la congestion des viscères [9].

L'administration orale d'une solution concentrée, supérieure à 10 %, produit des lésions caustiques du tube digestif et une dépression du système nerveux central précédant la létalité.

Irritation

L'application d'une solution à 10 % d'acide acétique sur la peau, intacte ou abrassée, du cobaye ou du lapin, ne produit qu'une irritation modérée. Des solutions de 50 à 80 % provoquent des brûlures modérées à sévères, et au-

delà de 80 % des lésions caustiques importantes. La formation d'escarres est notée si des solutions d'acide acétique supérieures ou égales à 60 % sont appliquées sur la peau intacte du lapin et maintenues pendant 4 heures.

L'instillation de 50 µg d'acide acétique glacial dans les yeux de lapin est responsable d'une irritation intense, puis d'ulcérations conjonctivales et cornéennes ; l'acide pénètre rapidement l'épithélium cornéen qui se trouble, atteint l'iris et provoque une iritis [9]. De plus faibles concentrations (3 %) induisent des modifications microscopiques et macroscopiques indicatives d'une irritation oculaire légère.

L'acide acétique est un irritant sensoriel pour la souris ; la RD50 a été calculée à 227 ppm (560 mg/m³) [10].

Toxicité subchronique, chronique [3, 6, 9]

L'acide acétique, en exposition prolongée par voie orale, induit, par ses propriétés caustiques, des lésions inflammatoires.

Des rats nourris avec des aliments contenant 390 mg/kg/j d'acide acétique pendant 2 à 4 mois ne présentent pas d'autre anomalie clinique qu'une perte de poids, probablement due à un refus d'alimentation. La NOAEL est de 195 mg/kg/j.

L'administration intra-gastrique, chez le rat, d'une solution d'acide acétique à 10 % (3 mL/j pendant 90 jours) provoque une chute du taux d'hémoglobine et du nombre d'érythrocytes. Une solution à 3 % pendant 6 mois induit une inflammation chronique de la muqueuse œsophagienne ; la même concentration en intra-œsophagien pendant 8 mois induit une hyperplasie de l'œsophage et du pré-estomac.

Dans une souche de rats hypertendus, l'acide acétique diminue la pression artérielle et le taux de rénine.

Des rats et des souris exposés à des concentrations allant de 27 à 86 mg/m³ (11 à 34 ppm) pendant 3 à 35 jours présentent, à la concentration de 75 mg/m³ pendant 35 jours, des modifications de poids corporel (rats et souris), d'histologie rénale (rats), de comportement et des concentrations d'acétone, d'éthylène, et d'acétaldéhyde dans l'air exhalé. La NOAEL serait de 36 mg/m³ (14 ppm).

Effets génotoxiques [3, 6]

L'acide acétique n'est pas mutagène in vitro ; il n'est clastogène qu'à un pH inférieur à 6.

In vitro, le sel de sodium de l'acide acétique n'est pas mutagène dans le test d'Ames sur *Salmonella typhimurium* ou *Saccharomyces cerevisiae*, avec ou sans activateurs métaboliques.

Les tests de clastogénèse sur cellules ovariennes de hamster chinois ne donnent des résultats positifs que lorsque le pH est < 6 ; si le milieu est neutralisé à pH 7,4 ou 6,2, les aberrations chromosomiques induites disparaissent.

Il n'y a pas de test disponible pour la génotoxicité *in vivo*.

Effets cancérogènes [3, 6]

De par son effet irritant, l'acide acétique est un promoteur tumoral.

Des rats, exposés par intubation intra-œsophagienne (60 mg/kg/traitement, 3 fois/semaine, pendant 8 mois), présentent une hyperplasie de l'œsophage et du pré-estomac. En co-exposition avec un cancérogène, le N-nitrososarcosine éthyl ester (NSEE) (50 mg/kg en intra-gastrique 5 fois/semaine pendant 4 à 6 mois), l'acide acé-

tique (solution à 3 %, pendant 8 mois) augmente le nombre de tumeurs bénignes (papillomes) et malignes (carcinomes) de l'œsophage induites par le NSEE seul. Cet effet promoteur serait lié au potentiel d'induction d'hyperplasie de la muqueuse œsophagienne.

L'acide acétique est un très faible promoteur dans le modèle multi-étapes de cancérogenèse cutanée chez la souris. Cependant, il stimule fortement le développement du cancer quand il est appliqué durant la phase de progression. Des souris porteuses de papillomes, traitées de façon répétée par l'acide acétique, présentent une incidence de carcinomes plus importante (80 % contre 47 %) et une plus grande conversion des papillomes en carcinomes (55 % plus importante) que les animaux témoins.

Effets sur la reproduction [6]

L'acide acétique n'a pas d'effet sur le développement des embryons in vivo.

In vitro, des embryons de souris en culture traités pendant 24 heures présentent des malformations du tube neural et de la zone crânio-faciale. La dose qui augmente de 5 % les modifications du tube neural est 1 888 μ M.

In vivo, l'exposition de souris par gavage (0-16-74-345-1 600 mg/kg/j, 1 fois/jour, du 6^e au 17^e jour de gestation) ne génère ni augmentation des résorptions ou de la fœto-létalité ni anomalie squelettique ou viscérale.

Les petits mâles, exposés par le lait maternel (mères exposées à une concentration d'acide acétique 0,005 M dans l'eau de boisson) de la naissance au 18^e jour, ont un poids corporel avant sevrage plus élevé que les témoins et sont significativement moins actifs au 44^e jour de vie.

TOXICITÉ SUR L'HOMME

L'acide acétique et ses vapeurs ou aérosols sont caustiques et peuvent provoquer des brûlures chimiques de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoire et digestive.

Toxicité aiguë [9, 11 à 19]

En milieu professionnel, les principales voies d'exposition sont les voies respiratoire et cutanée.

L'exposition par inhalation à des vapeurs ou des aérosols d'acide acétique provoque immédiatement des signes d'irritation des voies respiratoires. À une concentration de 10 ppm, les vapeurs d'acide acétique sont faiblement irritantes, alors que l'exposition à une concentration atmosphérique de 1 000 ppm n'est pas tolérable plus de 3 minutes. La symptomatologie observée comprend : rhinorrhée, éternuements, sensation de brûlure nasale et pharyngée, toux, dyspnée, douleur thoracique. La survenue d'un œdème laryngé ou d'un bronchospasme peut d'emblée engager le pronostic vital. À l'arrêt de l'exposition, la symptomatologie régresse le plus souvent, mais un œdème pulmonaire lésionnel peut survenir de façon retardée, jusqu'à 48 heures après l'exposition. Secondairement, la surinfection bactérienne est la complication la plus fréquente. L'hypersecretion bronchique et la desquamation de la muqueuse bronchique en cas de brûlure étendue sont responsables d'obstructions tronculaires et d'atélectasies. À terme, des séquelles respiratoires sont possibles : asthme induit par les irritants (en particulier, syndrome de dysfonctionnement réactif des voies aériennes ou syndrome de Brooks), sténoses bronchiques, bronchectasies, bronchiolite oblitérante, fibrose pulmonaire.

Les projections cutanées et oculaires de solutions concentrées d'acide acétique produisent des lésions caustiques locales sévères, si une décontamination n'est pas rapidement réalisée. Au niveau oculaire, la symptomatologie associe une douleur immédiate, un larmolement et une hyperhémie conjonctivale. Plusieurs cas d'opacités cornéennes définitives, séquelles de contaminations oculaires, ont fait l'objet de publications. La constitution des lésions oculaires peut n'être complète qu'à 24-48 heures de l'exposition.

L'ingestion d'une solution concentrée d'acide acétique est suivie de douleurs buccales, rétrosternales et épigastriques associées à une hypersialorrhée et des vomissements fréquemment sanglants. L'examen de la cavité bucco-pharyngée et la fibroscopie œsogastroduodénale permettent de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires, témoins de la nécrose tissulaire, une hyperleucocytose et une hémolyse. Des complications peuvent survenir à court terme : perforation œsophagienne ou gastrique, hémorragie digestive, fistulisation (fistule œsotrachéale ou aorto-œsophagienne), détresse respiratoire (révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aéro-digestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale), état de choc (hémorragique, septique...), coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation). L'évolution à long terme est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives, en particulier œsophagiennes ; il existe également un risque de cancérisation des lésions cicatricielles du tractus digestif.

Des manifestations évoquant une hypersensibilité de type I (urticaire, œdème de Quincke, asthme) après prise d'alcool ou d'acide acétique (un des métabolites de l'éthanol) et associées à une sensibilisation cutanée à l'acide acétique ont été rapportées. Un cas d'asthme professionnel à l'acide acétique a été décrit chez un ouvrier d'une usine de conserves exposé lors du chauffage d'une marinade de concombres à base d'acide acétique glacial. Les tests de provocation bronchique spécifique avec inhalation d'acide acétique mettent en évidence une réponse tardive à 2 heures, ce qui conduit les auteurs à suggérer un mécanisme de sensibilisation plutôt qu'une action irritante. Toutefois, le mécanisme physiopathologique de l'ensemble de ses manifestations ne semble pas complètement élucidé.

Toxicité chronique [3, 9, 11, 20 à 22]

Dans une étude portant sur 12 personnes exposées pendant au moins 2 ans à une concentration estimée en moyenne à 125 mg/m³ (50 ppm), il a été constaté une irritation des muqueuses oculaires et des voies respiratoires ainsi qu'une dermatose hyperkératosique. Une hyperhémie conjonctivale (sans lésion cornéenne), une bronchite, une pharyngite et des érosions dentaires ont été observées chez des ouvriers exposés pendant 7 à 12 ans à des concentrations d'acide acétique de 60 ppm plus 1 heure par jour de 100 à 260 ppm. Une équipe scandinave a également retrouvé une augmentation du risque d'érosions dentaires dans un groupe de 13 salariés exposés pendant 4,2 ans en moyenne (0,6-10) à l'acide acétique relargué par des joints en silicone lors des phases d'application et de séchage. L'ensemble de ces publications se rapportent à un faible effectif de salariés.

Une étude parmi 117 ouvrières d'une usine de production de moutarde et de légumes marinés fait état d'une augmentation de la prévalence des symptômes respiratoires chroniques (toux chronique, constriction thoracique, rhinite et sinusite) par rapport au groupe témoin [21]. Des explorations fonctionnelles respiratoires, effectuées uniquement chez les trois groupes de salariées exposées, montrent une diminution des DEM50 et DEM25 par rapport aux valeurs prédites chez l'ensemble, associée à une baisse du VEMS chez les salariées chargées de la production de moutarde (exposition similaire à celle des collègues employées dans la préparation de marinade) et de l'emballage (la plupart des anciennes employées dans la préparation de marinade). Les auteurs évoquent le rôle possible de deux des contaminants sur le lieu de travail : les vapeurs de vinaigre chauffé (4 % à 10 % d'acide acétique) et les poussières d'épices.

Des investigations complémentaires sont réalisées 2 ans après l'étude rapportée ci-dessus chez 49 salariées toujours en activité parmi l'effectif initial [22]. Un déclin annuel de la fonction respiratoire (CVF, VEMS, DEM50, DEM25) supérieur à celui attendu (déclin physiologique lié à l'âge) est observé chez les fumeuses et les non-fumeuses, suggérant, d'après les auteurs, un effet indépendant de l'exposition professionnelle. Sur un ensemble de 10 prélèvements atmosphériques dans les locaux de travail, la concentration mesurée en acide acétique varie de 19 à 40 mg/m³ (7,6 à 16 ppm).

Une hypokaliémie, une hypernatrémie et une ostéoporose sont rapportées chez un sujet consommant régulièrement de grandes quantités d'acide acétique sous forme de vinaigre.

Effets génotoxiques

Pas de donnée.

Effets cancérogènes [23]

Une étude de mortalité rétrospective dans une cohorte de 1 359 salariés d'une usine de production d'acide acétique et d'anhydride acétique retrouve une augmentation du risque de mortalité par cancer de la prostate, sans effet dose réponse en fonction de la durée d'exposition. Ces résultats sont basés sur un faible nombre de décès par cancer de la prostate (6 cas) et leur interprétation semble difficile d'un point de vue physiopathologique (absence d'action systémique de l'acide acétique, en particulier absence d'effets sur le système endocrinien).

Effets sur la reproduction

Pas de donnée.

RÈGLEMENTATION

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 4^e trimestre 2011.

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la Sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations

3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (JO du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parue au JO).

5. Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Classification et étiquetage

L'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) **substance** acide acétique pur :

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (L 353, JOUE du 31 décembre 2008)) introduit, dans l'Union européenne, le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de l'acide acétique harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE) figurent dans l'annexe VI du règlement CLP.

La classification est :

- selon le règlement (CE) n° 1272/2008
Liquides inflammables catégorie 3 ; H 226
Corrosion catégorie 1A ; H 314 (si concentration ≥ 90 %)
- selon la directive 67/548/CEE
Inflammable ; R 10
Corrosif ; R 35 (si concentration ≥ 90 %).

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) **mélanges** (préparations) contenant de l'acide acétique :

– Règlement (CE) n° 1272/2008

ou

– Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour l'acide acétique.

PROTECTION DE LA POPULATION

Article L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique :
- étiquetage (cf. 6).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux Officiels, brochure n° 1001.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

– ADR, RID, ADN : R

Acide acétique glacial et acide acétique en solution contenant plus de 80 % d'acide
N° ONU 2789

Classe : 8

Groupe d'emballage : II

Acide acétique en solution

N° ONU : 2790

Classe : 8

Groupe d'emballage : II ou III

2. Transport par air

– IATA

3. Transport par mer :

– IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker le produit dans des locaux frais et bien ventilés, à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition (flammes, étincelles...), à l'écart des matières inflammables et des oxydants.

■ Bannir de la construction et du local tout métal ou objet métallique susceptible de réagir avec dégagement d'hydrogène au contact de l'acide acétique.

■ Le sol de ces locaux sera imperméable, résistant aux acides et formera une cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors. Selon l'importance du stockage, prévoir l'écoulement vers une fosse de neutralisation.

■ Mettre le matériel électrique en conformité avec la réglementation en vigueur.

■ Interdire de fumer.

■ Maintenir les récipients soigneusement fermés et étiquetés correctement. Reproduire l'étiquette en cas de fractionnement de l'emballage.

■ Prévoir, à proximité du local de stockage, des équipements de protection individuelle, notamment des appareils de protection respiratoire isolants autonomes, un poste d'eau à débit abondant.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le produit. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.

■ N'entreposer dans les ateliers que des quantités limitées, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.

■ Éviter l'inhalation de vapeurs, aérosols ou brouillards d'acide. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir un captage des émissions à leur source ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certaines opérations. Leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre anti-gaz A (ou ABE en fonction du fabricant) combiné à un filtre anti-aérosols P3. Choisir de préférence un masque complet. Pour des interventions d'urgence, utiliser un appareil de protection respiratoire isolant autonome.

■ Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en acide acétique.

■ Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection résistant aux acides (combinaison, tablier), des bottes, des gants et des lunettes de sécurité avec protections latérales ou un écran facial. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

Les matières recommandées, déconseillées ou d'utilisation limitée pour les gants et les vêtements dépendent de la concentration en acide acétique [27] :

– pour l'acide acétique en solution (30-70 %), les matières recommandées sont le caoutchouc butyle néoprène, Viton®, Viton®/caoutchouc butyle, Barrier®, Silver Shield/4H®, Trelchem® HPS ou VPS, Responder®, Tychem®SL (Saranex®). Les matières suivantes ne résistent que 1 à 4 heures : caoutchouc naturel, caoutchouc nitrile, PVC, et sont donc déconseillées.

– pour l'acide acétique concentré : le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile et le PVC sont rapidement dégradés, le polychloroprène et le Viton® peuvent être dégradés en 1 à 4 heures. Les autres matières citées plus haut sont recommandées.

– quelle que soit sa concentration, l'acide acétique dégrade le polyalcool vinylique et le polyéthylène.

- Prévoir l'installation de douches et de fontaines oculaires.
- Ne pas fumer, boire et manger dans les ateliers.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide acétique sans prendre les précautions d'usage [28].

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel de faible importance, récupérer immédiatement le produit à l'aide d'un absorbant inerte, par exemple boudin, feuilles ou granulés hydrophiles (polypropylène en mélange ou non avec des fibres minérales ou végétales et des additifs spéciaux). Laver ensuite la surface souillée à l'eau.

Si le déversement est important, faire évacuer le personnel, aérer la zone et ne laisser intervenir que des opérateurs spécialement entraînés munis d'un équipement de protection approprié.

■ Ne pas rejeter l'acide acétique à l'égout ou dans l'environnement.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ À l'embauchage, rechercher particulièrement des atteintes chroniques cutanées, respiratoires ou des voies aéro-digestives supérieures ainsi que des lésions kérato-conjonctivales chroniques. L'examen clinique peut être complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examen de référence.

■ La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. On recherchera plus particulièrement des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aéro-digestives supérieures et broncho-pulmonaire ainsi que des érosions dentaires. Les examens complémentaires d'embauchage pourront également être répétés à intervalles réguliers.

■ En l'absence d'équipement de protection individuelle approprié, déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement

exposer à des vapeurs ou aérosols d'acide. Celles-ci peuvent constituer une source d'irritation oculaire supplémentaire du fait de leur affinité pour ce type de produits. L'utilisation de verres correcteurs ou de lentilles rigides est préférable dans ce cas. Ces moyens de correction visuelle ne dispensent cependant pas du port d'équipements de protection oculaire adaptés.

■ Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison. Préciser, si possible, le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 2.

■ En cas de contact cutané, retirer immédiatement les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant 15 minutes. Ne réutiliser les vêtements qu'après les avoir décontaminés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

■ En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau tiède pendant 15 minutes, puis consulter un ophtalmologiste.

■ En cas d'inhalation de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Dans tous les cas, faire transférer la victime à l'hôpital en ambulance médicalisée pour bilan clinique et radiologique, surveillance et traitement symptomatique, si nécessaire. En l'absence de symptômes, prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition et de la nécessité de consulter en cas d'apparition de symptômes respiratoires.

■ En cas d'ingestion de quelques gouttes d'une solution diluée (pH supérieur à 2), faire rincer la bouche et boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales ou abdominales, des nausées ou des vomissements, consulter un médecin.

■ En cas d'ingestion d'une solution concentrée dont le pH est inférieur à 2, ou d'une solution dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer des vomissements ; faire transférer rapidement par ambulance médicalisée en milieu hospitalier pour bilan des lésions caustiques du tractus digestif, surveillance et traitement symptomatique.

BIBLIOGRAPHIE

1. The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 14th ed. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
2. Acetic acid. In : Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. 5th edition. Vol. 1. Hoboken : Wiley-Interscience ; 2004 : 115-134.
3. Acetic acid. 2004. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2007 : CD-ROM.
4. Occupational safety and health guideline for acetic acid. NIOSH, 1992 (www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0002-REV.pdf).
5. Acetic acid. In : Cestis-databank on hazardous substances. BGIA, 2008 (www.hvbg.de/e/bia/gestis/stoffdb/index.html).
6. Acetic acid. In : HSDB. NLM, 2005 (toxnet.nlm.nih.gov/).
7. Spencer AB, Colonna GR (Eds) - Fire protection guide to hazardous materials. 13^e édition. Quincy : National Fire Protection Association ; 2002.
8. Toxicological evaluation of some antimicrobials, antioxidants, emulsifiers, stabilizers, flour-treatment agents, acids and bases. FAO Nutrition Meetings. Report Series No. 40 A, B, C Food and Agriculture Organization of the United Nations World Health Organization, 1967.
9. Acetic acid. In : Bingham E, Cohns B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 5. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 699-704.
10. Gagnaire F, Marignac B, Hecht G et Héry M - Sensory Irritation of Acetic Acid, Hydrogen Peroxide, Peroxyacetic acid and their Mixture in Mice. *The Annals of Occupational Hygiene*. Volume 46, Issue1 : 97-102.
11. Grant WM, Schuman JS - Toxicology of the eye. 3th edition. Springfield (ILL), Charles C Thomas ; 1986 : 1083 p.
12. Ernstgård L, Iregren A, Sjögren B, Johanson G - Acute effects of exposure to vapours of acetic acid in humans. *Toxicology Letters*. 2006 ; 165 : 22-30.
13. Kern DG - Outbreak of the reactive airways dysfunction syndrome after a spill of glacial acetic acid. *Am Rev Respir Dis*. 1991 ; 144(5) : 1058-1064.
14. Sheu BF, Lee CC, Young YR - Delayed-onset bronchiolitis obliterans with organizing pneumonia associated with massive acetic acid steam inhalation. *Thorax*. 2008 ; 63(6) : 570.
15. Pontal PG, Brun JG, Lormier G - Brûlures caustiques du tractus digestif supérieur. *Rev Med*. 1983 ; 4-5 : 191-195.
16. Przybilla B, Ring J - Anaphylaxis to ethanol and sensitisation to acetic acid. *Lancet*. 1983 ; 1(8322) : 483.
17. Sticherling M, Brasch J, Brünig H, Christophers E - Urticarial and anaphylactoid reactions following ethanol intake. *Br J Dermatology*. 1995 ; 132(3) : 464-467.
18. Boehncke WH, Gall H - Ethanol metabolite acetic acid as causative agent for type-I hypersensitivity-like reactions to alcoholic beverages. *Clin Exp Allergy*. 1996 ; 26(9) : 1089-1091.
19. Kivity S, Fireman E, Lerman Y - Late asthmatic response to inhaled glacial acetic acid. *Thorax*. 1994 ; 49 : 727-728.
20. Johansson AK, Johansson A, Stan V, Ohlson CG - Silicone sealers, acetic acid vapours and dental erosion : a work-related risks ? *Swed Dent J*. 2005 ; 29 : 61-69.
21. Zuskin E, Mustajbegovic J, Schachter EN, Rienzi N - Respiratory symptoms and ventilator capacity in workers in a vegetable pickling and mustard production facility. *Int Arch Occup Environ Health*. 1993 ; 64 : 457-461.
22. Zuskin E, Mustajbegovic J, Schachter EN, Pavicic D et al. - A follow-up study of respiratory function in workers exposed to acid aerosols in a food-processing industry. *Int Arch Occup Environ Health*. 1997 ; 70 : 413-418.
23. Whorton MD, Amsel J, Mandel J - Cohort mortality study of prostate cancer among chemical workers. *Am J Ind Med*. 1998 ; 33 : 293-296.
24. Acides carboxyliques aliphatiques sur tubes Florisil®. Fiche 045. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2003 (www.inrs.fr/metropol/).
25. Acides carboxyliques aliphatiques sur filtre imprégné. Fiche 078. In : MétroPol. Métrologie des polluants. INRS, 2003 (www.inrs.fr/metropol/).
26. Acetic acid. Méthode partiellement validée PV 2119. In : Sampling and Analytical Methods. OSHA, 2003 (www.osha.gov/dts/sltc/methods/index.html).
27. Forsberg K, Mansdorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. Hoboken : John Wiley and Sons ; 2007 : 203 p.
28. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.






Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

Annexe 13 : Acide formique - Fiche toxicologique

Institut national de recherche et de sécurité. « Acide formique ». In : *INRS, Santé et sécurité au travail* [En ligne]. 2014 [consulté le 19 juin 2015].

<http://www.inrs.fr/publications/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%20149>

 Institut National de Recherche et de Sécurité	
Édition 2011	
FICHE TOXICOLOGIQUE	FT 149
<h1>Acide formique</h1>	
<p><i>Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, S. Miraval, O. Schneider)</i></p>	
<h2>CARACTÉRISTIQUES</h2>	
<h3>UTILISATIONS [1, 4]</h3>	
<p>L'acide formique est essentiellement utilisé dans les applications suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ conservateur d'ensilage ; ■ industries textile, du cuir, papetière ; ■ galvanoplastie ; ■ synthèse organique, en particulier dans la fabrication de formiates (arômes artificiels) ; ■ coagulant du latex ; ■ fabrication d'insecticides ; ■ additif alimentaire ; ■ apiculture ; ■ détartrant domestique... 	
<p>Depuis le 1^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP »</p>	
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">  <p style="text-align: center;">ACIDE FORMIQUE (≥ 90 %)</p> <p>DANGER</p> <p>H 314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.</p> <p>Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe I du règlement CE n° 1272/2008.</p> <p>200-579-1</p> <p><i>Selon le règlement CLP. Voir § Réglementation.</i></p> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">  <p style="text-align: center;">ACIDE FORMIQUE (≥ 90 %)</p> <p>C - Corrosif</p> <p>R 35 – Provoque de graves brûlures.</p> <p>S 23 – Ne pas respirer les gaz/fumées/vapeurs/aérosols [terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant].</p> <p>S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.</p> <p>S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).</p> <p>200-579-1 – Étiquetage CE.</p> <p><i>Selon la directive 67/548/CEE.</i></p> </div>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>Numéro CAS 64-18-6</p> <p>Numéro CE 200-579-1</p> <p>Numéro Index 607-001-00-0</p> <p>Synonyme Acide méthanoïque</p> </div> <div> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ <p>CH_2O_2</p> </div> </div> </div>	

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1, 2, 4, 5]

L'acide formique est un liquide incolore, fumant, d'odeur âcre et pénétrante.

Il est miscible à l'eau, l'éther éthylique, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le méthanol, l'éthanol... Il est partiellement miscible dans le toluène et les xylènes.

Une solution aqueuse d'acide formique à 10 g/L a un pH de 2,2.

Les principales caractéristiques physiques de l'acide formique sont les suivantes :

Masse molaire	46,03
Point de fusion	8,4 °C
Point d'ébullition	100,8 °C
Densité (D_4^{20})	1,22
Densité de vapeur (air = 1)	1,59
Indice d'évaporation (acétate de n-butyle = 1)	2,1
Pressions de vapeur	4,4 kPa à 20 °C 17 kPa à 50 °C
Coefficient de partage octanol/eau ; log Pow	-0,54
Point d'éclair en coupelle fermée	48 °C
Température d'autoinflammation	480 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) : limite inférieure limite supérieure	14 % 34 %

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,8 mg/m³.

Les solutions d'acide formique généralement commercialisées contiennent entre 85 et 95 % en poids d'acide. Leurs principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

	Solution à 85 %	Solution à 95 %
Point de fusion	-13 °C	-2 °C
Point d'ébullition	107 °C	103 °C
Densité (D_4^{20})	1,195	1,21
Point d'éclair en coupelle fermée	65 °C	56 °C

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1]

L'acide formique est un acide organique moyennement fort, peu stable dans les conditions normales d'utilisation ; sa décomposition peut intervenir dès la température ordinaire. L'acide formique concentré se décompose lentement au stockage pour donner de l'eau et du gaz carbonique, pouvant entraîner par surpression l'explosion du conteneur.

La décomposition thermique de l'acide formique libère du monoxyde de carbone et à plus haute température du dioxyde de carbone et de l'hydrogène.

L'acide formique est un agent de réduction puissant qui peut réagir violemment avec les produits oxydants. Il attaque la plupart des métaux ainsi que de nombreux plastiques.

Récipients de stockage [1]

Le stockage de l'acide formique s'effectue généralement dans des récipients en acier inoxydable.

Le polyéthylène haute densité et le verre sont également utilisables pour de petites quantités ; les récipients seront protégés par une enveloppe extérieure convenablement ajustée.

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites d'exposition professionnelle indicatives dans l'air des locaux de travail ont été établies pour l'acide formique.

PAYS	VLEP		Court terme	
	Moyenne pondérée sur 8 heures		ppm	mg/m ³
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
France (VLEP réglementaire indicative 2007)	5	9	–	–
Union européenne (directive - 2006)	5	9	–	–
États-Unis (ACGIH - 2001)	5	9,4	10	19
Allemagne (valeur MAK)	5	9,5	–	–

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

■ Prélèvement au travers d'un tube en verre contenant du gel de silice (lavé ou non) après séparation éventuelle des formiates particulaires sur un filtre-membrane en PTFE. Désorption du gel de silice dans la soude ou à chaud par l'eau déionisée et dosage de l'acide formique soit par chromatographie en phase liquide (HPLC) avec détection UV, soit par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [22, 23].

■ Prélèvement au travers d'un tube contenant du Florisil®. Désorption par l'éluant chromatographique et dosage par chromatographie ionique avec détection conductimétrique [24].

■ Prélèvement sur une cassette contenant un filtre en fibre de quartz imprégné par du carbonate de sodium. Désorption dans l'éluant et dosage par chromatographie ionique avec détection conductimétrique ou désorption dans l'eau déionisée et dosage par électrophorèse capillaire [25].

■ L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique Draeger (Acide formique 1/a) ou Gastec (Acetic acid n° 81) et MSA (Acide acétique-1) est possible en première approche, mais n'assure toutefois ni la sélectivité ni la précision nécessaire à une comparaison à une valeur limite d'exposition professionnelle.

INCENDIE – EXPLOSION [1, 3, 5]

L'acide formique est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée de 48 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, l'eau pulvérisée, les poudres chimiques et les mousses spéciales résistant aux alcools. On pourra utiliser l'eau pulvérisée ou sous forme de brouillard pour refroidir les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés et entraînés seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

TOXICOCINÉTIQUE – MÉTABOLISME [6, 7]

Après absorption par toutes les voies d'exposition, l'acide formique est soit incorporé dans les macromolécules cellulaires, soit oxydé en CO₂ et expiré, soit éliminé sous forme inchangée dans l'urine.

L'acide formique est absorbé par voies digestive, pulmonaire et cutanée. Des travaux anciens ont également mis en évidence un passage transvésical. Sa distribution est mal connue.

Il est le précurseur de nombreux acides aminés, de lipides et de glucides. Il est partiellement éliminé sous forme inchangée dans les urines. La proportion d'acide formique non métabolisé est variable selon les espèces (très faible chez le lapin et jusqu'à la moitié de la dose administrée chez le chien [6]) et d'autant plus importante que la quantité administrée est plus grande (chez le chien, 9 % pour une dose orale de 1 gramme et 65 % pour 5 grammes [7]). L'élimination urinaire de l'acide formique est lente ; en cas d'exposition répétée, le risque d'accumulation doit être pris en compte.

Il est également oxydé, principalement dans le foie, en dioxyde de carbone et en eau, soit par un mécanisme impliquant une peroxydation par une catalase, soit par une métabolisation dépendante de l'acide folique. Les demi-vies sanguines du formiate de sodium sont 12-23 minutes, 31-51 minutes et 55 minutes respectivement chez le rat, le singe et l'homme. Le taux d'oxydation en CO₂, bien que dépendant de la dose, est de moitié moins important chez le singe que chez le rat ; ce dernier ayant un taux hépatique de tétrahydrofolate d'environ 60 % supérieur à celui du singe. Chez l'homme, l'enzyme, qui catalyse l'oxydation du formiate en CO₂, a des propriétés identiques à celle du rat mais une activité plus faible, ce qui pourrait constituer un facteur supplémentaire d'accumulation et une toxicité augmentée de l'acide formique pour l'homme [7].

L'acide formique est un inhibiteur de l'enzyme cytochrome oxydase mitochondriale ; il bloque ainsi l'utilisation périphérique de l'oxygène et provoque, par métabolisme anaérobie, l'apparition d'une acidose. Il est le principal métabolite du méthanol et, pour la plupart des auteurs, il est responsable de la quasi-totalité des effets toxiques de cet alcool : acidose métabolique, encéphalopathie et atteinte des voies optiques.

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë

Voie	Espèce	DL50/CL50
Orale	Rat	1 100-1 830 mg/kg
	Souris	700-1 076 mg/kg
	Chien	4 000 mg/kg
Inhalatoire	Rat	15 000 mg/m ³ pendant 15 min
	Souris	6 200 mg/m ³ pendant 15 min

Tableau I : Toxicité de l'acide formique pour l'animal

Le tableau de l'intoxication systémique varie selon les espèces et associe :

- des troubles neurologiques : ataxie, somnolence, coma et convulsions ;
- des troubles cardiovasculaires : vasoconstriction initiale, puis vasodilatation et collapsus cardiovasculaire ;
- une atteinte rénale : diurèse augmentée ;
- une acidose métabolique entraînant dans un premier temps une compensation respiratoire qui se traduit par une hyperpnée, cette phase est suivie d'une dépression respiratoire d'origine centrale ;
- des troubles oculaires chez le lapin et le chien (accumulation de formiate dans les cellules gliales de la rétine) [8].

Des travaux anciens signalent également un effet méthémoglobinisant chez le chien (env. 50 mg/kg, voie orale) et le lapin (6 mg/kg, sous-cutané) ; cet effet dure environ 10 jours, puis disparaît lentement.

L'acide formique est un caustique puissant, responsable de lésions sévères des tissus avec lesquels il entre en contact. Chez le lapin, l'administration orale de 2 mL d'une solution à 5,7 % provoque une irritation intense des muqueuses digestives, puis des ulcérations gastriques. Chez le cobaye, l'acide formique, administré à raison de 0,3 à 42 ppm pendant 1 heure, est plus irritant pour les voies respiratoires que l'aldéhyde formique aux mêmes concentrations.

L'application sur la peau rasée de lapins est responsable d'une irritation légère à la dose de 610 mg et d'ulcérations sévères aux doses plus importantes.

Une instillation dans l'œil du lapin d'une solution à 10 % produit une opacification blanche, locale, immédiate de la cornée qui régresse légèrement après 5 jours. Une goutte d'acide pur déposée sur la cornée du lapin produit une opacité immédiate locale ainsi qu'une opacification du cristallin, une inflammation de l'iris et des lésions de la chambre antérieure de l'œil. Chez le singe, l'administration intraoculaire provoque le même type d'atrophie et de cécité que celui causé par une exposition au méthanol (œdème de la rétine et du nerf optique, puis atrophie de ce dernier) [6].

Toxicité subchronique, chronique [7]

L'acide formique, en administration répétée, a peu d'effet chez l'animal ; le tractus respiratoire supérieur est sa cible lors d'une administration par inhalation.

Chez le rat, l'administration d'acide formique dans l'eau de boisson à des concentrations comprises entre 0,01 % et 0,25 % (soit environ 0,2 mL/kg/j) pendant 2 à 4 mois ne produit aucun effet cliniquement décelable ; à 0,5 %

(0,36 mL/kg/j), une anorexie et un ralentissement de la croissance pondérale sont notés. Les mêmes effets sont observés chez des rats dont les aliments ou l'eau de boisson contiennent 0,5 ou 1 % d'acide formique pendant 6 semaines.

L'exposition de rats à 20 ppm d'acide formique, 6 heures par jour, pendant 3 ou 8 jours est responsable d'un dysfonctionnement de certains systèmes enzymatiques hépatiques, rénaux ou cérébraux (enzymes de métabolisation, voie du glutathion...).

L'exposition par inhalation de rats et de souris pendant 2 semaines (0-31-62,5-125-250-500 ppm, 6h/j, 5j/semaine) et 13 semaines (0-8-16-32-64-128 ppm, 6h/j, 5j/semaine) engendre des effets toxiques systémiques minimales :

- les modifications hématologiques et biochimiques sont légères et révèlent une hémococoncentration ;
- les lésions macro ou microscopiques sont confinées au tractus respiratoire supérieur et sont similaires aux effets induits par des produits chimiques irritants administrés par inhalation. Après 2 semaines, la toxicité est limitée aux passages du nez, au pharynx, au larynx et à la trachée (nécrose et inflammation aux deux plus fortes concentrations) ; la souris est plus sensible que le rat. Après 13 semaines, les effets sur le larynx, le pharynx ou la trachée ne sont plus visibles mais on note, au niveau de l'épithélium respiratoire et olfactif, une métaplasie squameuse (chez le rat) et une dégénérescence (pour les deux espèces) minimales. La NOAEL est de 64 ppm.

Le manque d'effet systémique pourrait être lié à la faculté des rongeurs à métaboliser rapidement l'acide formique en CO₂.

Effets génotoxiques [7]

L'acide formique, en solution tamponnée, n'est pas mutagène in vitro ou in vivo.

In vitro, l'acide formique, en solution tamponnée, n'est pas mutagène pour *Salmonella typhimurium* TA100, TA1535, TA97 ou TA98 avec ou sans activateurs métaboliques. Il n'induit pas d'échanges entre chromatides sœurs dans les cellules V79 de hamster chinois. En solution non tamponnée, il augmente le taux d'aberrations chromosomiques dans les cellules ovariennes de hamster chinois ; les auteurs parlent de faux-positif.

In vivo, l'application quotidienne pendant 50 jours d'une solution à 8 % d'acide formique sur les oreilles de souris n'a pas induit d'anomalie *in situ*. Des résultats positifs ont été obtenus dans le test de létalité récessive liée au sexe chez la drosophile, uniquement avec des solutions non tamponnées.

Effets cancérigènes [6]

Il n'y a pas de test d'effet cancérigène de l'acide formique rapporté dans la littérature.

Un test d'effet promoteur après exposition cutanée (2 fois par semaine pendant 20 semaines) d'une solution d'acide formique à 8 % sur l'oreille de la souris prétraitée avec du diméthylbenzanthracène (1,5 %, une fois) a donné des résultats négatifs.

Effets sur la reproduction

L'acide formique n'a pas d'effet sur les organes de la reproduction. Il est toxique pour les embryons en culture in vitro.

Le sel de calcium, administré sur trois générations, n'est ni fœtotoxique ni tératogène.

Il n'y a pas d'effet de l'acide formique sur les paramètres de la reproduction (mobilité spermatique, poids des testicules ou de l'épididyme, durée du cycle œstral) évalués chez la souris et le rat des deux sexes exposés par inhalation (0-8-16-32-64-128 ppm, 6h/j, 5j/semaine, pendant 13 semaines) [7].

Au cours d'un essai ancien, l'administration sous forme de formiate de calcium (0,2 % dans l'eau de boisson) à des rats pendant 3 ans n'a provoqué aucun effet sur la croissance ou la fertilité des 5 générations obtenues [21].

L'injection de 20 mg d'acide formique dans des œufs de poule fertilisés n'est ni fœtotoxique ni tératogène.

Plusieurs essais *in vitro*, sur culture d'embryon de rat et de souris, ont montré une toxicité de l'acide formique (retard de croissance et de développement) et une augmentation des anomalies (neuropores antérieur et postérieur ouverts, anomalies de la queue, hypertrophie du péricarde et développement cardiaque retardé) [9].

Une exposition des rates à 1 % d'acide formique dans l'eau de boisson, pendant 7 mois, engendrerait une diminution de la survie des petits de 50 à 67 % [7].

TOXICITÉ SUR L'HOMME

Les expositions à l'acide formique (aiguë ou chronique) se traduisent par d'importants effets irritants sur la peau et les muqueuses (oculaires et respiratoires).

Toxicité aiguë [10 à 14]

L'acide formique pur ou en solution concentrée est fortement corrosif. L'ingestion est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétrosternales puis abdominales et de vomissements. L'examen de la cavité buccale et la fibroscopie œsogastroduodénale révèlent une irritation intense et des ulcérations plus ou moins étendues du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique due à la nécrose tissulaire et à l'inhibition de la cytochrome oxydase par l'acide formique. À cette phase précoce, des troubles hémodynamiques, une hémolyse et une atteinte rénale sont parfois notés. Les complications risquant de survenir les jours suivants sont : une hémorragie digestive, une perforation œsophagienne ou gastrique, un choc (secondaire à une hémorragie digestive ou à une perforation), une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation), une détresse respiratoire (révélant un œdème pharyngé, une destruction du carrefour aërodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale). L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives. Chez l'adulte, des intoxications sévères sont observées pour des prises supérieures ou égales à 30 grammes.

Les projections cutanées d'acide formique pur sont responsables de lésions caustiques locales sévères si une décontamination n'est pas rapidement réalisée. De même, les projections oculaires peuvent produire des opacités cornéennes définitives. Au cours d'un accident, 42 personnes victimes de projection d'acide formique ont été suivies ; 12 patients ont présenté des brûlures cutanées sévères, 10 yeux ont eu une opacité cornéenne résiduelle

et 2 un glaucome secondaire. Une personne est morte d'un œdème pulmonaire [19].

Un travailleur victime d'une projection d'acide formique chaud sur le visage a présenté une dyspnée ainsi que des troubles respiratoire et de la parole. Il est mort 6 heures après l'accident [18].

L'inhalation d'un aérosol d'acide formique peut être à l'origine d'un œdème pulmonaire et d'un syndrome de réactivité bronchique non spécifique [1, 20].

Toxicité chronique [10, 11, 15]

Une étude ancienne signale une irritation oculaire et des douleurs épigastriques chez des travailleurs exposés. Des ouvriers de l'industrie textile, travaillant dans un atelier où la concentration d'acide formique était de 15 ppm, ne se plaignaient que de nausées. Chez les travailleurs agricoles finlandais exposés à l'acide formique (0-99 mg/m³), les troubles respiratoires sont fréquents (l'exposition simultanée au foin rend délicate l'interprétation de cette symptomatologie).

Liesivuori et coll retrouvent une augmentation de l'ammoniogenèse rénale et de l'excrétion urinaire de calcium chez des salariés agricoles effectuant de l'ensilage dans un local où l'acide formique était utilisé comme conservateur [16].

Effets cancérogènes

Il n'y a pas de donnée humaine.

Effets sur la reproduction [17]

Il n'y a pas de donnée humaine permettant d'évaluer les risques de l'acide formique sur la reproduction (fertilité, développement).

RÈGLEMENTATION

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 1^{er} trimestre 2011.

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (JO du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Arrêté du 26 octobre 2007 (JO du 28 octobre 2007) modifiant l'arrêté du 30 juin 2004 modifié établissant la liste des VLEP indicatives.
- Directive 2009/161/CE de la Commission du 17 décembre 2009 (JOCE du 19 décembre 2009).

5. Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Classification et étiquetage

L'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) substance acide formique pure :

- Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de l'acide formique, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

– selon le règlement (CE) n° 1272/2008

Corrosion catégorie 1A ; H 314 (si concentration ≥ 90 %)

– selon la directive 67/548/CEE

Corrosif ; R 35 (si concentration ≥ 90 %)

Se reporter aux étiquettes en début de la fiche toxicologique.

Remarque : les liquides ayant un point d'éclair supérieur ou égal à 23 °C et inférieur ou égal à 60 °C sont classés inflammables selon le règlement CLP. En conséquence, les solutions aqueuses concentrées d'acide formique dont le point d'éclair est supérieur à 55 °C mais inférieur ou égal à 60 °C doivent être classées comme liquides inflammables alors qu'elles n'étaient pas classées sur le plan de l'inflammabilité selon la directive 67/548/CEE.

b) mélanges (préparations) contenant de l'acide formique :

- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE

ou

- Règlement (CE) n° 1272/2008.

Des limites spécifiques de concentration ont été fixées pour l'acide formique.

INTERDICTION/LIMITATION DE MISE SUR LE MARCHÉ ET D'EMPLOI

Produits biocides

Ils sont soumis à la réglementation biocides (articles L. 522-1 et suivants du Code de l'environnement). À terme, la totalité des produits biocides seront soumis à des autorisations de mise sur le marché.

L'acide formique est une substance active identifiée à l'annexe I et notifiée à l'annexe II du règlement (CE) n°1451/2007 pour différents types de produits biocides (TP).

À la date de publication de cette fiche, seuls les TP suivants sont encore d'actualité pour cette substance : TP2 (désinfectants utilisés dans le domaine privé et dans le domaine de la santé publique et autres produits biocides), TP3 (produits biocides destinés à l'hygiène vétérinaire), TP4 (désinfectants pour les surfaces en contact avec les denrées alimentaires et les aliments pour animaux), TP5 (désinfectants pour eau de boisson), TP6 (produits de protection utilisés à l'intérieur des conteneurs), TP11 (protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement et de fabrication) et TP12 (produits antimoississures).

L'utilisation de l'acide formique pour le TP18 (insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes) est interdite dans l'Union européenne depuis le 21 août 2007 (décision 2007/565/CE du 14 août 2007) et l'utilisation de ces produits est interdite en France depuis le 21 février 2009 (arrêté du 21 août 2008).

L'utilisation de l'acide formique pour le TP1 (produits biocides destinés à l'hygiène humaine) et pour le TP13 (produits de protection des fluides utilisés dans la transformation des métaux) est interdite dans l'Union européenne depuis le 24 octobre 2009 (décision 2008/809/CE du 14 octobre 2008) et l'utilisation de ces produits est interdite en France depuis le 25 avril 2010 (arrêté du 9 septembre 2009).

L'utilisation de l'acide formique pour le TP9 (produits de protection des fibres, du cuir, du caoutchouc et des matériaux polymérisés) est interdite dans l'Union européenne depuis le 9 février 2011 (décision 2010/72/CE du 8 février 2010) ; l'utilisation de ces produits sera interdite en France à partir du 9 août 2011 (arrêté du 22 juin 2010).

Des informations complémentaires sont disponibles auprès du ministère chargé de l'environnement.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Articles L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73 du Code de la santé publique :
 - étiquetage (cf. 6).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux Officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1611 : emploi ou stockage d'acide formique à plus de 50 % en poids d'acide.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure) :

- ADR, RID, ADN : Acide formique contenant plus de 85 % (masse) d'acide
 - N° ONU : 1779

- Classe : 8
- Groupe d'emballage : II

2. Transport par air

– IATA

3. Transport par mer :

– IMDG

RECOMMANDATIONS

I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker l'acide formique dans des locaux frais et bien ventilés, à l'abri de la chaleur et de toute source d'ignition (flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants et des bases.

Le sol des locaux sera imperméable et formera cuvette de rétention, afin qu'en cas de déversement accidentel le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

■ Prendre garde aux surpressions pouvant résulter de la décomposition du produit.

■ Mettre le matériel électrique en conformité avec la réglementation en vigueur.

■ Interdire de fumer.

■ Maintenir les récipients soigneusement fermés et étiquetés correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

■ Prévoir, à proximité du local de stockage, des équipements de protection individuelle, notamment des appareils de protection respiratoire autonomes isolants ainsi qu'un poste d'eau à débit abondant.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé l'acide formique. En outre :

■ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

■ Entreposer dans les ateliers des quantités de produit relativement faibles et de toute manière ne dépassant pas celles nécessaires au travail à réaliser.

■ Prévenir toute inhalation de vapeurs ou d'aérosols. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certains travaux de courte durée. Leur choix dépend des conditions de travail ; si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type E ou B, éventuellement associé d'un filtre P en cas de formation d'aérosols. Pour les interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire isolant autonome est nécessaire.

■ Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en acide formique.

■ Éviter tout contact de produit avec la peau et les yeux.

Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : vêtements de travail (combinaison, bottes), gants imperméables (de type caoutchouc butyle, Néoprène, Viton/butyle... ; le caoutchouc naturel, le polyéthylène, le polychlorure de vinyle ne sont pas recommandés [26]) et lunettes de sécurité à protection latérale ou masque facial. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.

- Prévoir l'installation de douches de sécurité et de fontaines oculaires.

- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acide formique sans prendre les précautions d'usage [27].

- Ne pas rejeter l'acide formique à l'égout ou dans le milieu naturel.

- En cas de déversement accidentel, récupérer immédiatement le produit après l'avoir recouvert d'un matériau absorbant (sable, vermiculite...). Laver ensuite à grande eau la surface ayant été souillée.

Si le déversement est important, aérer la zone, évacuer le personnel et ne laisser intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié.

- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

II AU POINT DE VUE MÉDICAL

- À l'embauchage, rechercher particulièrement des atteintes chroniques cutanées, respiratoires ou des voies aéro-digestives supérieures ainsi que des lésions kérato-conjonctivales chroniques. L'examen clinique peut être complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examen de référence.

- La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. On recherchera plus particulièrement des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aéro-digestives supérieures et broncho-pulmonaire ainsi que des érosions dentaires. Les examens complémentaires d'embauchage pourront également être répétés à intervalles réguliers.

- En l'absence d'équipement de protection individuelle approprié, déconseiller le port de lentilles de contact souples hydrophiles lors de travaux pouvant potentiellement exposer à des vapeurs ou aérosols d'acide. Celles-ci peuvent constituer une source d'irritation oculaire supplémentaire du fait de leur affinité pour ce type de produits. L'utilisation de verres correcteurs ou de lentilles rigides est préférable dans ce cas. Ces moyens de correction visuelle ne dispensent cependant pas du port d'équipements de protection oculaire adaptés.

- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison. Préciser, si possible, le pH de la solution responsable. Les risques sont particulièrement graves lorsque le pH est inférieur à 2.

- En cas de contact cutané, retirer immédiatement les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant 15 minutes. Ne réutiliser les vêtements qu'après les avoir

décontaminés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un médecin.

- En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau tiède pendant 15 minutes, puis consulter un ophtalmologiste.

- En cas d'inhalation de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Dans tous les cas, faire transférer la victime à l'hôpital en ambulance médicalisée pour bilan clinique et radiologique, surveillance et traitement symptomatique, si nécessaire. En l'absence de symptômes, prévenir du risque de survenue d'un œdème pulmonaire lésionnel dans les 48 heures suivant l'exposition et de la nécessité de consulter en cas d'apparition de symptômes respiratoires.

- En cas d'ingestion de quelques gouttes d'une solution diluée (pH supérieur à 2), faire rincer la bouche et boire un ou deux verres d'eau. S'il apparaît des douleurs rétrosternales ou abdominales, des nausées ou des vomissements, consulter un médecin.

- En cas d'ingestion d'une solution concentrée dont le pH est inférieur à 2 ou d'une solution dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, ne pas faire boire et ne pas tenter de provoquer des vomissements ; faire transférer rapidement par ambulance médicalisée en milieu hospitalier pour bilan des lésions caustiques du tractus digestif, surveillance et traitement symptomatique.

BIBLIOGRAPHIE

- Formic acid. In : HSDB. NLM, 2010 (toxnet.nlm.nih.gov).
- Acide formique. In : CSST, 2008 (www.reptox.csst.qc.ca/Default.htm).
- Acide formique. Fiche IPCS. ICSC 0485, 1999 (www.cdc.gov/niosh/ipcsnfm/).
- Formic acid. IUCLID Dataset. European Commission - European Chemicals Bureau, 2000 (ecb.jrc.it/esis/).
- Amasil 94. Fiche de données de sécurité, BASF France, 2010.
- Formic acid. Toxicological evaluation of some food additives including anticaking agents, antimicrobials, antioxidants, emulsifiers and thickening agents. WHO Food Additives Series N° 5. Geneva : World Health Organization ; 1974.
- Morrow T - NTP Technical Report on toxicity studies of formic acid (CAS 64-18-6) administered by inhalation to F344/N rats and B6C3F1 mice. Toxicity report n° 19. National Institutes of Health, 1992.
- Cragg ST - Formic acid. In : Aliphatic Carboxylic Acids, Bingham E, Cohns B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 5. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 693-699.
- Andrews JE, Ebron-McCoy M, Kavlock RJ, Rogers JM - Developmental toxicity of formate and formic acid in whole embryo culture : a comparative study with mouse and rat embryos. *Teratology*. 1995 ; 51(4) : 243-51.
- Cragg ST - Aliphatic carboxylic acids, saturated : Formic acid in Bingham E, Cohns B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 5. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 693-699, 1157 p.
- Van Oettingen WF - The aliphatic acids and their esters. Toxicity and potential dangers. The saturated monobasic aliphatic acids and their esters. *Arch Ind Health*. 1959 ; 20 : 517-531.
- Liesivuori J - Slow urinary elimination of formic acid in occupationally exposed farmers. *Ann. Occup. Hyg.* 1986 ; 30 : 329-333.
- Jefferys DB, Wiseman HM - A review of formic acid poisoning. *Human Toxicol.* 1983 ; 2 : 423.
- Sudarsky DR - Ocular injury due to formic acid. *Arch. Ophthalmol.* 1965 ; 74 : 805-806.
- Liesivuori J, Kettunen A - Farmers exposure to formic acid vapour in silage making. *Ann. Occup. Hyg.* 1983 ; 27 : 327-329.
- Liesivuori J, Laitinen J, Savolainen H - Kinetics and renal effects of formic acid in occupationally exposed farmers. *Arch. Toxicol.* 1992 ; 66 (7) : 522-4.
- Health Council of the Netherlands. Committee for Compounds toxic to reproduction. Formic acid ; Evaluation of the effects on reproduction, recommendation for classification. The Hague : Health Council of the Netherlands, 2006 ; publication n° 2006/02OSH.
- Formic acid, 2001. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2007 : CD-ROM.
- Ram J, Sukhija J, Behera D, Gupta A - Ocular and systemic morbidity profile in mass formic acid injuries. *Ophthalmic Surg Lasers Imaging*. 2010 ; 41(1) : 123-7.
- Yelon JA, Simpson RL, Gudjonsson O - Formic acid inhalation injury : a case report. *J Burn Care Rehabil.* 1996 ; 17(3) : 241-2.
- Calcium formate. In : HSDB. NLM, 2010 (toxnet.nlm.nih.gov).
- BIA 6070, BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag (1993).
- Formic acid. Method 2011. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th ed. NIOSH, 1994 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
- Acides carboxyliques aliphatiques (Prélèvement sur tube Florisil®). Fiche 045. In : MétroPol. Métrologie des polluants, INRS, 2003 (www.inrs.fr/metro/pol/).
- Acides carboxyliques aliphatiques (Prélèvement sur filtre imprégné). Fiche 078. In : MétroPol. Métrologie des polluants, INRS, 2003 (www.inrs.fr/metro/pol/).
- Forsberg K, Mandsorff SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. Hoboken : John Wiley & Sons ; 2007 : 203 p.
- Cuves et réservoirs. Recommandation CNAMTS R 435. Paris : INRS ; 2008.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

Annexe 14 : Acide sulfamique - Fiche toxicologique

« Acide sulfamique ». In : *Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail (CSST)*, organisme de gestion du régime québécois de santé et de sécurité au travail [En ligne]. 2014 [consulté le 12 juin 2015]. http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=85787

Acide sulfamique

Numéro CAS : 5329-14-6

Identification

Description

Numéro UN : UN2967

Formule moléculaire brute : $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$

Principaux synonymes

Noms français :

Acide aminosulfonique
Acide sulfamique

Noms anglais :

AMIDOSULFONIC ACID
AMIDOSULFURIC ACID
AMINOSULFONIC ACID
Sulfamic acid
SULFAMIDIC ACID
SULPHAMIC ACID

Utilisation et sources d'émission

Herbicide, germicide

Hygiène et sécurité

Apparence

Mise à jour : 1986-09-24

Solide sous forme de cristaux, blanc, inodore

Propriétés physiques 1 2 3 4 5

Mise à jour : 2008-05-29

État physique : Solide
Masse moléculaire : 97,09
Densité : 2,15 g/ml à 20 °C
Autre valeur : 2,126 g/cm³ à 25 °C
Solubilité dans l'eau : 213 g/l à 20 °C
Point de fusion : 205 °C (décomposition)
Point d'ébullition : Sans objet
Tension de vapeur : 0,0059 mm de Hg (0,00078 kPa) à 20 °C
pH : 0,41 pour une solution aqueuse 1N à 25 °C

Inflammabilité et explosibilité

Mise à jour : 1994-05-15

Inflammabilité

Techniques et moyens d'extinction

Mise à jour : 1994-05-15

Moyens d'extinction

Informations supplémentaires: Eau, eau pulvérisée, dioxyde de carbone, mousse, agents chimiques secs.

Techniques spéciales

Porter un appareil respiratoire autonome muni d'un masque facial complet.

Prévention

Réactivité 3

Mise à jour : 1994-05-15

Stabilité

Ce produit est instable dans les conditions suivantes: Il absorbe l'humidité de l'air (hygroscopique). Lorsque chauffé à 205 °C, il se décompose en gaz toxiques: oxydes d'azote et oxydes de soufre.

Incompatibilité

Ce produit est incompatible avec ces substances: Les acides, le chlore, l'acide nitrique fumant, avec ces deux derniers il réagit violemment. Lorsque mouillé, il devient corrosif et réagit rapidement avec les alcalis et les métaux.

Produits de décomposition

Information non disponible

Manipulation 6

Mise à jour : 2015-04-14

L'onglet Réglementation informe des particularités réglementaires de ce produit dangereux. La manipulation doit être conforme aux dispositions de la LSTT et de ses règlements, tel que le RSST (notamment la section X), le RSSM et le CSTC.

Pour en savoir plus.

Éviter tout contact avec la peau. Porter un appareil de protection des yeux et, en cas de ventilation insuffisante, un appareil respiratoire approprié. Porter des vêtements protecteurs appropriés.

Entreposage 6

Mise à jour : 2015-04-14

L'onglet Réglementation informe des particularités réglementaires de ce produit dangereux. L'entreposage doit être conforme aux dispositions de la LSTT et de ses règlements, tel que le RSST (notamment la section X), le RSSM et le CSTC. Selon la situation, le chapitre Bâtiment du Code de sécurité et le CNPI peuvent également s'appliquer.

Pour en savoir plus.

Conserver dans un récipient hermétique, à l'abri des bases. Conserver à l'abri des acides. Conserver dans un endroit frais et sec.

Fuites

Mise à jour : 1986-09-24

Couvrir de carbonate de sodium, mélanger et incinérer.

Déchets

Mise à jour : 1986-09-24

Pour de grandes quantités, consulter le ministère de l'environnement.

Propriétés toxicologiques

Absorption

Mise à jour : 2008-05-15

Il est peu probable que l'acide sulfamique soit absorbé dans l'organisme de façon significative puisqu'il exerce une action locale qui détruit les tissus.

Effets aigus

Mise à jour : 1986-09-24

Corrosion: peau, yeux, membranes muqueuses des voies digestives; irritation des voies respiratoires supérieures; nausées, vomissements, soif intense, choc cardio-vasculaire, augmentation du pouls (rythme), tachycardie, mort (intoxication grave).

Effets sur le développement

Mise à jour : 2012-05-03

Aucune donnée concernant un effet sur le développement n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Effets sur la reproduction

Mise à jour : 2012-05-03

Aucune donnée concernant les effets sur la reproduction n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Données sur le lait maternel

Mise à jour : 2012-05-03

Il n'y a aucune donnée concernant l'excrétion ou la détection dans le lait.

Effets cancérogènes

Mise à jour : 2010-07-13

Aucune donnée concernant un effet cancérogène n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Effets mutagènes

Mise à jour : 2008-05-15

Aucune donnée concernant un effet mutagène in vivo ou in vitro sur des cellules de mammifères n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Dose létale 50 et concentration létale 50 LD_{50}

Mise à jour : 2008-05-15

DL_{50}

Rat (Orale) : > 2 000 mg/kg

Premiers secours

Premiers secours

Mise à jour : 1986-09-24

Rincer les yeux et la peau avec beaucoup d'eau. Consulter un médecin.

En cas d'inhalation des poussières, amener la personne dans un endroit aéré. Si elle ne respire pas, lui donner la respiration artificielle. Appeler un médecin.

En cas d'ingestion, faire boire de l'eau, ne pas faire vomir la personne, appeler un médecin.

Réglementation

Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT)

Classification selon le SIMDUT 1988 (*Règlement sur les produits contrôlés*)

Mise à jour : 2002-01-09



E

E Matière corrosive 8
Transport des marchandises dangereuses : classe 8

Divulguer à 1,0% selon la liste de divulgation des ingrédients

Classification selon le SIMDUT 2015 (harmonisé au SGH, *Règlement sur les produits dangereux*)

Mise à jour : 2014-11-14

Matières corrosives pour les métaux - Catégorie 1
Corrosion cutanée/irritation cutanée - Catégorie 1 8
Lésions oculaires graves/irritation oculaire - Catégorie 1
Dangers pour la santé non classifiés ailleurs (corrosion) - Catégorie 1
Toxicité aiguë - orale - Non évalué
Toxicité aiguë - cutanée - Non évalué
Toxicité aiguë - inhalation - Non évalué
Toxicité pour certains organes cibles - exposition unique - Non évalué



Danger

Peut être corrosif pour les métaux (H290)
Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux (H314)
Provoque de graves lésions des yeux (H318)
Provoque des lésions graves des voies respiratoires
Toxicité aiguë - orale : Non disponible
Toxicité aiguë - cutanée : Non disponible
Toxicité aiguë - inhalation : Non disponible
Toxicité pour certains organes cibles - exposition unique : Non disponible

Divulguer des ingrédients

Commentaires : Cette classification provient d'une conversion informatique de la classification établie en vertu du Règlement sur les produits contrôlés. La classification complète selon le Règlement sur les produits dangereux sera établie ultérieurement.

Règlement sur le transport des marchandises dangereuses (TMD) 8

Mise à jour : 2004-11-30

Classification



Numéro UN : UN2967

Classe 8 Matières corrosives (Groupe d'emballage III)

Références

- ▲1. O'Neil, M.J. et al., *The Merck Index : an encyclopedia of chemicals, drugs, & biologicals*. 14ème éd. New Jersey : Merck & Co. Inc. (2006). [RM-403001]
- ▲2. Bohnet, M. et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th. Wiley InterScience (John Wiley & Sons). (2003-). <http://www3.interscience.wiley.com> (<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/mrwhome/104554801/HOME>)
- ▲3. France. Institut national de recherche et de sécurité, *Fiche toxicologique no 209 : Acide sulfamique*. Cahiers de notes documentaires. Paris : INRS. (2007). [RE-005509] <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/recherche-fichetox-criteres.html>
<http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-209/ft209.pdf>

▲4. *Sax's dangerous properties of industrial materials*. 11th ed. Hoboken, N.J. : John Wiley & Sons. (2004). [RR-014005]

▲5. Kroschwitz, J.I., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 5th ed. Hoboken, N.J. : John Wiley & Sons. (2004-). [RT-423004]

▲6. *Règlement sur la santé et la sécurité du travail [S-2.1, r. 13]*. Québec : Éditeur officiel du Québec. [RJ-510071]
http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=S_2_1/S2_1R13.HTM (À jour au 1er décembre 2012)
<http://www3.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/loisreglements.fr.htm>

▲7. Bureau européen des substances chimiques, *IUCLID Dataset : Sulphamidic acid*. Ispra, Italie : Commission européenne. (2000). <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
<http://ecb.jrc.it/IUCLID-Data-Sheet/5329146.pdf>

▲8. Canada. Ministère des transports, *Règlement sur le transport des marchandises dangereuses*. Ottawa : Éditions du gouvernement du Canada. (2014). [RJ-410222] <http://www.tc.gc.ca/fra/tmd/clair-menu-497.htm>
<http://www.tc.gc.ca/tmd/menu.htm>

La cote entre [] provient de la banque ISST du Centre de documentation de la CSST.

Annexe 15 : Acide tartrique - Fiche toxicologique

« Acide tartrique ». In : *Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail (CSST)*, organisme de gestion du régime québécois de santé et de sécurité au travail [En ligne]. 2014 [consulté le 12 juin 2015]. http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=53033

Acide tartrique

Numéro CAS : 133-37-9

Identification

Description

Formule moléculaire brute : $C_4H_6O_6$

Principaux synonymes

Noms français :

(+)-Acide tartarique
(-)-Acide tartrique
Acide dihydroxy-2,3 butanedioïque
Acide DL-tartarique
Acide DL-tartrique
Acide paratartrique
Acide tartarique
Acide tartarique (DL-)
Acide tartrique racémique
Acide tartrique

Noms anglais :

(+)-Tartaric acid
2,3-Dihydroxybutanedioic acid
DL-Tartaric acid
Paratartronic acid
Racemic acid
Racemic tartaric acid
Resolvable tartaric acid
Tartaric acid
Tartaric acid, (+)-
Uvic acid

Utilisation et sources d'émission

Fabrication de produits de tannage, additif alimentaire

Hygiène et sécurité

Apparence

Mise à jour : 1997-07-07

Solide sous forme de cristaux, poudre, incolore ou blanc, inodore

Propriétés physiques

Mise à jour : 1997-07-07

État physique :	Solide
Masse moléculaire :	150,09
Densité :	1,788 g/ml à 20 °C

Solubilité dans l'eau :	206,00 g/l à 20 °C
Densité de vapeur (air=1) :	Sans objet
Point de fusion :	206,00 °C
Tension de vapeur :	Négligeable
Coefficient de partage (eau/huile) :	0,1192
pH :	1,4 solution aqueuse saturée (pH calculé)
Limite de détection olfactive :	Sans objet
Taux d'évaporation (éther=1) :	Sans objet

Données sur les risques d'incendie 1 2

Mise à jour : 2014-10-24

Point d'éclair :	210 °C Coupelle ouverte (méthode non rapportée)
T° d'auto-ignition :	425 °C
Limite inférieure d'explosibilité :	3,0% à 25 °C
Limite supérieure d'explosibilité :	18,7% à 25 °C

Prévention

Réactivité

Mise à jour : 1997-07-08

Stabilité

Ce produit est stable.

Incompatibilité

Ce produit est incompatible avec ces substances: Les bases, les alcalis (hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, etc.). L'argent sous forme ionique en présence d'ammoniaque est réduit en argent métallique (formation d'un miroir) en présence d'acide tartarique. Les agents oxydants.

Produits de décomposition

Décomposition thermique (à partir de 206 degrés Celsius): l'acide se transforme en anhydride, lequel, lorsqu'il est chauffé, conduit à la formation simultanée d'acide pyruvique, d'acide pyrotartarique et d'un résidu charbonneux noir.

Manipulation 3

Mise à jour : 2015-04-14

L'onglet Réglementation informe des particularités réglementaires de ce produit dangereux. La manipulation doit être conforme aux dispositions de la LST et de ses règlements, tel que le RSST (notamment la section X), le RSSM et le CSTC.
Pour en savoir plus.

Manipuler à l'écart de toute source d'ignition. Porter un appareil de protection des yeux. Éviter tout contact avec la peau. Manipuler à l'abri des matières incompatibles. Informations supplémentaires: Éviter toute opération conduisant à la formation d'un nuage de poussières.

Entreposage 3

Mise à jour : 2015-04-14

L'onglet Réglementation informe des particularités réglementaires de ce produit dangereux. L'entreposage doit être conforme aux dispositions de la LST et de ses règlements, tel que le RSST (notamment la section X), le RSSM et le CSTC. Selon la situation, le chapitre Bâtiment du Code de sécurité et le CNPI peuvent également s'appliquer.
Pour en savoir plus.

Conserver dans un récipient hermétique. Conserver à l'écart de toute source d'ignition. Conserver dans un endroit avec sol cimenté résistant à la corrosion. Entreposer à l'abri des matières incompatibles.

Fuites

Mise à jour : 1992-04-28

Ramasser les déchets et mettre dans un contenant hermétique.

Déchets

Propriétés toxicologiques

Absorption

Mise à jour : 1997-07-08

Ce produit est absorbé par les voies digestives.

Effets aigus

Mise à jour : 1997-07-08

Irritation et corrosion: peau, yeux, voies respiratoires, voies digestives.

Sensibilisation

Mise à jour : 2006-08-01

Aucune donnée concernant la sensibilisation respiratoire et cutanée n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Effets sur le développement

Mise à jour : 2000-07-03

Aucune donnée concernant un effet sur le développement n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Effets sur la reproduction

Mise à jour : 2000-07-03

Aucune donnée concernant les effets sur la reproduction n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Données sur le lait maternel

Mise à jour : 2000-07-03

Il n'y a aucune donnée concernant l'excrétion ou la détection dans le lait.

Effets cancérogènes

Mise à jour : 2000-07-03

Aucune donnée concernant un effet cancérogène n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Effets mutagènes

Mise à jour : 2000-07-03

Aucune donnée concernant un effet mutagène in vivo ou in vitro sur des cellules de mammifères n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Premiers secours

Premiers secours

Mise à jour : 1991-10-28

En cas d'inhalation des poussières, amener la personne dans un endroit aéré. Si elle ne respire pas, lui donner la respiration artificielle. Appeler un médecin.

Rincer abondamment les yeux avec de l'eau et consulter un médecin.

Retirer rapidement les vêtements contaminés.

Rincer la peau avec beaucoup d'eau. Consulter un médecin.

En cas d'ingestion, faire boire de l'eau, ne pas faire vomir la personne, appeler un médecin.

Réglementation

Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT)

Classification selon le SIMDUT 1988 (*Règlement sur les produits contrôlés*)

Mise à jour : 2002-01-09



E

E Matière corrosive
acide fort (pH calculé = 1,4 pour une solution saturée)

Divulgateur à 1,0% selon les critères de classification

Classification selon le SIMDUT 2015 (harmonisé au SGH, *Règlement sur les produits dangereux*)

Mise à jour : 2014-11-14

Corrosion cutanée/irritation cutanée - Catégorie 1

Lésions oculaires graves/irritation oculaire - Catégorie 1

Dangers pour la santé non classifiés ailleurs (corrosion) - Catégorie 1

Toxicité aiguë - orale - Non évalué

Toxicité aiguë - cutanée - Non évalué

Toxicité aiguë - inhalation - Non évalué

Toxicité pour certains organes cibles - exposition unique - Non évalué



Danger

Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux (H314)

Provoque de graves lésions des yeux (H318)

Provoque des lésions graves des voies respiratoires

Toxicité aiguë - orale : Non disponible

Toxicité aiguë - cutanée : Non disponible

Toxicité aiguë - inhalation : Non disponible

Toxicité pour certains organes cibles - exposition unique : Non disponible

Divulgateur des ingrédients

Commentaires : Cette classification provient d'une conversion informatique de la classification établie en vertu du Règlement sur les produits contrôlés. La classification complète selon le Règlement sur les produits dangereux sera établie ultérieurement.

Références

▲1. National Fire Protection Association, *Fire protection guide to hazardous materials*. 14th ed. Quincy, Mass. : NFPA. (2010). [RR-334001]

▲2. Yaws, C.L., *Chemical properties handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. New York : McGraw-Hill. (1999). [RS-414004]

▲3. *Règlement sur la santé et la sécurité du travail [S-2.1, r. 13]*. Québec : Éditeur officiel du Québec. [RJ-510071]
http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/S_2_1/S2_1R13.HTM (À jour au 1er décembre 2012)
<http://www3.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/loisreglements.fr.html>

Autres sources d'information

- Lide, D.R. , *CRC handbook of chemistry and physics*. 73rd ed. Boca Raton, Fla : CRC Press. (1992). [RS-014001]
- Mark, H.F., Grayson, M. et Eckroth, D., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 3rd ed. New York : Wiley. (1978-84). [RT-423004]
- National Fire Protection Association, *Fire protection guide to hazardous materials*. 11th ed. Quincy, Mass. : NFPA. (1994). <http://www.nfpa.org/>
- Lenga, R.E. et Votoupal, K.L., *The Sigma-Aldrich library of regulatory and safety data*. Vol. 1. Milwaukee : Sigma-Aldrich. (1993). [RM-515040]
- Grant, W.M., *Toxicology of the eye : effects on the eyes and visual systems from chemicals, drugs, metals and minerals, plants, toxins and venoms; also, systemic side effects from eye medications*. 3rd. ed. Springfield (ILL) : Charles C. Thomas. (1986). [RM-515030]
- Allan, R.E. et al., *Patty's industrial hygiene and toxicology : general principles*. 4th ed. New York (Toronto) : Wiley. (1991-1994). [RM-214008]
- Budavari, S. et O'Neil, M., *The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. 12ème éd. Rahway (N.J.) : Merck. (1996). [RM-403001]
- Verschueren, K., *Handbook of environmental data on organic chemicals*. 2nd ed.. New York : Van Nostrand Reinhold Co.. (c1983).
- Dreisbach, R. H., *Handbook of poisoning : prevention diagnosis & treatment*, 11th ed, Los Altos, Calif. : Lange Medical Publications, 1983 [RM-515008]
- Bohnet, M. et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th. Wiley InterScience (John Wiley & Sons). (2003-). <http://www3.interscience.wiley.com> (<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/mrw/home/104554801/HOME>)

La cote entre [] provient de la banque JSST du Centre de documentation de la CSST.

Annexe 16 : Acide citrique - Fiche toxicologique

« Acide citrique ». In : *Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail (CSST)*, organisme de gestion du régime québécois de santé et de sécurité au travail [En ligne]. 2014 [consulté le 12 juin 2015]. http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=9795

Acide citrique

Numéro CAS : 77-92-9

Identification

Description

Formule moléculaire brute : $C_6H_8O_7$

Principaux synonymes

Noms français :

1,2,3-PROPANETRICARBOXYLIC ACID, 2-HYDROXY-
2-HYDROXY 1,2,3-PROPANETRICARBOXYLIC ACID
Acide citrique
ACIDE CITRIQUE ANHYDRE
BETA-HYDROXYTRICARBALLYLIC ACID

Noms anglais :

ANHYDROUS CITRIC ACID
Citric acid
CITRIC ACID ANHYDROUS

Utilisation et sources d'émission

Agent de préservation alimentaire, poudre effervescente

Hygiène et sécurité

Apparence

Mise à jour : 1991-11-06

Solide sous forme de cristaux, poudre, incolore ou blanc, inodore

Propriétés physiques

Mise à jour : 1991-11-06

État physique :	Solide
Masse moléculaire :	192,12
Densité :	1,665 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau :	592,00 g/l à 20 °C
Densité de vapeur (air=1) :	Sans objet
Point de fusion :	153,00 °C
Tension de vapeur :	Négligeable
Coefficient de partage (eau/huile) :	52,5
pH :	1,2 solution aqueuse saturée 3M (pH calculé)
Limite de détection olfactive :	Sans objet

Prévention

Réactivité

Mise à jour : 1994-05-15

Stabilité

Ce produit est instable dans les conditions suivantes: Il absorbe l'humidité de l'air (hygroscopique).

Incompatibilité

Ce produit est incompatible avec ces substances: Le cuivre, le zinc, l'aluminium et leurs alliages, les bases, les agents oxydants, les agents réducteurs.

Produits de décomposition

Décomposition thermique: chauffé à 175 degrés Celsius, il se décompose partiellement en acide aconitique, lui même se décompose en acide acetonedicarboxylique, et finalement celui-ci en acétone et dioxyde de carbone.

Manipulation 1 2

Mise à jour : 2015-03-31

L'onglet Réglementation informe des particularités réglementaires de ce produit dangereux. La manipulation doit être conforme aux dispositions de la [LSST](#) et de ses règlements, tel que le [RSSI](#) (notamment les sections VIII et X), le [RSSM](#) et le [CSTC](#).

[Pour en savoir plus.](#)

Éviter tout contact avec la peau. Porter un appareil de protection des yeux et, en cas de ventilation insuffisante, un appareil respiratoire approprié. Manipuler à l'abri des matières incompatibles. Éviter le port de verres de contact lors de la manipulation du produit.

Entreposage 1 2

Mise à jour : 2015-03-31

L'onglet Réglementation informe des particularités réglementaires de ce produit dangereux. L'entreposage doit être conforme aux dispositions de la [LSST](#) et de ses règlements, tel que le [RSSI](#) (notamment les sections VIII et X), le [RSSM](#) et le [CSTC](#). Selon la situation, le chapitre Bâtiment du Code de sécurité et le [CNPI](#) peuvent également s'appliquer.

[Pour en savoir plus.](#)

Conserver dans un récipient hermétique. Entreposer à l'abri des matières incompatibles.

Fuites

Mise à jour : 1993-02-25

Ramasser les déchets et mettre dans un contenant hermétique.

Déchets

Mise à jour : 1993-02-25

Mettre dans un contenant hermétique.

Propriétés toxicologiques

Absorption

Mise à jour : 1995-03-22

Ce produit est absorbé par les voies digestives.

Irritation et Corrosion 3

Mise à jour : 2015-03-02

Ce produit est irritant et corrosif pour les yeux, les voies respiratoires et digestives. Il est irritant pour la peau. La gravité des symptômes peut varier selon les conditions d'exposition (durée de contact, concentration du produit, etc.).

Effets chroniques

Mise à jour : 1995-03-22

Ingestion (forte dose): possibilité d'irritation locale et d'érosion dentaire.

Effets sur le développement 4

Mise à jour : 2000-02-10

Plusieurs études chez plusieurs espèces animales suggèrent l'absence d'effet sur le développement prénatal.

Effets sur la reproduction

Mise à jour : 2000-01-10

Aucune donnée concernant les effets sur la reproduction n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Données sur le lait maternel

Mise à jour : 2000-01-10

Il n'y a aucune donnée concernant l'excrétion ou la détection dans le lait.

Effets cancérogènes

Mise à jour : 2000-01-10

Aucune donnée concernant un effet cancérogène n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

Effets mutagènes

Mise à jour : 2000-02-10

Plusieurs études chez une espèce animale suggèrent l'absence d'effet mutagène.

Dose létale 50 et concentration létale 50

Mise à jour : 1993-03-20

DL₅₀

Souris (Orale) : 5,04 g/kg

Rat (Orale) : 11,7 g/kg

Premiers secours

Premiers secours

Mise à jour : 1991-08-28

En cas d'inhalation des vapeurs ou des poussières, amener la personne dans un endroit aéré. Si elle ne respire pas, lui donner la respiration artificielle. Appeler un médecin.

Rincer abondamment les yeux avec de l'eau et consulter un médecin.

Rincer la peau avec de l'eau. Si l'irritation persiste, consulter un médecin.

Retirer rapidement les vêtements contaminés.

En cas d'ingestion, faire boire de l'eau, ne pas faire vomir la personne, appeler un médecin.

Réglementation

Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT)

Classification selon le SIMDUT 1988 (*Règlement sur les produits contrôlés*)

Mise à jour : 2001-09-21

E Matière corrosive
acide fort (pH d'une solution saturée 3M. = 1,2)



Divulgué à 1,0% selon la liste de divulgation des ingrédients

Classification selon le SIMDUT 2015 (harmonisé au SGH, *Règlement sur les produits dangereux*)

E

Mise à jour : 2015-06-09

Lésions oculaires graves/irritation oculaire - Catégorie 1 3 5

Poussières combustibles - Catégorie 1 6



Danger

Provoque de graves lésions des yeux (H318)

Divulguation des ingrédients

Références

- ▲1. *Règlement sur la santé et la sécurité du travail [S-2.1, r. 13]*. Québec : Éditeur officiel du Québec. [RJ-510071]
http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/S_2_1/S2_1R13.HTM (À jour au 1er décembre 2012)
<http://www3.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/loisreglements.fr.html>
- ▲2. Beaudet, M., Turcotte, A. et Châteauneuf, H., *Captage, transport et séparation des poussières combustibles : mesures préventives contre l'incendie et l'explosion*. Guide technique, 2ème édition. Montréal : CSST. (2003). DC 200-16276-1 (03-05). [CS-000799]
- ▲3. Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail, *CHEMINFO*, Hamilton, Ont. : Canadian Centre for Occupational Health and Safety <http://ccinfoweb.ccohs.ca/cheminfo/search.html>
- ▲4. Food And Drug Research Labs. 1, *Teratologic evaluation of FDA71-54 (citric acid)*. Microfiche : PB-223 814
- ▲5. OECD, «Citric acid CAS N°: 77-92-9.» In: *OECD Screening Information Data Set (SIDS) for High Production Volume Chemicals*. London : UNEP Publications. (2001).
<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/77929.pdf>
- ▲6. *Combustion and explosion characteristics of dusts : BIA-Report 13/97*. Sankt Augustin, Allemagne. (1997). [MO-127954]

Autres sources d'information

- Mark, H.F., Grayson, M. et Eckroth, D., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 3rd ed. New York : Wiley. (1978-84). [RT-423004]
- Lenga, R.E., *The Sigma-Aldrich library of chemical safety data*. 2nd ed. Milwaukee : Sigma-Aldrich. (1988).
- Grant, W.M., *Toxicology of the eye : effects on the eyes and visual systems from chemicals, drugs, metals and minerals, plants, toxins and venoms; also, systemic side effects from eye medications*. 3rd. ed. Springfield (ILL) : Charles C. Thomas. (1986). [RM-515030]
- Patty, F.A., *Patty's industrial hygiene and toxicology*. Vol. 2, 3rd ed. New York : John Wiley & Son. (1978).
- PHARMACOLOGY AND TOXICOLOGY*, VOL. 60, 1987, P. 280-283 [AP-023710]
- AGENTS AND ACTIONS*, VOL. 11, NO 5, 1981, P. 515-519 [AP-025648]
- FOOD AND COSMETICS TOXICOLOGY*, VOL. 14, 1976, P. 561-564 [AP-033932]
- TOXICOLOGY AND APPLIED PHARMACOLOGY*, VOL. 5, 1963, P. 163-167 [AP-033934]
- Hansch, C. et Leo, A., *The log P database*. Claremont, Ca. : Pomona College. (1987).

La cote entre [] provient de la banque ISST du Centre de documentation de la CSST.

Annexe 17 : Résine Paraloid® B72 – Fiche technique

Fiche publiée par le fabricant et disponible sur le site de la maison mère : *The Dow Chemical Company* [En ligne]. [Consulté le 18 juin 2015].

http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b-72_100_pct/tds/paraloid_b-72_100_pct.pdf

ROHM AND HAAS
PARALOID™ B-72 100%
Solid Grade Thermoplastic Acrylic Resin
Description

PARALOID B-72 general-purpose thermoplastic acrylic resin is similar to PARALOID B-66 acrylic resin but capable of forming softer films. The approximate hardness (KHN) is 10-11 compared to 12-13 for PARALOID B-66 resin.

PARALOID B-72 acrylic resin is unique in possessing a high tolerance for ethanol. The property allows its use in applications not tolerant of strong solvents. The alcohol dispersions may be cloudy or milky. However, they form clear, coherent films.

PARALOID B-72 has low reactivity with sensitive phosphorescent and luminescent pigments to produce stable, durable, non-yellowing coatings. It is compatible with vinyls, cellulose, chlorinated rubbers, and silicones. It is well suited for white and metallic aerosols, clear coatings for wood, nitrocellulose modified coatings for general product finishing, pigment dispersion (fluorescent), flexographic printing inks, and gravure plastic coatings.

Solubility

Information about the solvent compatibility of PARALOID B-72 acrylic resin can be found in Rohm and Haas brochure **82A114—PARALOID Solid Grade Resins, Solvent Selection Chart**.

Typical Properties

These properties are typical but do not constitute specifications.

Physical Form	Pellets
Bulk Density, 25°C, lb/gal	9.6
Solubility Parameter	9.3
Tg (°C)	40
Ultimate Hardness of Clear Films, KHN	10 to 11
Chemical Composition	EMA Copolymer

Properties in White Lacquers¹

Tukon Hardness		Whiteness		Cross Hatch ³	
30 min. at 180°F	2.9	(K color low numbers best)		30 min. at 180°F	0
30 min. at 300°F	12.1	30 min. at 300°F	7.7	30 min. at 300°F	0
		16 hrs. at 350°F	11.8		
Pencil Hardness		Flexibility ² , 1/8, 1/4, 1/2		Mustard Staining	
30 min. at 180°F	H	inch mandrels		(30 minute exposure)	
30 min. at 300°F	H	30 min. at 180°F	0, 0, 0	30 min. at 180°F	Light
		30 min. at 300°F	4, 3, 2	30 min. at 300°F	Light
Gloss, 20°		Printing, 2 psi for		Gasoline Resistance	
30 min. at 180°F	77	1 hour at 140°F		(15 minute exposure)	
30 min. at 300°F	76	30 min. at 180°F	V. Heavy	30 min. at 180°F	Wipes Off
		30 min. at 300°F	Moderate	30 min. at 300°F	Wipes Off
Gloss, 60°		Knife Adhesion		Spray Conditions	
30 min. at 180°F	93	30 min. at 180°F	Very Good	Viscosity, No. 4 Ford Cup, sec. 15	
30 min. at 300°F	92	30 min. at 300°F	Very Good	Solids Content, %	25.0

Note: Drying the coatings at 300°F for 30 minutes simulates final properties of the resin.

¹The white lacquers were formulated at a titanium dioxide/binder ratio (solids basis) of 30/70. The properties were determined after coatings were sprayed on Bonderite 1000.

²The degree of cracking at the bend over each mandrel is rated on a 0 (no failure) to 10 (complete flaking) scale.

³The degree of flaking at the scribed cross hatch is rated on a 0 (no failure) to 5 (complete lift off) scale.

Additional Information

PARALOID B-65 is supplied in a powder form that is easily dissolved in aromatic hydrocarbons as well as a variety of esters and ketones.

The product detailed in this bulletin is supplied from our manufacturing facility in Louisville, Kentucky, USA with conformance to the requirements of ISO 9002 or to local equivalent quality protocols ensures consistently high standards, immaterial of the source, although the pack size and method of packaging may differ.

This product is available in Asia Pacific through Wilbur Ellis Co./Connell Bros. Co.

Safe Handling Information

Rohm and Haas Material Safety Data Sheets (MSDS) contain pertinent information that you may need to protect your employees and customers against any known health or safety hazards associated with our products. Rohm and Haas Company recommends that you have your local Rohm and Haas technical representatives supply you with MSDS on all our products before using them in your facilities. We also suggest that you contact the suppliers of other materials recommended for use with our products for appropriate health and safety regulations before use.

Chemical Registration

Many countries within the Asia-Pacific region require the registration of chemicals, either imported or produced locally, prior to their commercial use. Violation of these regulations may lead to substantial penalties imposed upon the user, the importer or manufacturer, and/or cessation of supply. It is in your interests to ensure that all chemicals used by you are registered. Rohm and Haas Company does not supply unregistered products unless permitted under limited sampling procedures as a precursor to registration.

Rohm and Haas Company makes no warranties, either expressed or implied, as to the accuracy or appropriateness of this data and expressly excludes any liability upon Rohm and Haas arising out of its use. We recommend that the prospective users determine for themselves the suitability of Rohm and Haas' materials and suggestions for any use prior to their adoption.

Suggestions for use of our products or the inclusion of descriptive material from patents and the citation of specific patents in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as permission or license to use any patents of the Rohm and Haas Company. Material Safety Data Sheets outlining the hazards and handling methods for our products are available on request.

ACRYSOL, AVANSE, ELASTENE, FASTRACK, KATHON, LUCIDENE, MAINCOTE, OROTAN, PARALOID, PRIMAL, ROCIMA, ROPAQUE, ROSHIELD and WIKOLITH are trademarks of Rohm and Haas Company, or of its subsidiaries or affiliates. RHOPLEX and TAMOL are intended to designate goods sold in North and South America; the same goods may be sold in other countries generally under other company trademark designations.

All other trademarks shown in this bulletin are the property of the respective manufacturers or agents.





©Rohm and Haas, 2007 All rights reserved.

February 2007

Annexe 18 : Résine Paraloid® B72 - Fiche de données de sécurité

Fiche publiée par le fabricant et disponible sur le site de la maison mère à l'adresse suivante : *The Dow Chemical Company* [En ligne]. [Consulté le 18 juin 2015].

<http://www.dow.com/search#q=00154799&t=MSDS>

		SAFETY DATA SHEET THE DOW CHEMICAL COMPANY*	
Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin		Issue Date: 02/23/2015 Print Date: 02/24/2015	
<p>THE DOW CHEMICAL COMPANY* encourages and expects you to read and understand the entire (M)SDS, as there is important information throughout the document. We expect you to follow the precautions identified in this document unless your use conditions would necessitate other appropriate methods or actions.</p>			
<hr/> 1. IDENTIFICATION <hr/>			
Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin			
Recommended use of the chemical and restrictions on use Identified uses: Coatings product			
COMPANY IDENTIFICATION THE DOW CHEMICAL COMPANY* Agent for Rohm and Haas Chemicals LLC 100 INDEPENDENCE MALL WEST PHILADELPHIA PA 19106-2399 UNITED STATES			
Customer Information Number:		215-592-3000 SDSQuestion@dow.com	
EMERGENCY TELEPHONE NUMBER 24-Hour Emergency Contact: 1 800 424 9300 Local Emergency Contact: 989-636-4400			
<hr/> 2. HAZARDS IDENTIFICATION <hr/>			
Hazard classification This material is hazardous under the criteria of the Federal OSHA Hazard Communication Standard 29CFR 1910.1200. Reproductive toxicity - Category 2			
Label elements Hazard pictograms			
			
<small>® TM Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow</small>		<small>Page 1 of 11</small>	

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin**Issue Date: 02/23/2015**Signal word: **WARNING!****Hazards**

Suspected of damaging fertility or the unborn child.

Precautionary statements**Prevention**

Obtain special instructions before use.

Do not handle until all safety precautions have been read and understood.

Use personal protective equipment as required.

Response

IF exposed or concerned: Get medical advice/ attention.

Storage

Store locked up.

Disposal

Dispose of contents/ container to an approved waste disposal plant.

Other hazards

no data available

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS**Chemical nature:** Acrylic copolymer

This product is a mixture.

Component	CASRN	Concentration
Acrylic polymer(s)	Not hazardous	>= 99.0 - 100.0 %
Individual residual monomers	Not Required	<= 0.1 %
Toluene	108-88-3	<= 0.8 %

4. FIRST AID MEASURES**Description of first aid measures****Inhalation:** Move to fresh air.**Skin contact:** Wash with water and soap as a precaution. If skin irritation persists, call a physician.**Eye contact:** Flush eyes with water as a precaution. If eye irritation persists, consult a specialist.**Ingestion:** Drink 1 or 2 glasses of water. Consult a physician if necessary. Never give anything by mouth to an unconscious person.

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin

Issue Date: 02/23/2015

Most important symptoms and effects, both acute and delayed: Aside from the information found under Description of first aid measures (above) and Indication of immediate medical attention and special treatment needed (below), any additional important symptoms and effects are described in Section 11: Toxicology Information.

Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Notes to physician: Treatment of exposure should be directed at the control of symptoms and the clinical condition of the patient.

5. FIREFIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media: Use the following extinguishing media when fighting fires involving this material: Carbon dioxide (CO₂) Dry chemical Water spray

Unsuitable extinguishing media: no data available

Special hazards arising from the substance or mixture

Hazardous combustion products: no data available

Unusual Fire and Explosion Hazards: Material as sold is combustible; burns vigorously with intense heat.

Advice for firefighters

Fire Fighting Procedures: Use water spray to cool unopened containers. Remain upwind. Avoid breathing smoke.

Special protective equipment for firefighters: Wear self-contained breathing apparatus and protective suit.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions, protective equipment and emergency procedures: Appropriate protective equipment must be worn when handling a spill of this material. See SECTION 8, Exposure Controls/Personal Protection, for recommendations. If exposed to material during clean-up operations, see SECTION 4, First Aid Measures, for actions to follow.

Environmental precautions: CAUTION: Keep spills and cleaning runoff out of municipal sewers and open bodies of water.

Methods and materials for containment and cleaning up: Floor may be slippery; use care to avoid falling. Eliminate all ignition sources. Ventilate the area. Transfer spilled material to suitable containers for recovery or disposal.

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin**Issue Date: 02/23/2015**

7. HANDLING AND STORAGE

Precautions for safe handling: Store in a cool, dry, well ventilated place. Avoid contact with eyes, skin and clothing. Wash thoroughly after handling. Keep container tightly closed. Do not breathe vapours/dust. Static charges can accumulate: use bonding and grounding between transfer equipment and receiving containers and for any other operations capable of generating static electricity.

Conditions for safe storage: Material can burn; limit indoor storage to approved areas equipped with automatic sprinklers. Ground all metal containers during storage and handling.

Other data: Monomer vapors can be evolved when material is heated during processing operations. See SECTION 8, for types of ventilation required.

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Control parameters

Exposure limits are listed below, if they exist.

Component	Regulation	Type of listing	Value/Notation
Toluene	ACGIH	TWA	20 ppm
	OSHA Z-2	TWA	200 ppm
	ACGIH	TWA	BEI
	OSHA Z-2	CEIL	300 ppm
	OSHA Z-2	Peak	500 ppm

Exposure controls

Engineering controls: Use local exhaust ventilation with a minimum capture velocity of 150 ft/min. (0.75 m/sec.) at the point of dust or mist evolution. Refer to the current edition of "Industrial Ventilation: A Manual of Recommended Practice" published by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists for information on the design, installation, use, and maintenance of exhaust systems.

Protective measures: Facilities storing or utilizing this material should be equipped with an eyewash facility.

Individual protection measures

Eye/face protection: Use safety glasses with side shields (ANSI Z87.1 or approved equivalent). Eye protection worn must be compatible with respiratory protection system employed.

Skin protection

Hand protection: Cotton or canvas gloves.

Respiratory protection: A respiratory protection program meeting OSHA 1910.134 and ANSI Z88.2 requirements or equivalent must be followed whenever workplace conditions warrant a respirator's use. None required under normal operating conditions. When dusty conditions are encountered, wear a properly fitted NIOSH approved (or equivalent) half-mask, air-purifying respirator. Air-purifying respirators should be equipped with NIOSH approved (or equivalent) organic vapor cartridges and N95 filters. If oil mist is present, use R95 or P95 filters.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin**Issue Date: 02/23/2015**

Physical state	Granular solid
Color	clear
Odor	Acrylic odor
Odor Threshold	no data available
pH	Not Applicable
Melting point/range	no data available
Freezing point	no data available
Boiling point (760 mmHg)	Not applicable
Flash point	Not applicable
Evaporation Rate (Butyl Acetate = 1)	Not Applicable
Flammability (solid, gas)	no data available
Lower explosion limit	Not Applicable
Upper explosion limit	Not Applicable
Vapor Pressure	Not Applicable
Relative Vapor Density (air = 1)	Not Applicable
Relative Density (water = 1)	no data available
Water solubility	practically insoluble
Partition coefficient: n-octanol/water	no data available
Auto-ignition temperature	393.00 °C (739.40 °F) estimated
Decomposition temperature	no data available
Dynamic Viscosity	Not Applicable
Kinematic Viscosity	no data available
Explosive properties	no data available
Oxidizing properties	no data available
Liquid Density	0.66 g/cm ³ Bulk density
Molecular weight	no data available
Percent volatility	1.00 % maximum

NOTE: The physical data presented above are typical values and should not be construed as a specification.

10. STABILITY AND REACTIVITY

Reactivity: no data available

Chemical stability: no data available

Possibility of hazardous reactions: None known.
Product will not undergo polymerization.
This material is considered stable.

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin

Issue Date: 02/23/2015

Conditions to avoid: no data available

Incompatible materials: There are no known materials which are incompatible with this product.

Hazardous decomposition products: Thermal decomposition may yield acrylic monomers.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Toxicological information on this product or its components appear in this section when such data is available.

Acute toxicity

Acute oral toxicity

LD50, Rat, > 5,000 mg/kg

Acute dermal toxicity

LD50, Rabbit, > 3,000 mg/kg

Acute inhalation toxicity

Product test data not available.

Skin corrosion/irritation

slight irritation

Serious eye damage/eye irritation

slight irritation

Sensitization

Product test data not available.

Specific Target Organ Systemic Toxicity (Single Exposure)

Product test data not available.

Specific Target Organ Systemic Toxicity (Repeated Exposure)

Product test data not available.

Carcinogenicity

Product test data not available.

Teratogenicity

Product test data not available.

Reproductive toxicity

Product test data not available.

Mutagenicity

Product test data not available.

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin

Issue Date: 02/23/2015

Aspiration Hazard

Product test data not available.

COMPONENTS INFLUENCING TOXICOLOGY:

Acrylic polymer(s)

Acute inhalation toxicity

The LC50 has not been determined.

Toluene

Acute inhalation toxicity

LC50, Rat, male and female, 4 Hour, vapour, > 20 mg/l

Sensitization

Did not cause allergic skin reactions when tested in guinea pigs.

For respiratory sensitization:

No relevant data found.

Specific Target Organ Systemic Toxicity (Single Exposure)

May cause drowsiness or dizziness.

Route of Exposure: Inhalation

Target Organs: Central nervous system

Specific Target Organ Systemic Toxicity (Repeated Exposure)

In animals, effects have been reported on the following organs:

central nervous system (CNS) effects

Excessive exposure may cause neurologic signs and symptoms.

Toluene has caused hearing loss in laboratory animals upon exposure to high concentrations.

Intentional misuse by deliberately inhaling toluene may cause nervous system damage,

hearing loss, liver and kidney effects and death.

Carcinogenicity

Did not cause cancer in laboratory animals.

Teratogenicity

In laboratory animals, toluene has been toxic to the fetus at doses toxic to the mother; it has

caused birth defects in mice when administered orally, but not by inhalation.

Reproductive toxicity

In animal studies, did not interfere with reproduction.

Mutagenicity

The majority and most reliable of the many genetic toxicity studies on toluene, both in vitro

and in animals, indicate that it is not genetically toxic.

Aspiration Hazard

May be fatal if swallowed and enters airways.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin

Issue Date: 02/23/2015

Ecotoxicological information on this product or its components appear in this section when such data is available.

General Information

There is no data available for this product.

Toxicity

Acrylic polymer(s)

Acute toxicity to fish

No relevant data found.

Toluene

Acute toxicity to fish

Material is moderately toxic to fish on an acute basis (LC50 between 1 and 10 mg/L).

LC50, Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), semi-static test, 96 Hour, 5.8 mg/l, OECD Test Guideline 203 or Equivalent

Acute toxicity to aquatic invertebrates

EC50, *Daphnia magna* (Water flea), static test, 24 Hour, 7 mg/l, OECD Test Guideline 202 or Equivalent

Acute toxicity to algae/aquatic plants

EbC50, *Pseudokirchneriella subcapitata* (green algae), 72 Hour, Growth inhibition, 12.5 mg/l, OECD Test Guideline 201 or Equivalent

Toxicity to bacteria

IC50, Bacteria, 16 Hour, 29 mg/l

Chronic toxicity to fish

NOEC, Fish., flow-through, 40 day, growth, 1.4 mg/l

Chronic toxicity to aquatic invertebrates

NOEC, *Daphnia magna* (Water flea), 21 day, number of offspring, 2 mg/l

NOEC, *Ceriodaphnia dubia* (water flea), 7 d, number of offspring, 0.74 mg/l

Toxicity to soil-dwelling organisms

LC50, *Eisenia fetida* (earthworms), 150 - 280 mg/kg

Persistence and degradability

Acrylic polymer(s)

Biodegradability: No relevant data found.

Toluene

Biodegradability: Material is readily biodegradable. Passes OECD test(s) for ready biodegradability.

Biodegradation: 100 %

Exposure time: 14 d

Method: OECD Test Guideline 301C or Equivalent

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin

Issue Date: 02/23/2015

Theoretical Oxygen Demand: 3.13 mg/mg Calculated.

Bioaccumulative potential

Acrylic polymer(s)

Bioaccumulation: No relevant data found.

Toluene

Bioaccumulation: Bioconcentration potential is low (BCF < 100 or Log Pow < 3).

Partition coefficient: n-octanol/water(log Pow): 2.73 Measured

Bioconcentration factor (BCF): 13.2 - 90 Freshwater fish Measured

Mobility in soil

Toluene

Potential for mobility in soil is very high (Koc between 0 and 50).

Partition coefficient(Koc): 37 - 178 Estimated.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Disposal methods: For disposal, incinerate this material at a facility that complies with local, state, and federal regulations.

14. TRANSPORT INFORMATION

DOT

Not regulated for transport

Classification for SEA transport (IMO-IMDG):

Not regulated for transport

**Transport in bulk
according to Annex I or II
of MARPOL 73/78 and the
IBC or IGC Code**

Consult IMO regulations before transporting ocean bulk

Classification for AIR transport (IATA/ICAO):

Not regulated for transport

This information is not intended to convey all specific regulatory or operational requirements/information relating to this product. Transportation classifications may vary by container volume and may be influenced by regional or country variations in regulations. Additional transportation system information can be obtained through an authorized sales or customer service representative. It is the responsibility of the transporting organization to follow all applicable laws, regulations and rules relating to the transportation of the material.

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin

Issue Date: 02/23/2015

15. REGULATORY INFORMATION

OSHA Hazard Communication Standard

This product is considered non-hazardous under the OSHA Hazard Communication Standard (29CFR1910.1200).

Superfund Amendments and Reauthorization Act of 1986 Title III (Emergency Planning and Community Right-to-Know Act of 1986) Sections 311 and 312

This product is not a hazardous chemical under 29CFR 1910.1200, and therefore is not covered by Title III of SARA.

Superfund Amendments and Reauthorization Act of 1986 Title III (Emergency Planning and Community Right-to-Know Act of 1986) Section 313

This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

Pennsylvania

Any material listed as "Not Hazardous" in the CAS REG NO. column of SECTION 2, Composition/Information On Ingredients, of this MSDS is a trade secret under the provisions of the Pennsylvania Worker and Community Right-to-Know Act.

California (Proposition 65)

This product contains a component or components known to the state of California to cause birth defects or other reproductive harm:

Components

CASRN

Toluene

108-88-3

United States TSCA Inventory (TSCA)

All components of this product are in compliance with the inventory listing requirements of the U.S. Toxic Substances Control Act (TSCA) Chemical Substance Inventory.

:

16. OTHER INFORMATION

Hazard Rating System

HMIS

Health	Flammability	Physical Hazard
1	1	0

Revision

Identification Number: 101083238 / 1001 / Issue Date: 02/23/2015 / Version: 2.0

Most recent revision(s) are noted by the bold, double bars in left-hand margin throughout this document.

Product name: PARALOID™ B-72 100% Resin**Issue Date: 02/23/2015****Legend**

ACGIH	USA. ACGIH Threshold Limit Values (TLV)
BEI	Biological Exposure Indices
CEIL	Acceptable ceiling concentration
OSHA Z-2	USA. Occupational Exposure Limits (OSHA) - Table Z-2
Peak	Acceptable maximum peak above the acceptable ceiling concentration for an 8-hr shift
TWA	8-hour, time-weighted average

Information Source and References

This SDS is prepared by Product Regulatory Services and Hazard Communications Groups from information supplied by internal references within our company.

THE DOW CHEMICAL COMPANY* urges each customer or recipient of this (M)SDS to study it carefully and consult appropriate expertise, as necessary or appropriate, to become aware of and understand the data contained in this (M)SDS and any hazards associated with the product. The information herein is provided in good faith and believed to be accurate as of the effective date shown above. However, no warranty, express or implied, is given. Regulatory requirements are subject to change and may differ between various locations. It is the buyer's/user's responsibility to ensure that his activities comply with all federal, state, provincial or local laws. The information presented here pertains only to the product as shipped. Since conditions for use of the product are not under the control of the manufacturer, it is the buyer's/user's duty to determine the conditions necessary for the safe use of this product. Due to the proliferation of sources for information such as manufacturer-specific (M)SDSs, we are not and cannot be responsible for (M)SDSs obtained from any source other than ourselves. If you have obtained an (M)SDS from another source or if you are not sure that the (M)SDS you have is current, please contact us for the most current version.

Annexe 19 : Analyses MEB d'une écaille fossile provenant d'Angeac-Charente

Objectifs : Déterminer la composition des écailles fossiles d'Angeac-Charente afin de la comparer à celle des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich, et de caractériser les possibles dommages causés par le traitement acide. En parallèle, déterminer la nature des agrégats beiges présents sur certains échantillons.

Méthodologie : Des analyses Raman ont été réalisées sur une écaille fracturée provenant d'Angeac-Charente sans numéro d'inventaire, présentant une surface externe noire brillante (Fig. A19.1) et une face interne noire matte, ainsi que des dépôts beiges localisés sur le bord fracturé (Fig. A19.2). Ces analyses n'ont pas permis l'obtention de spectres caractéristiques. Des analyses MEB-SDE ont donc été effectuées.

Synthèse : L'écaille se compose principalement d'oxygène, de calcium et de phosphore, et contient en outre du carbone (cartographies MEB-SDE à la Fig. A19.4 et pointés au Tableau A19.1). Sa composition est relativement similaire à celle des poissons fossiles de l'horizon Sceltrich (annexe 3). Les cartographies MEB-SDE (Fig. A19.4) montrent que les agrégats beiges sont des sédiments, majoritairement constitués d'aluminium, de silicium et de potassium.



Fig. A19.1 : Ecaille fossile provenant du site d'Angeac-Charente. La flèche blanche indique le côté illustré à la Fig. A19.2. C.Bugnon©CRCC

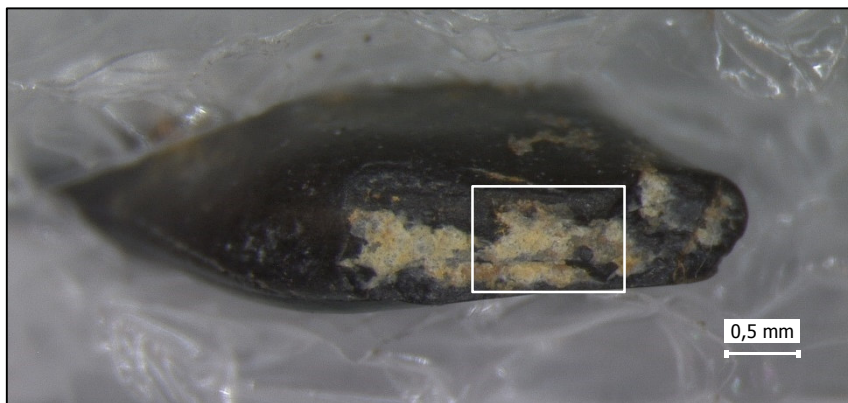


Fig. A19.2 : Côté fracturé de l'écaille, partiellement couvert de sédiments beiges. Le rectangle blanc indique l'emplacement de la Fig. A19.3. C.Bugnon©CRCC

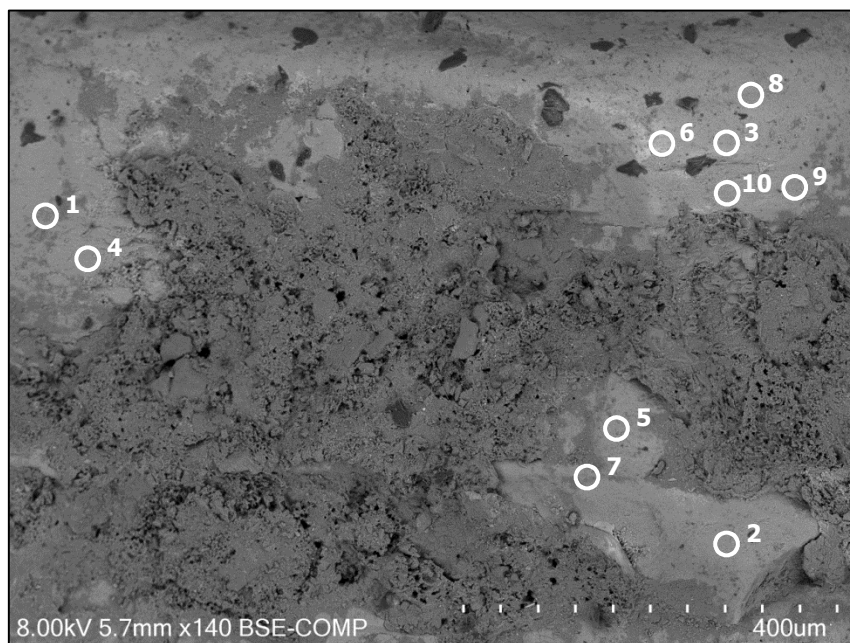


Fig. A19.3 : Image MEB de l'emplacement indiqué par un rectangle blanc sur la figure A19.2. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des pointés MEB-SDE, détaillés dans le Tableau A19.1. C.Bugnon©CRCC

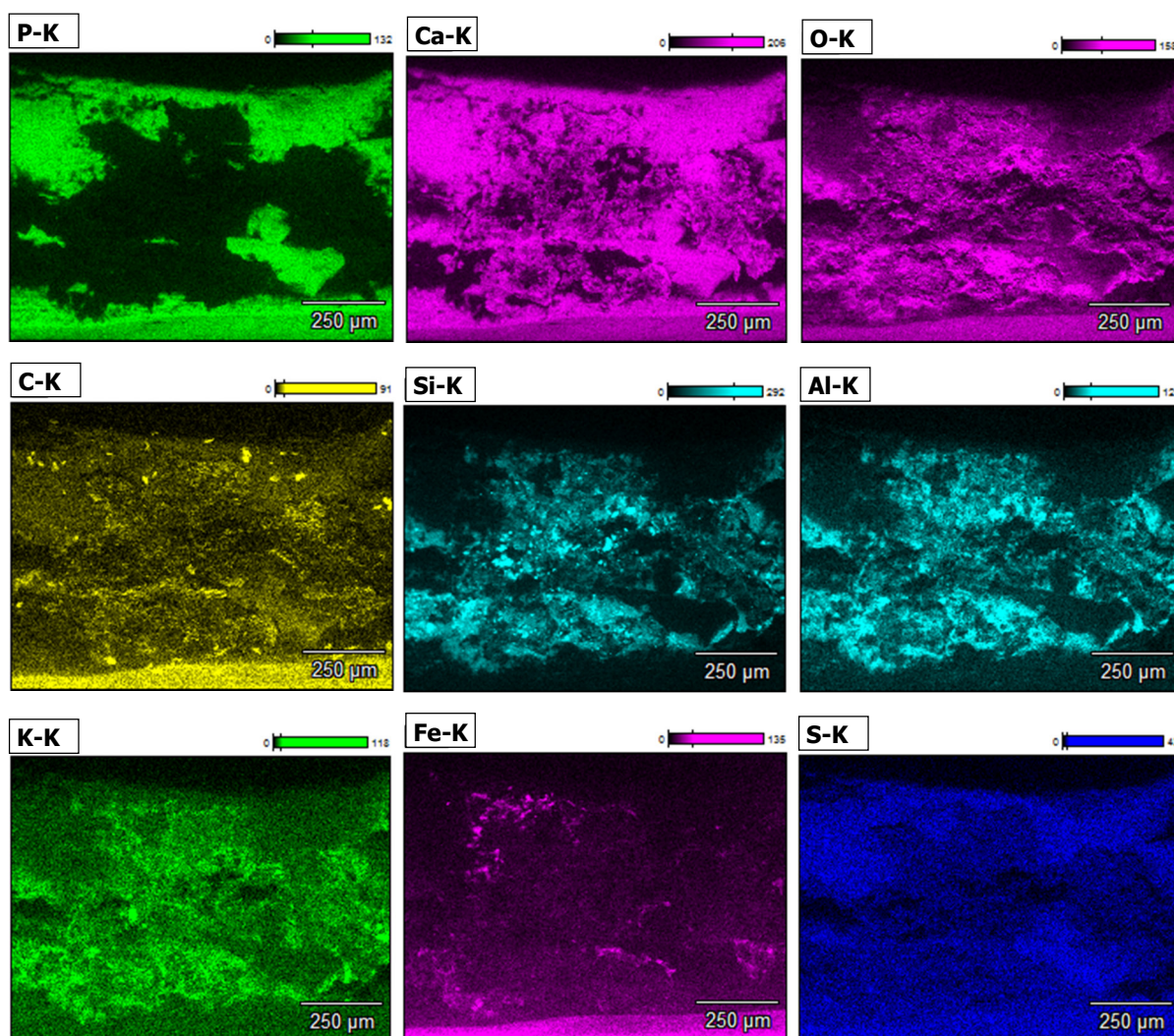


Fig. A19.4 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A19.3. Les zones d'ombre en haut et en bas des images correspondent aux bords de l'écaïlle et ne doivent pas être considérées. C.Bugnon©CRCC

Point	C-K	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	P-K	S-K	K-K	Ca-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K
1	5.4	43.9	0.7	0.2	0.6	1.4	14.5	0.6	0.2	30.5	0.2		1.8
2	7.1	50.7	0.6	0.2	0.6	1.3	11.7	0.4	0.2	23.2	0.7	0.1	3.2
3	2.9	64.0	0.2	0.1	0.3	0.8	8.9	0.4	0.1	20.7	0.2		1.3
4	4.8	50.7	0.6	0.2	0.9	1.8	12.4	0.5	0.2	25.5	0.2		2.2
5	5.9	43.2	0.5	0.2	1.1	2.3	12.8	0.5	0.3	29.4	0.6	0.1	3.1
6	2.8	59.8	0.3	0.1	0.4	0.9	9.4	0.4	0.1	23.9	0.2	0.1	1.5
7	7.8	45.5	0.7	0.2	0.9	1.9	12.9	0.5	0.2	25.9	0.5		3.0
8	2.1	59.0	0.2	0.1	0.7	1.3	8.5	0.4	0.2	25.3	0.3	0.1	2.0
9	4.5	51.9	0.5	0.2	1.1	1.9	12.0	0.5	0.2	24.3	0.3	0.1	2.4
10	6.5	47.2	0.6	0.2	0.6	1.3	13.1	0.6	0.2	27.6	0.3		1.9

Tableau A19.1 : Pointés MEB-SDE réalisés aux emplacements indiqués sur la Fig. A19.3, indiquant la composition élémentaire en %.

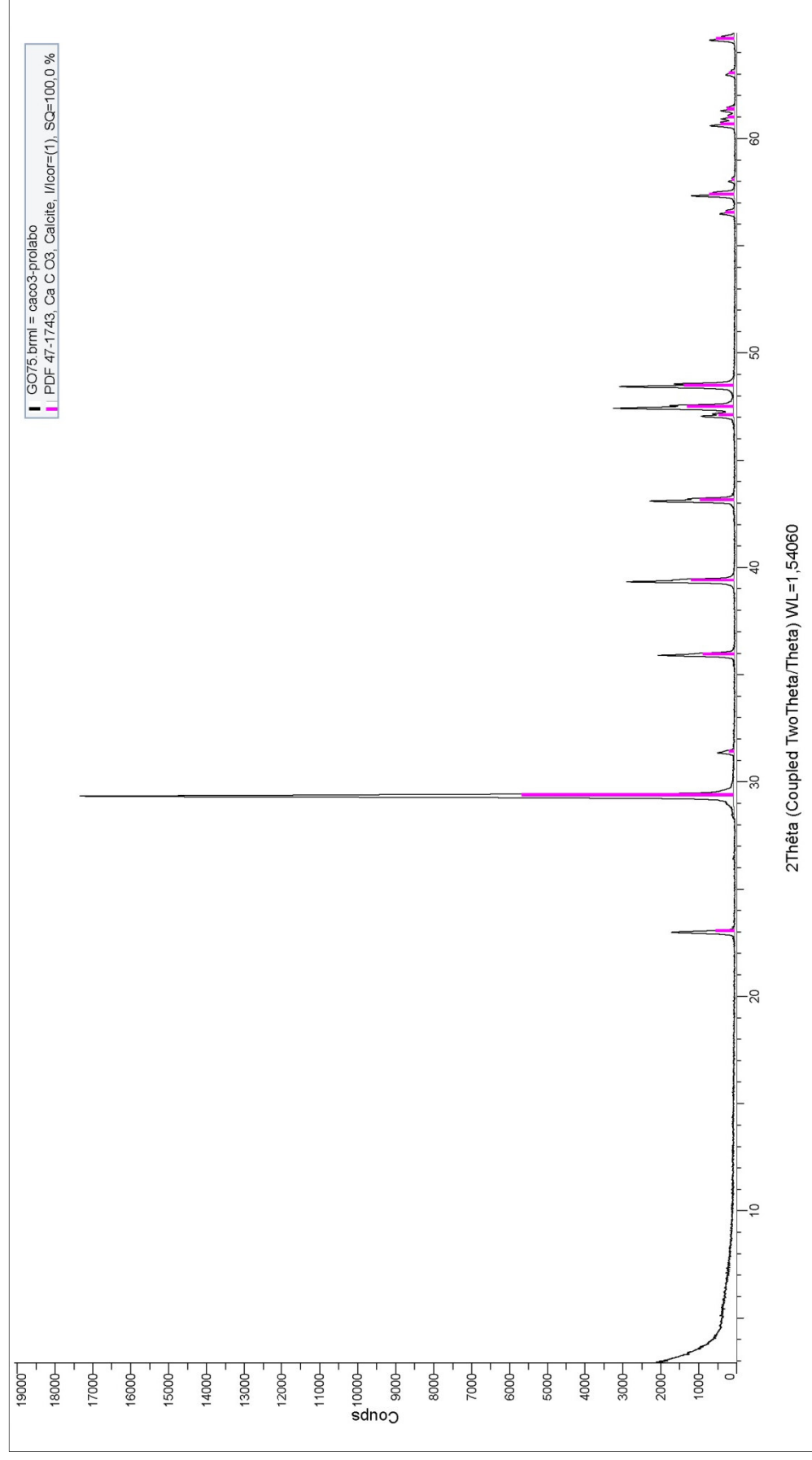
Annexe 20 : Variations de masse des échantillons lors du test de prise en eau

Variation de la masse des échantillons de matrice lors de l'expérience de prise en eau. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une balance \square de précision $\pm 0,1$ mg.

N° échantillon	Masse initiale (en mg, après marquage, avant immersion)	Après immersion durant 16h et séchage à l'air libre durant 4h30			Après séchage à 100° C durant 17 heures		
		Masse (mg)	Variation par rapport à la masse initiale (mg)	Variation par rapport à la masse initiale (%)	Masse (mg)	Variation par rapport à la masse initiale (mg)	Variation par rapport à la masse initiale (%)
1	3323,8	3329,2	5,4	0,2	3295,7	- 28,1	- 0,8
2	7388,0	7353,5	- 34,5	- 0,5	7300,4	- 87,6	- 1,2
3	7979,5	7987,7	8,19	0,1	7948,8	- 30,7	- 0,4
4	6847,1	6859,9	12,8	0,2	6806,1	- 41,0	- 0,6
5	4271,3	4279,4	8,15	0,2	4235,1	- 36,2	- 0,8
6	4428,2	4441,5	13,28	0,3	4383,3	- 44,9	- 1,0
7	2232,4	2236,1	3,73	0,2	2207,5	- 24,9	- 1,1
8	10786,2	10802,3	16,12	0,1	10741,2	- 45,0	- 0,4
9	10040,6	10055,3	14,71	0,1	10001,8	- 38,8	- 0,4
10	9459,9	9470,7	10,82	0,1	9415,3	- 44,6	- 0,5


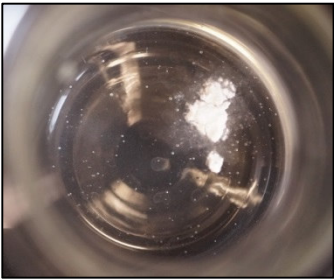
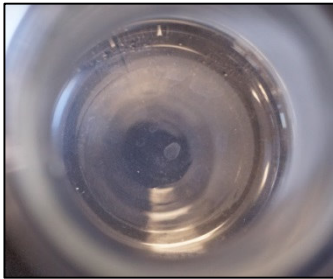


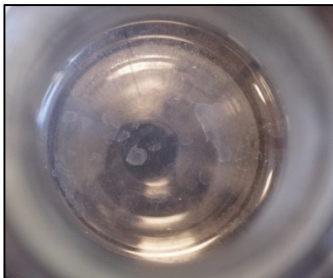


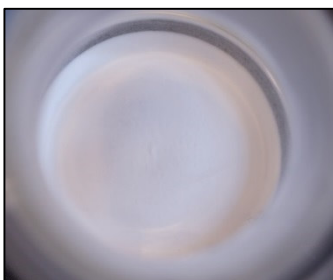






Annexe 21 : Analyses DRX de poudre de calcite R.P. NORMAPUR®

Résultat de l'analyse DRX de la poudre de carbonate de calcium R.P. NORMAPUR®, pureté $\geq 99.5\%$, référence n° 22 300.290, fournie par VWR International S.A.S.



Annexe 22 : Comportement de la poudre de calcite en solutions acides à pH 2

Illustration du comportement de la poudre de calcite R.P. NORMAPUR® en solutions acides à pH 2.

Temps Acide			
	Après 13 minutes	Après 23 minutes	Après 20 heures
Acétique			
Formique			
Sulfamique			
Tartrique			
Citrique			





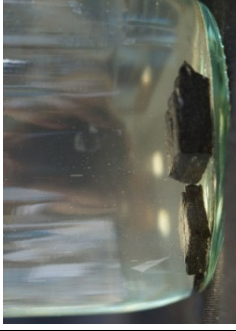


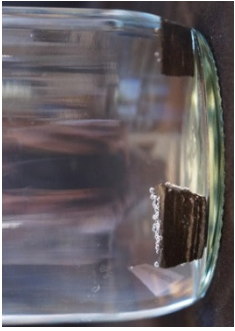
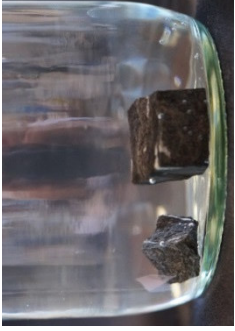






Annexe 23 : Echelle de Mohs

Echelle de Mohs simplifiée d'après Weast *et al.*, 1985, p.F-19.

Matériau	Formule chimique	Dureté Mohs
Talc	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2
Calcite	CaCO_3	3
Fluorite	CaF_2	4
Apatite	$\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5
Feldspath	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	6
Quartz	SiO_2	7
Topaze	$(\text{AlF})_2\text{SiO}_4$	8
Nitrure de titane	TiN	9
Diamant	C	10

Annexe 24 : Effervescence produite lors de l'immersion d'échantillons de matrice en solutions acides

Illustration de l'effervescence produite lors de l'immersion d'échantillons de matrice en solutions acides, et indication de sa force. Photographies prises après 20 heures.

pH	Acétique	Formique	Sulfamique	Tartrique	Citrique
pH 1,5	 Faible	 Moyenne	 Faible	 Faible	 Faible
pH 2	 Moyenne	 Moyenne	 Nulle	 Nulle	 Faible
pH 3	 Nulle	 Nulle	 Nulle	 Nulle	 Nulle

Annexe 25 : Masse des échantillons de matrice après test en solutions acides

pH	Acide	N° échantillon	Masse initiale (mg)	Après immersion en solutions acides, rinçage et séchage à l'air libre			
				Masse (mg)	Variation (mg)	Variation (%)	Moyenne (%)
1,5	Acétique	1	4132,0	3669,2	- 462,8	- 11,2	- 11,54
		2	1905,0	1762,0	- 143,0	- 7,5	
		3	2210,9	1858,8	- 352,1	- 15,9	
	Formique	4	4710,4	Echantillons tombés en poussière			
		5	1232,8				
		6	1115,2				
	Sulfamique	7	5786,8	5318,9	- 467,8	- 8,1	- 6,56
		8	1616,6	1557,3	- 59,3	- 3,7	
		9	1781,6	1640,3	- 141,3	- 7,9	
	Tartrique	10	4651,9	4416,9	- 235,0	- 5,1	- 3,79
		11	1821,1	1805,4	- 15,7	- 0,9	
		12	1631,0	1542,1	- 88,9	- 5,4	
	Citrique	13	3751,9	3392,4	- 359,5	- 9,6	- 13,65
		14	1974,7	1832,3	- 142,4	- 7,2	
		15	881,3	668,5	- 212,8	- 24,1	
2	Acétique	1	6382,7	4427,8	- 1955,0	- 30,6	- 25,52
		2	2687,9	2139,3	- 548,7	- 20,4	
	Formique	3	5955,9	5334,6	- 621,3	- 10,4	- 12,68
		4	3649,3	3104,6	- 544,7	- 14,9	
	Sulfamique	5	5725,1	5677,7	- 47,5	- 0,8	- 0,99
		6	2959,0	2924,7	- 34,3	- 1,2	
	Tartrique	7	5192,8	5125,9	- 66,9	- 1,3	- 1,32
		8	2638,6	2602,9	- 35,7	- 1,4	
	Citrique	9	5920,9	5634,5	- 286,4	- 4,8	- 6,08
		10	2895,3	2683,3	- 212,0	- 7,3	
3	Acétique	1	3150,3	3097,2	- 53,1	- 1,7	- 1,98
		2	2883,6	2826,0	- 57,6	- 2,0	
		3	2086,8	2039,9	- 46,9	- 2,2	
	Formique	4	2538,2	2527,6	- 10,6	- 0,4	- 0,49
		5	2584,3	2570,8	- 13,5	- 0,5	
		6	3113,3	3096,8	- 16,5	- 0,5	
	Sulfamique	7	3135,9	3130,0	- 5,9	- 0,2	- 0,19
		8	2841,0	2836,1	- 4,9	- 0,2	
		9	2232,2	2227,8	- 4,4	- 0,2	
	Tartrique	10	2682,9	2672,9	- 10,0	- 0,4	- 0,36
		11	2039,9	2032,8	- 7,1	- 0,3	
		12	3986,2	3971,4	- 14,8	- 0,4	
	Citrique	13	2546,5	2531,3	- 15,2	- 0,6	- 0,47
		14	2441,3	2433,4	- 7,9	- 0,3	
		15	2698,1	2684,5	- 13,6	- 0,5	

Annexe 26 : Analyses DRX des échantillons de matrice immergés en solutions acides

Objectifs : Observer si la teneur de la roche en calcium a drastiquement diminué et détecter la présence éventuelle de composés exogènes cristallins formés suite à l'immersion en solution acide.

Méthodologie : Des fragments d'échantillons de matrice ayant été immergés en solutions acides ont été analysés par DRX. Les échantillons ont été sectionnés à l'aide d'une pince coupante, puis le fragment destiné à l'analyse a été broyé.

Synthèse : Les analyses montrent que la composition globale des échantillons n'a pas été sensiblement modifiée par l'immersion en solutions acides, puisque les spectres obtenus (Fig. A26.1 et A26.2) sont semblables au spectre obtenu réalisé sur un échantillon non traité (Annexe 2, Fig. A2.2). Les échantillons immergés en solution d'acide formique à pH 1,5 font exception (Fig. A26.2) ; le pic de la calcite y est sensiblement plus bas que celui observé sur le spectre de référence, indiquant que la teneur de l'échantillon en calcite a fortement diminué.

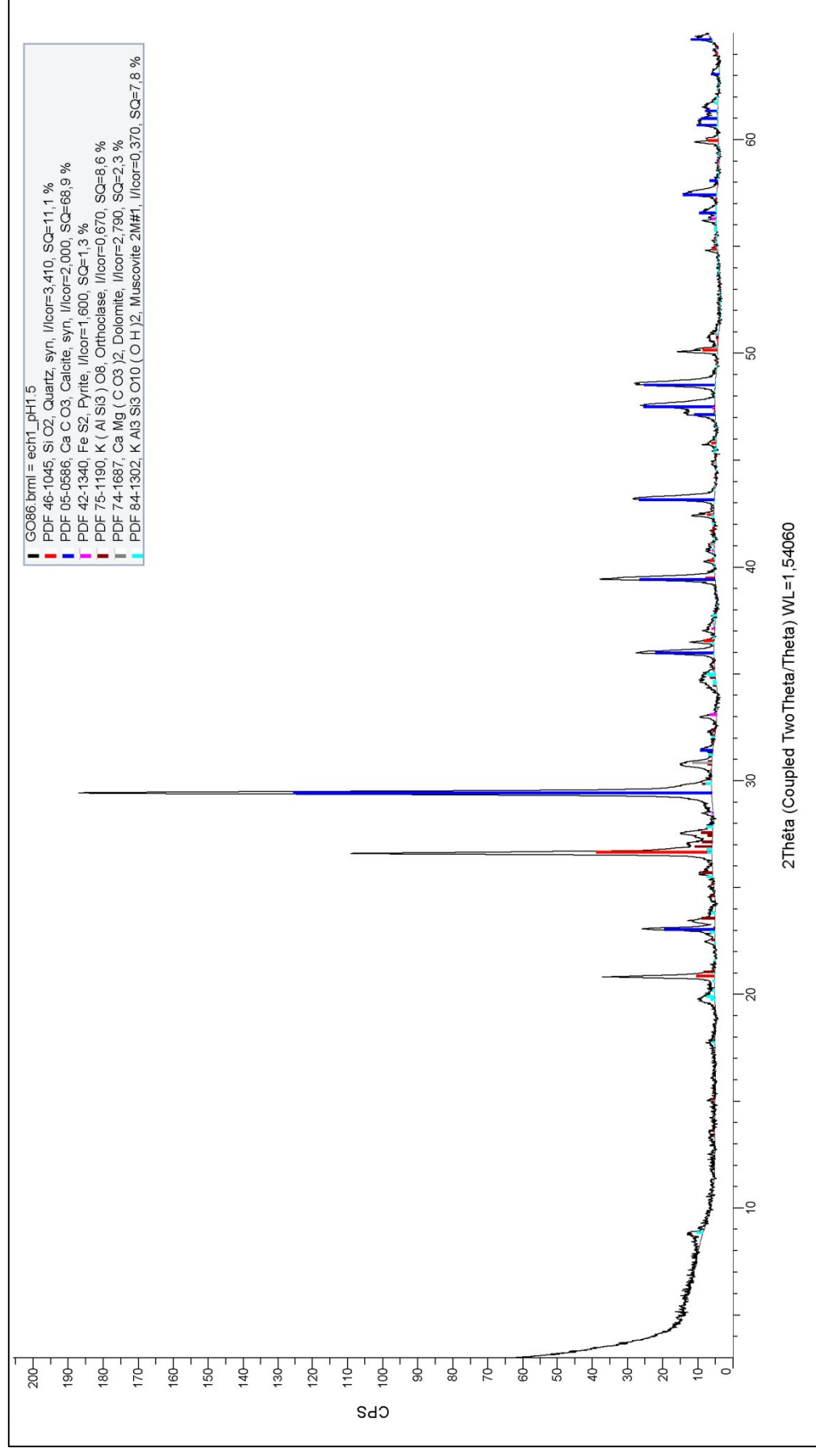


Fig. A26.1 : Spectre DRX d'un échantillon de matrice ayant été immergé en solution d'acide acétique à pH 1,5. C.Bugnon©CRCC

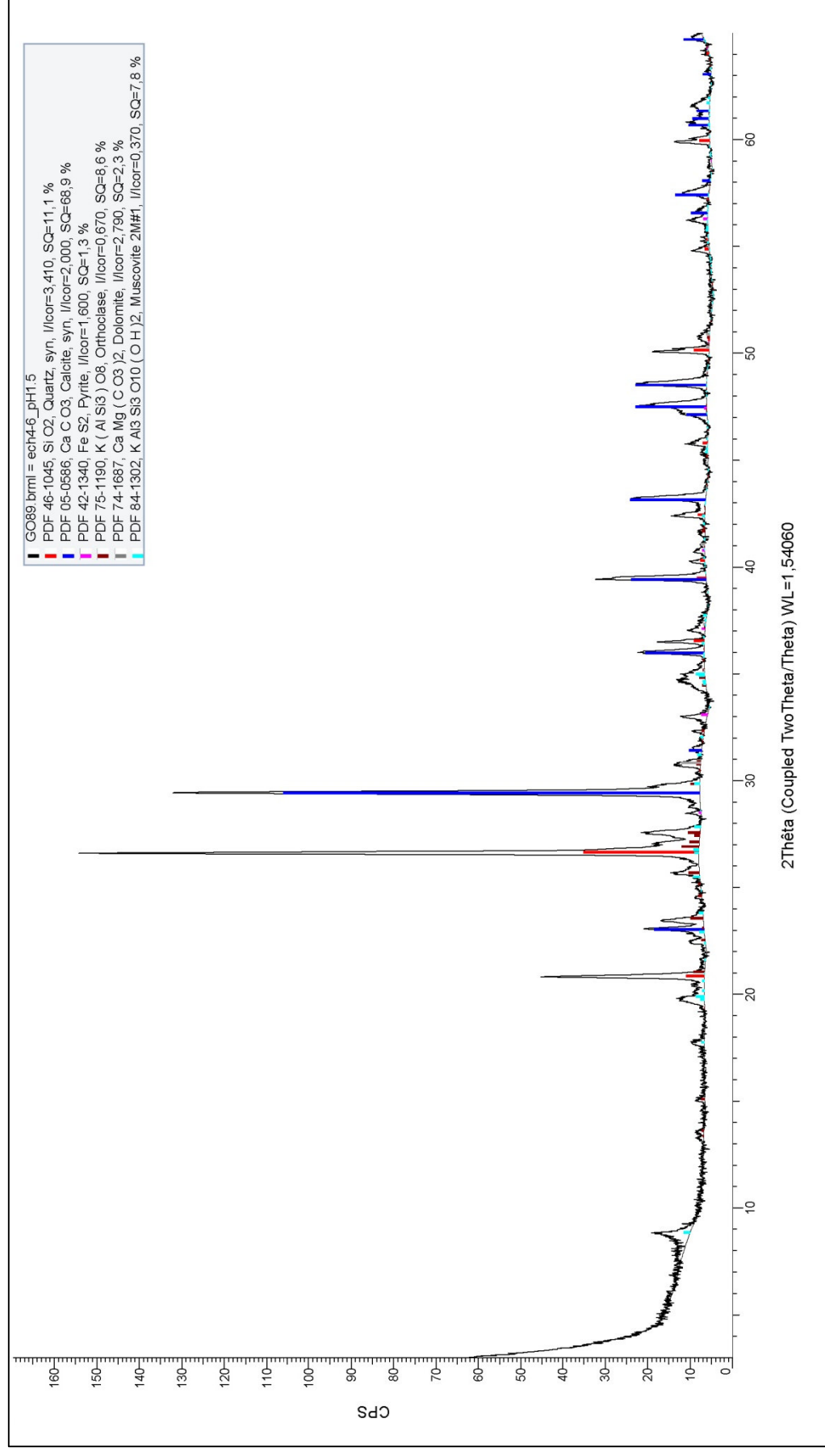


Fig. A26.2 : Spectre DRX d'un échantillon de matrice ayant été immergé en solution d'acide formique à pH 1,5. C.Bugnon@CRCC

Annexe 27 : Analyses Raman et MEB des échantillons de matrice immergés en solutions acides

Objectifs : Déterminer la composition des agrégats blancs visibles sur certains échantillons, détecter la présence résiduelle de calcite à la surface de la roche, et observer l'altération éventuelle de certains composés (pyrite notamment) afin de caractériser les effets des solutions acides sur la matrice.

Echantillon n° 3 immergé en solution d'acide acétique à pH 1,5

Synthèse : Les agrégats beiges visibles dans certaines cavités de l'échantillon n° 3 immergé en solution d'acide acétique à pH 1,5 (Fig. A27.1 et A27.2) se composent de baryte, alors que les agrégats blancs sont constitués de quartz (spectres Raman à la Fig. A27.3, image MEB à la Fig. A27.4 et cartographies MEB-SDE à la Fig. A27.5). Aucune trace de calcite ne semble subsister à la surface de l'échantillon (cartographie MEB-SDE à la Fig. A27.5).

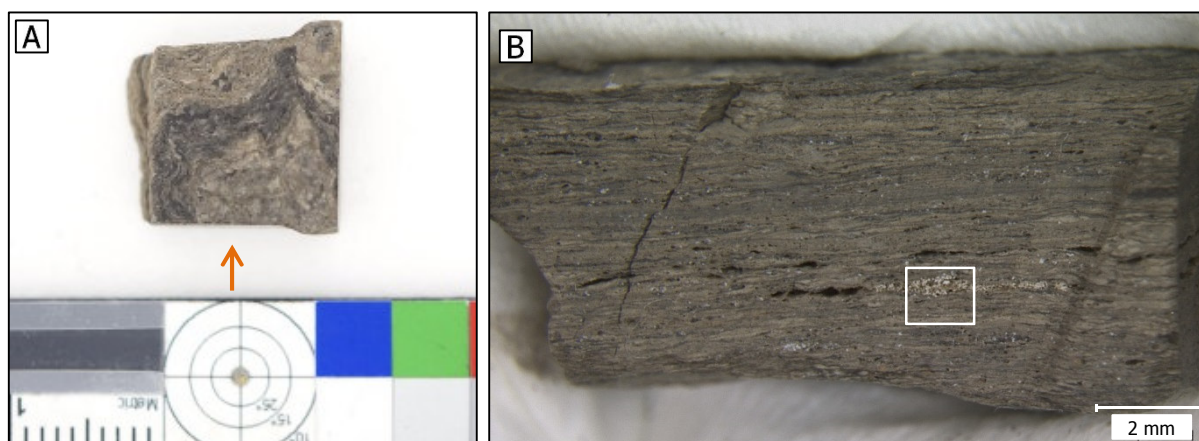


Fig. A27.1 : Fragment n° 3 après immersion en solution d'acide acétique à pH 1,5. **A)** Vu frontale. La flèche orange indique la face illustrée à la Fig. B. **B)** Vu latérale. Le rectangle blanc indique l'emplacement de la Fig. A27.2. C.Bugnon©CRCC

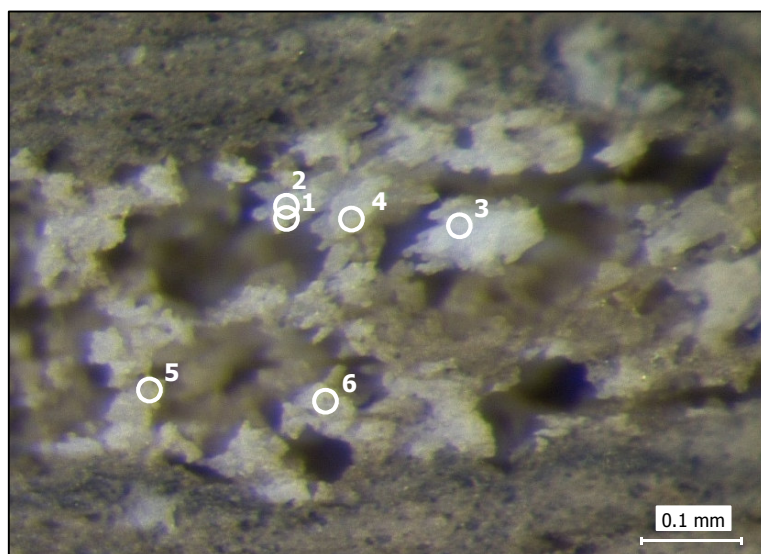


Fig. A27.2 : Détail de l'échantillon correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.5), grossissement 100X. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A27.3). C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 532 nm. Grossissement : 20X. Puissance du laser : 5 à 10 %.

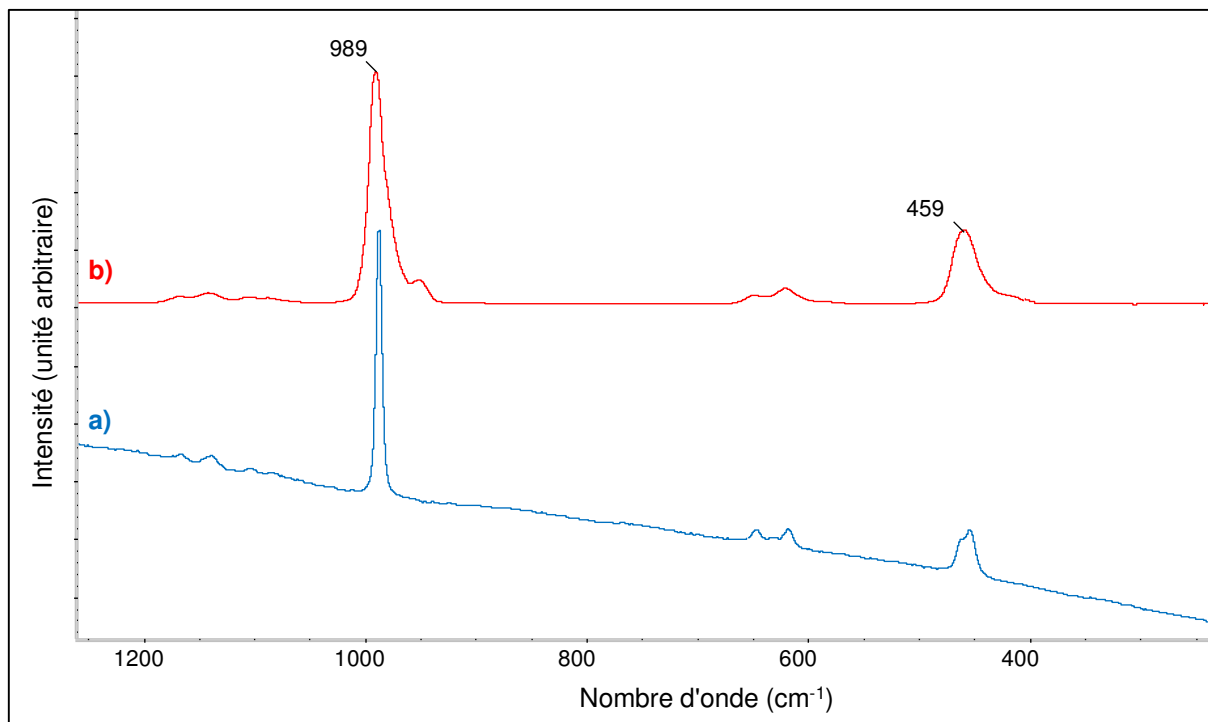


Fig. A27.3 : Le spectre Raman **a)**, représentatif des 5 spectres réalisés sur l'échantillon immergé en solution d'acide acétique à pH 1,5, est similaire au spectre de la baryte (**b)**)¹⁹². Tous deux comprennent des pics caractéristiques à 989 cm⁻¹ et 459 cm⁻¹. Cela indique que les agrégats beiges comportent de la baryte. C.Bugnon©CRCC

Analyses MEB-SDE :

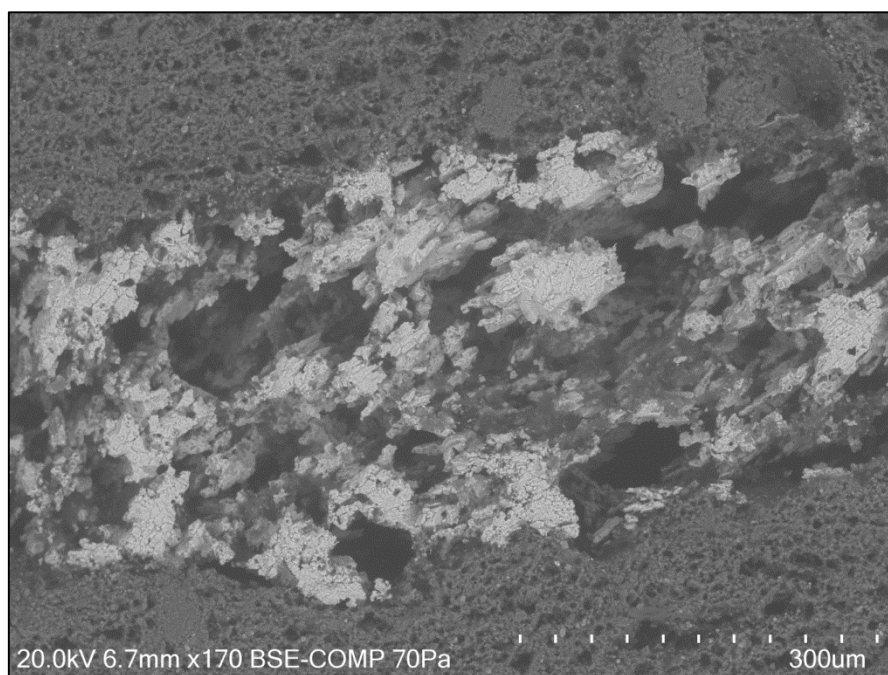


Fig. A27.4 : Image MEB de la zone illustrée à la Fig. A27.2, correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.5). C.Bugnon©CRCC

¹⁹² Référence du spectre : R050375. *Rruff* [En ligne]. [Consulté le 24 juin 2015]. <http://rruff.info/baryte/display=default/R050375>

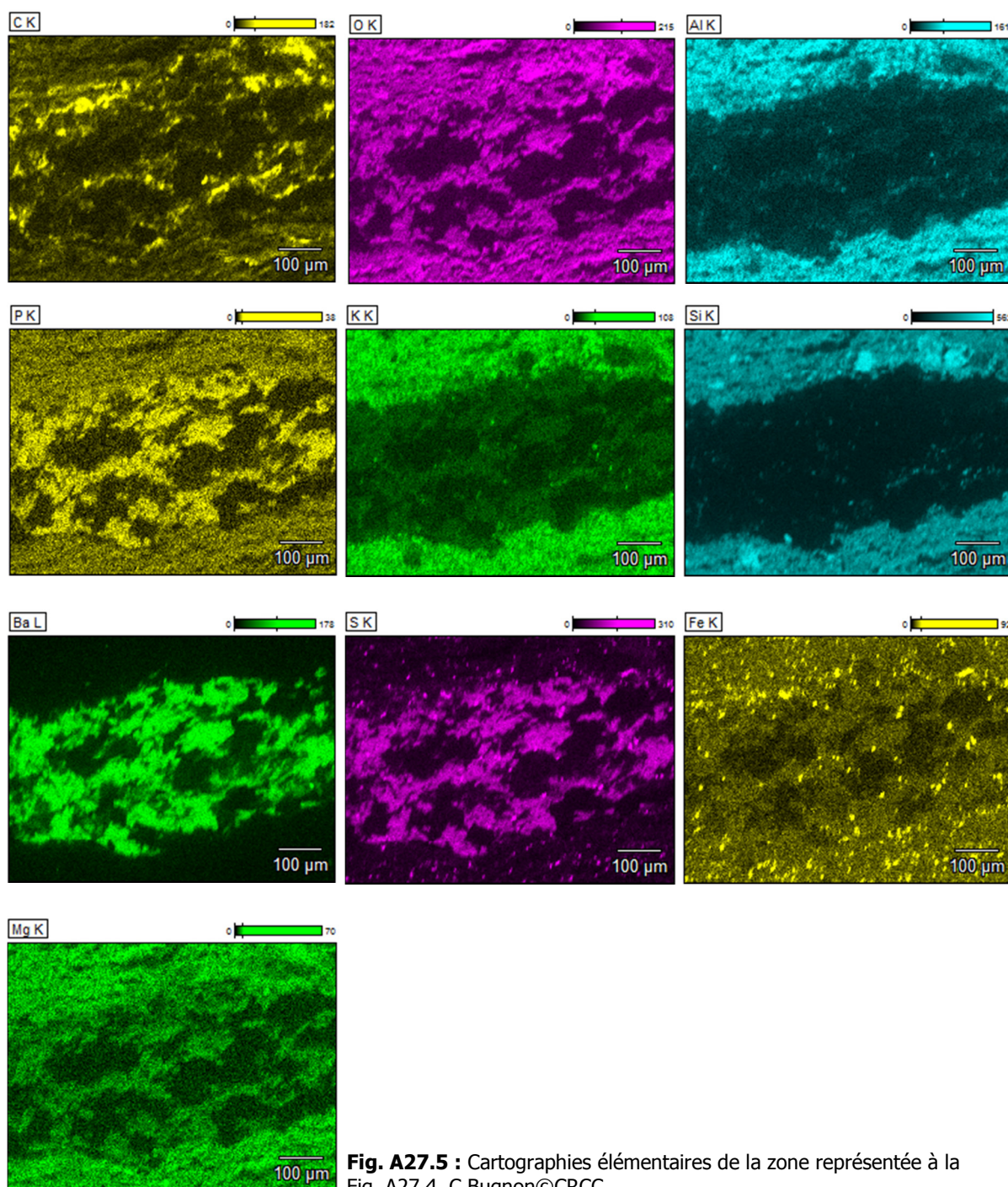


Fig. A27.5 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A27.4. C.Bugnon©CRCC

Echantillons immergés en solution d'acide formique à pH 1,5

Synthèse : Les échantillons n° 4 à 6 immergés en solution d'acide formique à pH 1,5 se sont désagregés, si bien qu'il était impossible de distinguer de quel échantillon provenaient quels fragments. Pour les analyses présentées ici, nous avons employé le fragment le plus volumineux (Fig. A27.6). Les agrégats blancs (Fig. A27.7) visibles dans les zones gris-noir de la matrice se composent de quartz (spectres Raman à la Fig. A27.8). La présence de framboïdes de pyrite visiblement non altérées (Fig. A27.9) pourrait indiquer que l'immersion en solution acide a été inoffensive pour la pyrite.

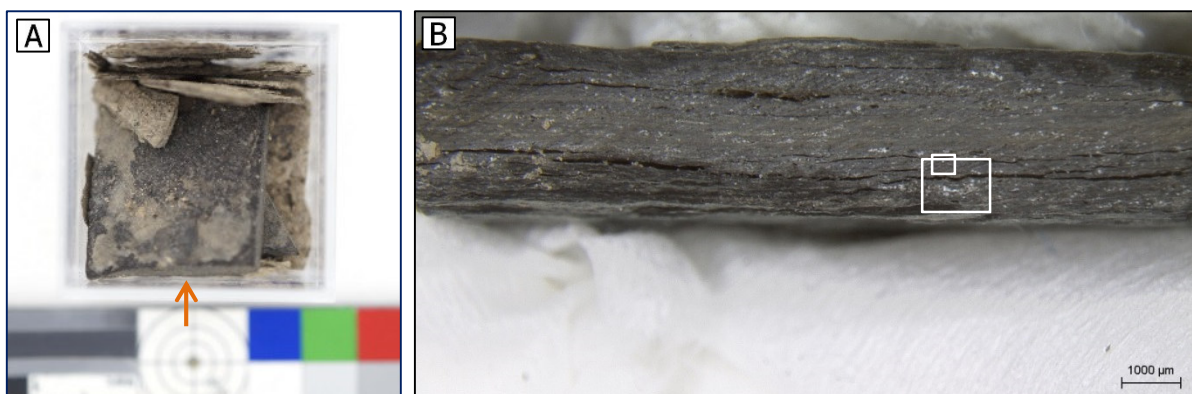


Fig. A27.6 : **A)** Echantillons n° 4 à 6 après immersion en solution d'acide formique à pH 1,5. La flèche orange indique le fragment employé pour les analyses et la face illustrée à la Fig. B. **B)** Vue latérale. Le grand rectangle blanc indique l'emplacement de la Fig. A27.7, le petit indique l'emplacement de la Fig. A27.9. C.Bugnon©CRCC

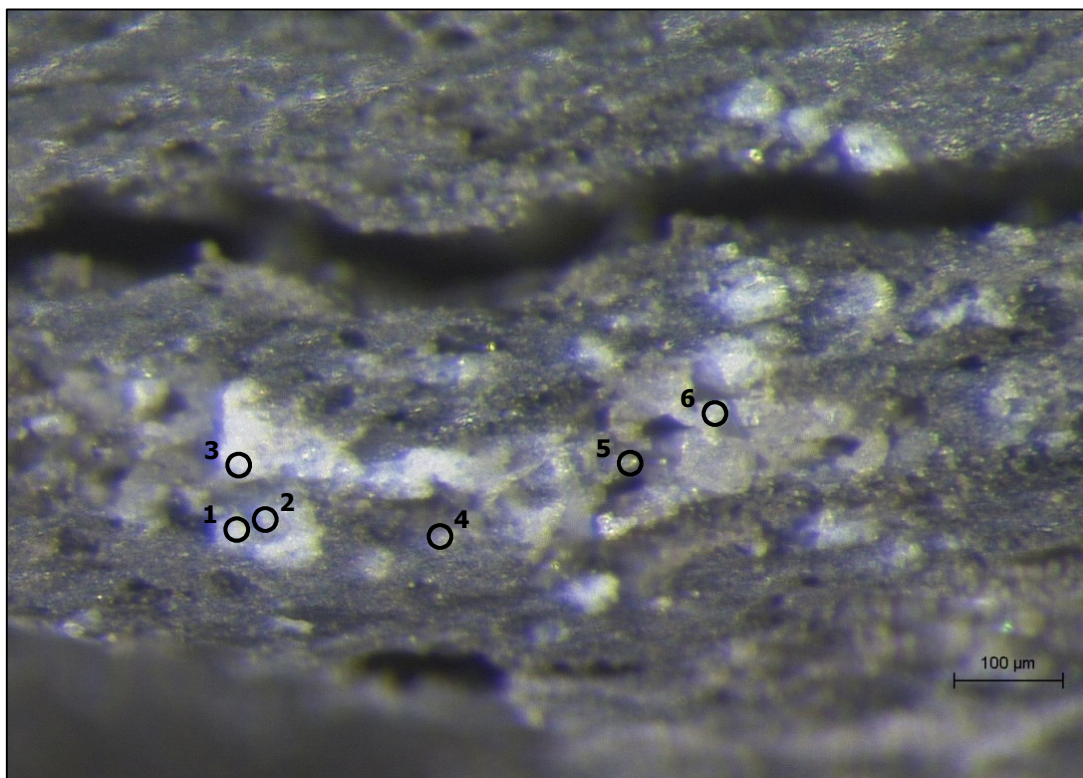


Fig. A27.7 : Détail du fragment, grossissement 100X. Les cercles noirs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A27.8). C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 532 nm. Grossissement : 20X. Puissance du laser : 5 à 10 %.

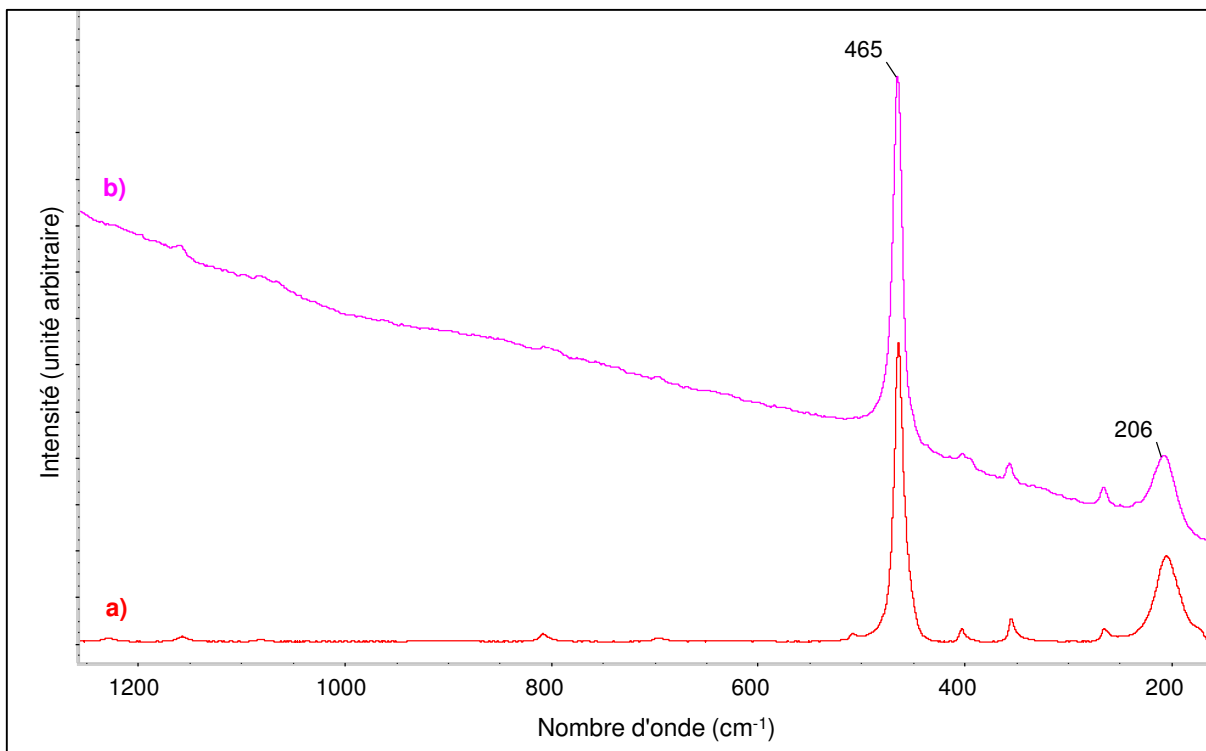


Fig. A27.8 : Le spectre Raman **b)**, représentatif des 5 spectres réalisés sur le fragment immergé en solution d'acide formique à pH 1,5, est similaire au spectre du quartz **(a)**¹⁹³. Tous deux comprennent des pics caractéristiques à 465 cm⁻¹ et 206 cm⁻¹. Cela indique que les agrégats blancs comportent du quartz.
C.Bugnon©CRCC

Images MEB :

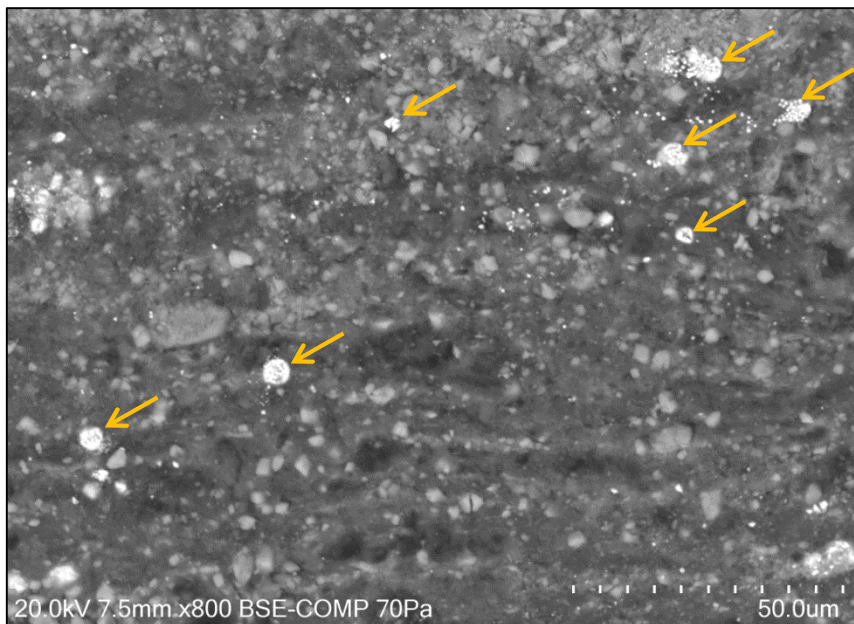


Fig. A27.9 : Image MEB de la zone illustrée à la Fig. A27.6. Les framboïdes de pyrite, indiquées par des flèches oranges, se sont dispersées au moment du sciage de l'échantillon mais ne semblent pas avoir été altérées par l'immersion en solution d'acide formique à pH 1,5.
C.Bugnon©CRCC

¹⁹³ Référence du spectre : R100134. *Rruff* [En ligne]. [Consulté le 24 juin 2015].
<http://rruff.info/quartz/display=default/R100134>

Echantillon n° 9 immergé en solution d'acide sulfamique à pH 1,5

Synthèse : Les agrégats beiges visibles dans certaines cavités de l'échantillon n° 9 immergé en solution d'acide sulfamique à pH 1,5 (Fig. A27.10 B et A27.11) se composent de baryte (spectres Raman à la Fig. A27.12, image MEB à la Fig. A27.13 et cartographies MEB-SDE à la Fig. A27.14). Aucune trace de calcite ne semble subsister à la surface de l'échantillon (cartographie MEB-SDE à la Fig. A27.14).

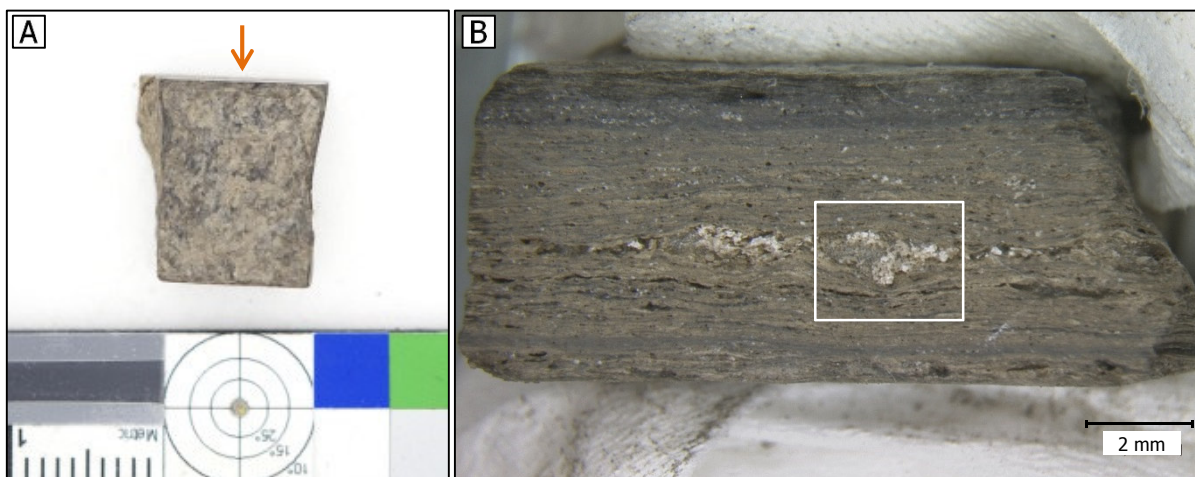


Fig. A27.10 : Fragment n° 9 après immersion en solution d'acide sulfamique à pH 1,5. **A)** Vue frontale. La flèche orange indique la face illustrée à la Fig. B. **B)** Vue latérale. Le rectangle blanc indique l'emplacement de la Fig. A27.11. C.Bugnon©CRCC

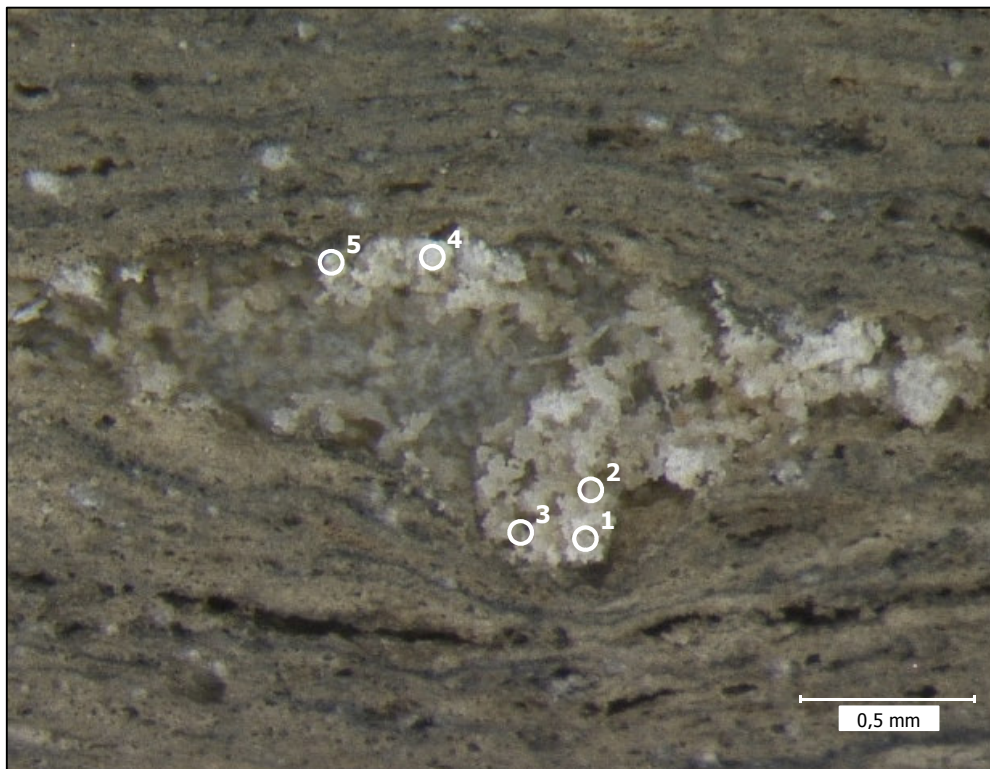


Fig. A27.11 : Détail de l'échantillon correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.14), grossissement 100X. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A27.12). C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 532 nm. Grossissement : 20X. Puissance du laser : 1 à 10 %.

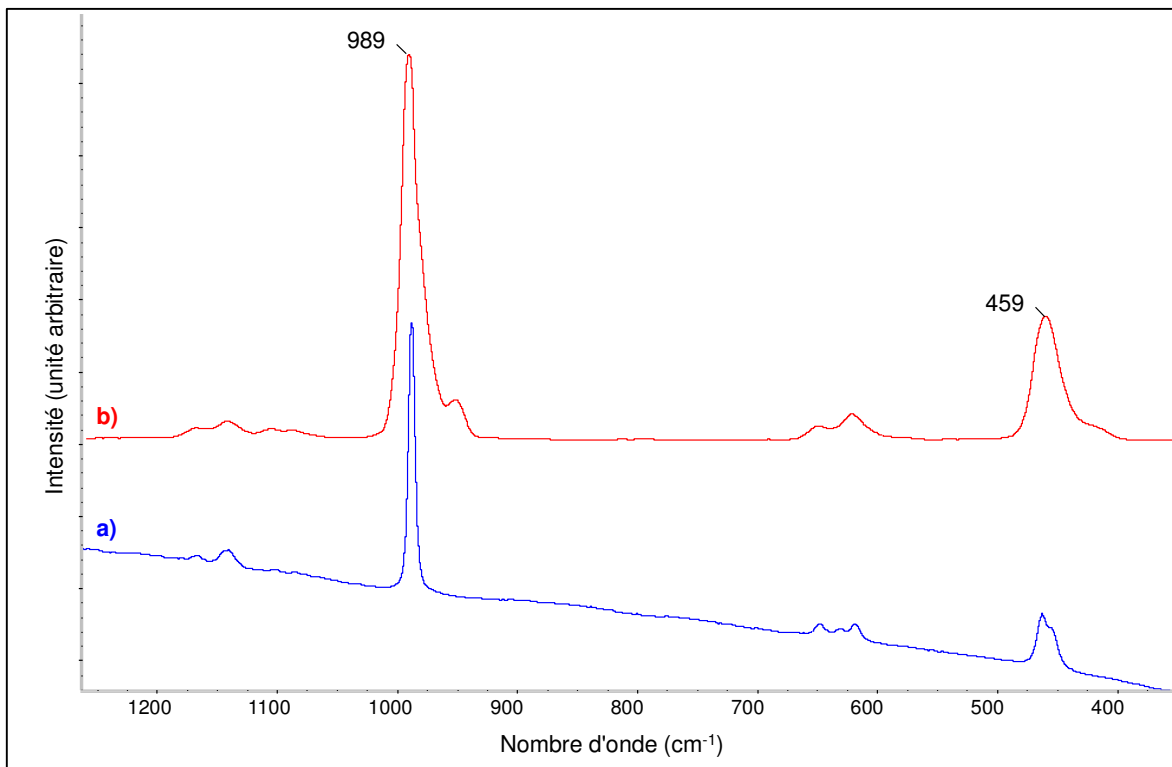


Fig. A27.12 : Le spectre Raman **a)**, représentatif des 5 spectres réalisés sur l'échantillon immergé en solution d'acide sulfamique à pH 1,5, est similaire au spectre de la baryte **(b)**¹⁹⁴. Tous deux comprennent des pics caractéristiques à 989 cm⁻¹ et 459 cm⁻¹. Cela indique que les agrégats beiges comportent de la baryte. C.Bugnon©CRCC

Analyses MEB-SDE :

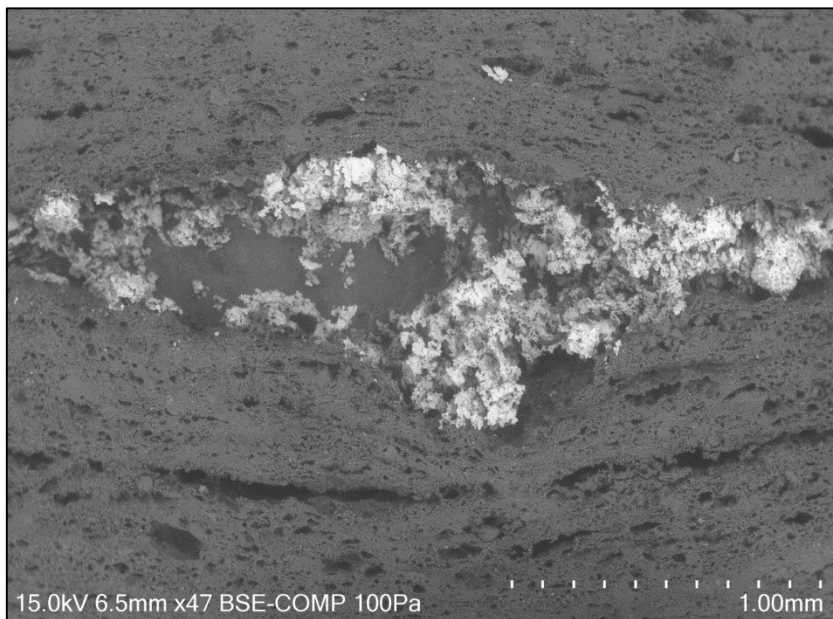
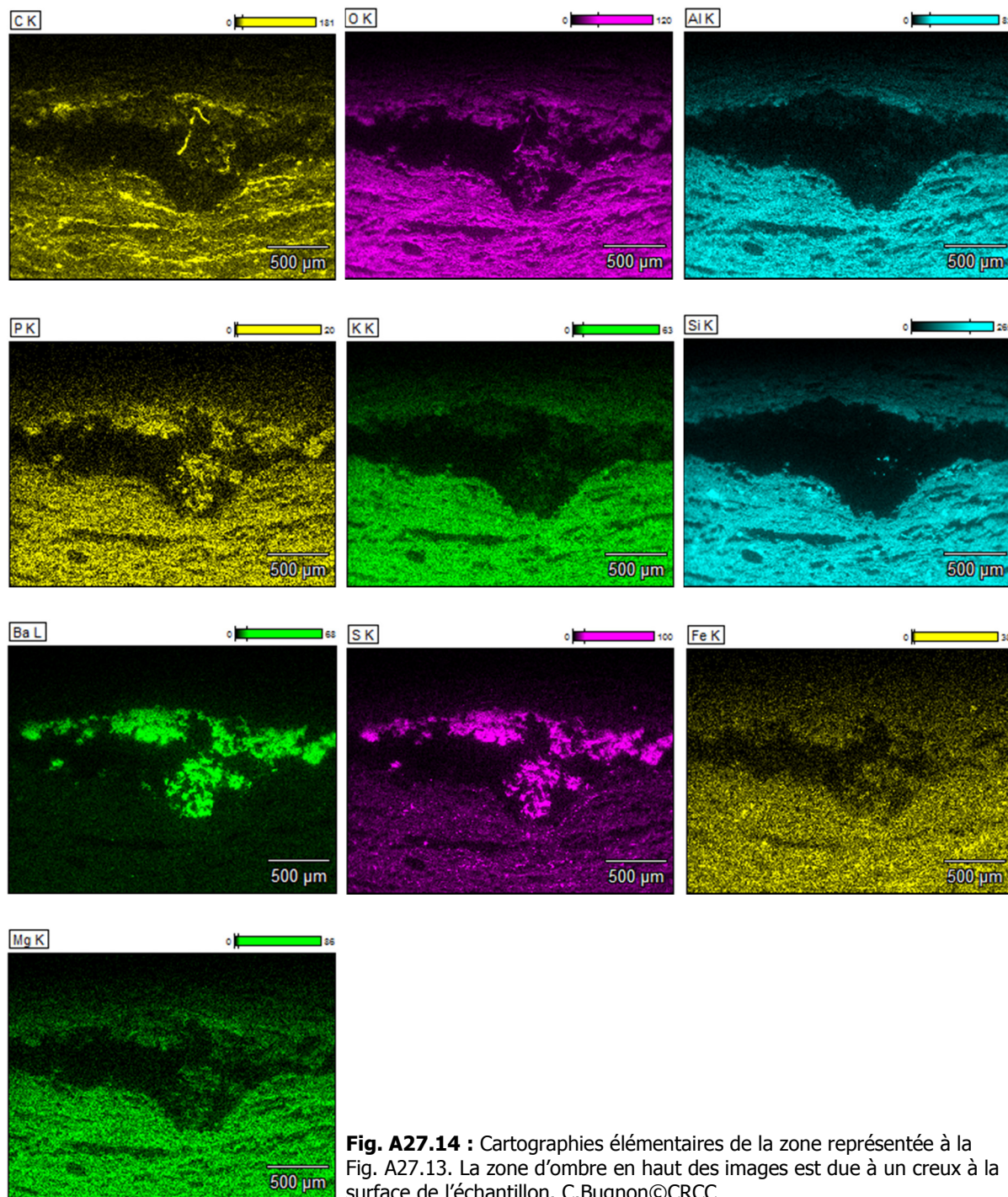


Fig. A27.13 : Image MEB de la zone illustrée à la Fig. A27.11, correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.14). C.Bugnon©CRCC

¹⁹⁴ Référence du spectre : R050375. *Rruff* [En ligne]. [Consulté le 24 juin 2015]. <http://rruff.info/baryte/display=default/R050375>



Echantillon n° 11 immergé en solution d'acide tartrique à pH 1,5

Synthèse : Les agrégats beige à jaune présents à la surface de l'échantillon n° 11 immergé en solution d'acide tartrique à pH 1,5 (Fig. A27.15 et A27.16) se composent vraisemblablement de calcite (spectres Raman à la Fig. A27.17, image MEB à la Fig. A27.18 et cartographies MEB-SDE à la Fig. A27.19).

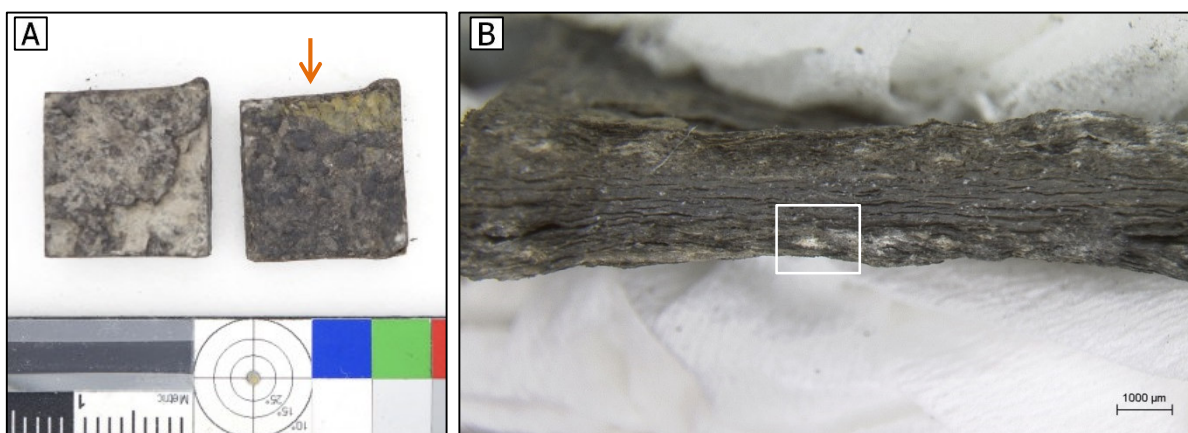


Fig. A27.15 : **A)** Vue frontale des 2 fragments formés suite à l'immersion de l'échantillon n° 11 en solution d'acide tartrique à pH 1,5. La flèche orange indique la face illustrée à la Fig. B. **B)** Vue latérale. Le rectangle blanc indique l'emplacement de la Fig. A27.16. C.Bugnon©CRCC

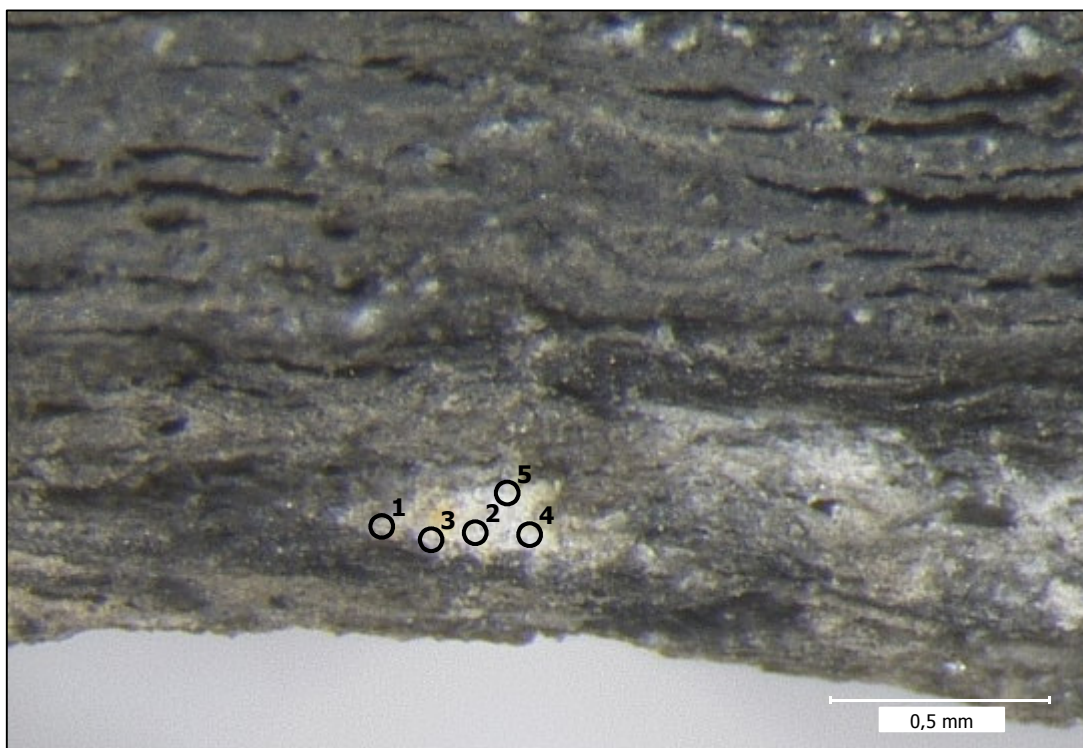


Fig. A27.16 : Détail de l'échantillon correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.19). Les cercles noirs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A27.17). C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'onde : 532 nm. Grossissement : 50X. Puissance du laser : 1 %. Une puissance plus faible ne fournissait pas de signal, et seuls deux prises de mesure (n° 3 et 4) ont fourni des résultats : les autres ont provoqué le brunissement de la zone analysée.

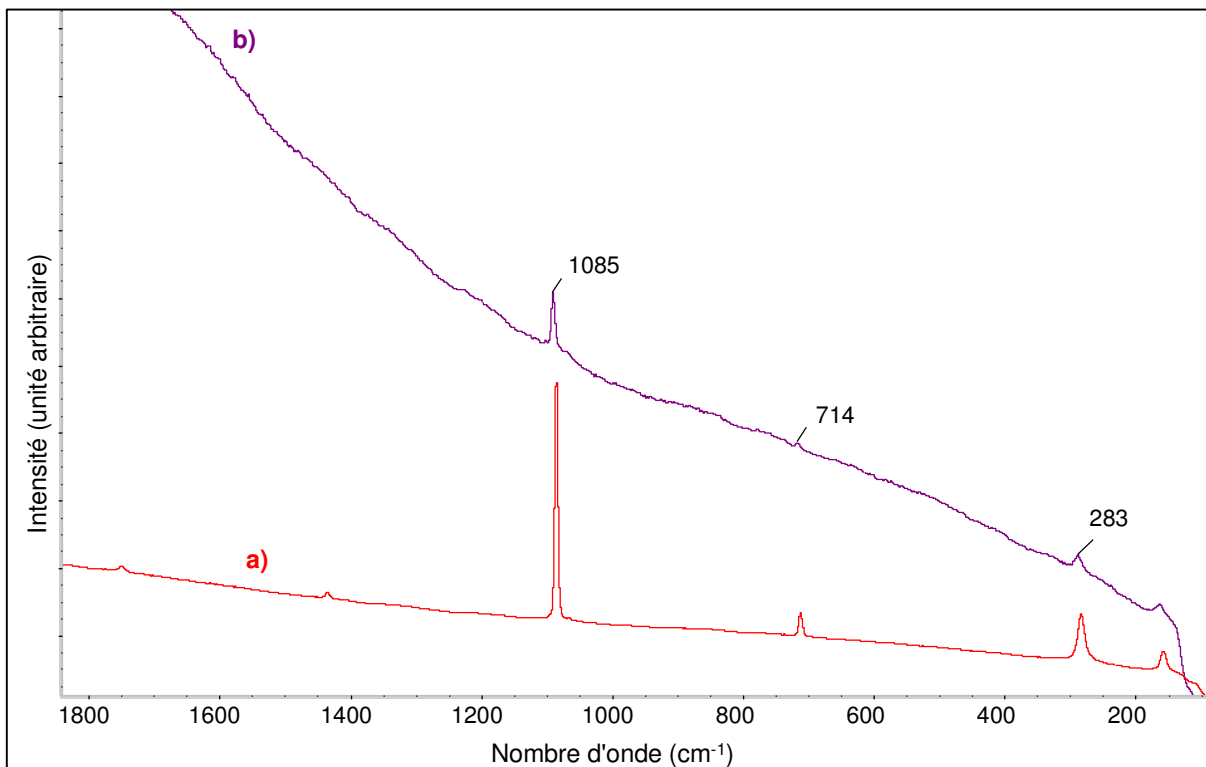


Fig. A27.17 : Le spectre Raman **b)**, représentatif des 2 spectres réalisés sur l'échantillon immergé en solution d'acide tartrique à pH 1,5, est similaire au spectre de la calcite pure R.P. NORMAPUR® **a)**. Tous deux comprennent des pics caractéristiques à 1085 cm⁻¹, 714 cm⁻¹ et 283 cm⁻¹. Cela indique que les agrégats beiges comportent de la calcite. C.Bugnon©CRCC

Analyses MEB-SDE :

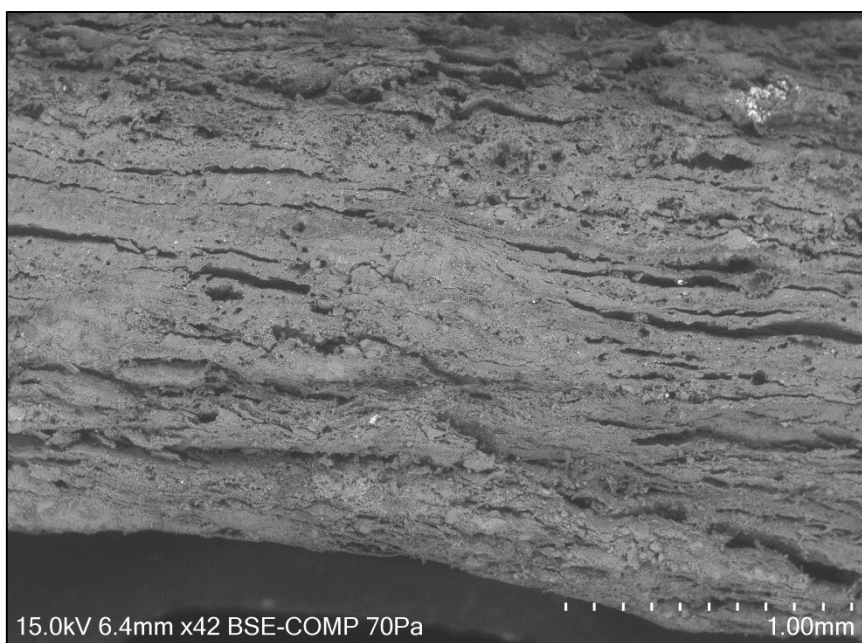


Fig. A27.18 : Image MEB de la zone illustrée à la Fig. A27.16, correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.19). C.Bugnon©CRCC

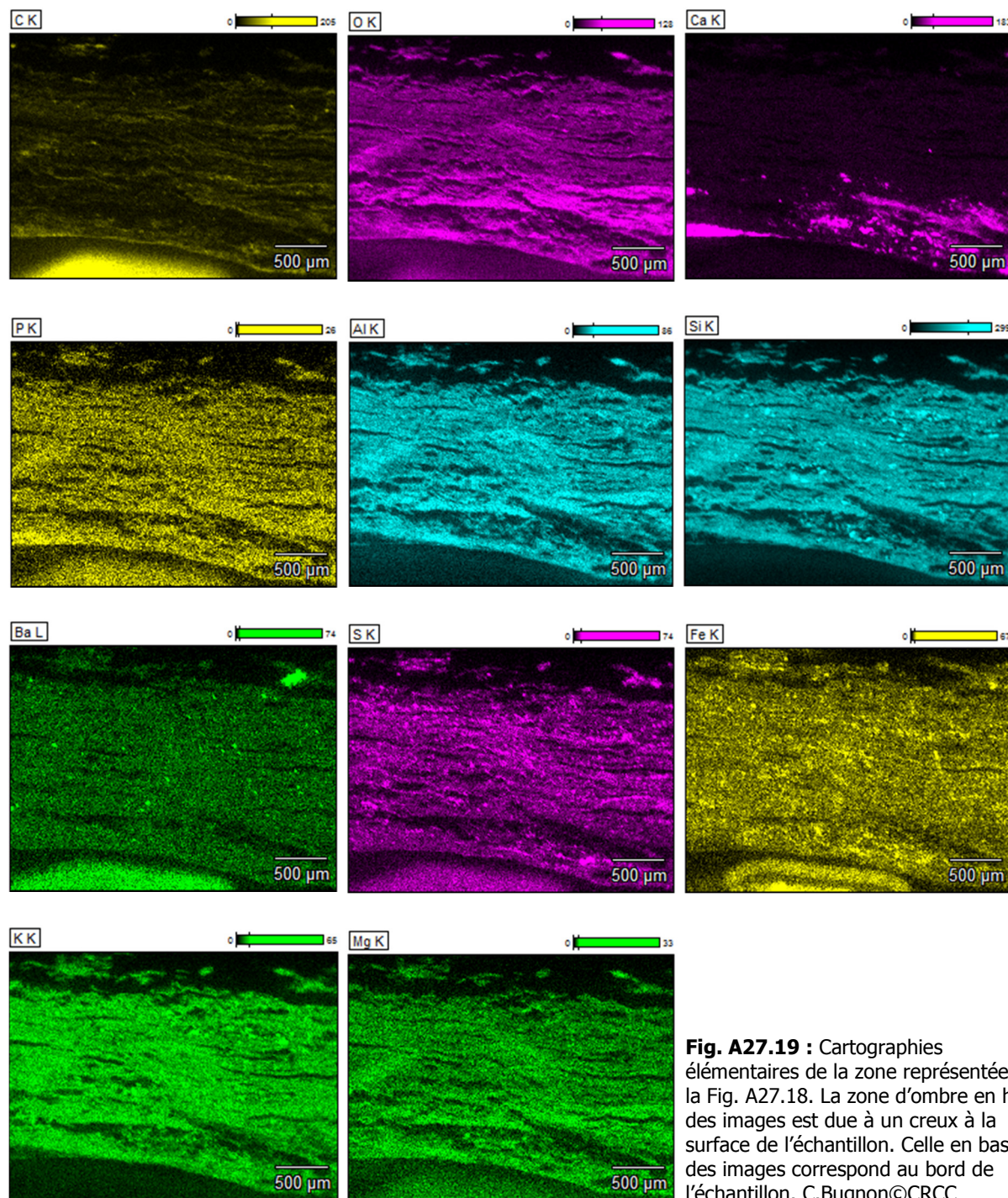


Fig. A27.19 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A27.18. La zone d'ombre en haut des images est due à un creux à la surface de l'échantillon. Celle en bas des images correspond au bord de l'échantillon. C.Bugnon©CRCC

Echantillon n° 14 immergé en solution d'acide citrique à pH 1,5

Synthèse : Les agrégats beige présents dans certaines cavités de l'échantillon n° 14 immergé en solution d'acide citrique à pH 1,5 (Fig. A27.20 B et A27.21) se composent de baryte, alors que les agrégats blancs visibles dans les zones gris-noir de la roche sont des cristaux de quartz (spectres Raman à la Fig. A27.22).

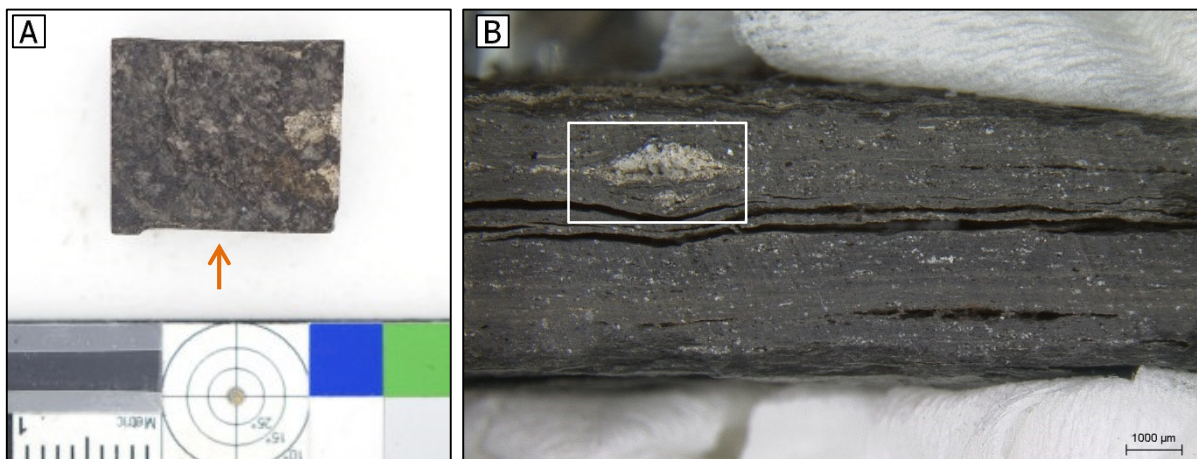


Fig. A27.20 : Echantillon n° 14 après immersion en solution d'acide citrique à pH 1,5. **A)** Vue frontale. La flèche orange indique la face illustrée à la Fig. B. **B)** Vue latérale. Le rectangle blanc indique l'emplacement de la Fig. A27.21. C.Bugnon©CRCC

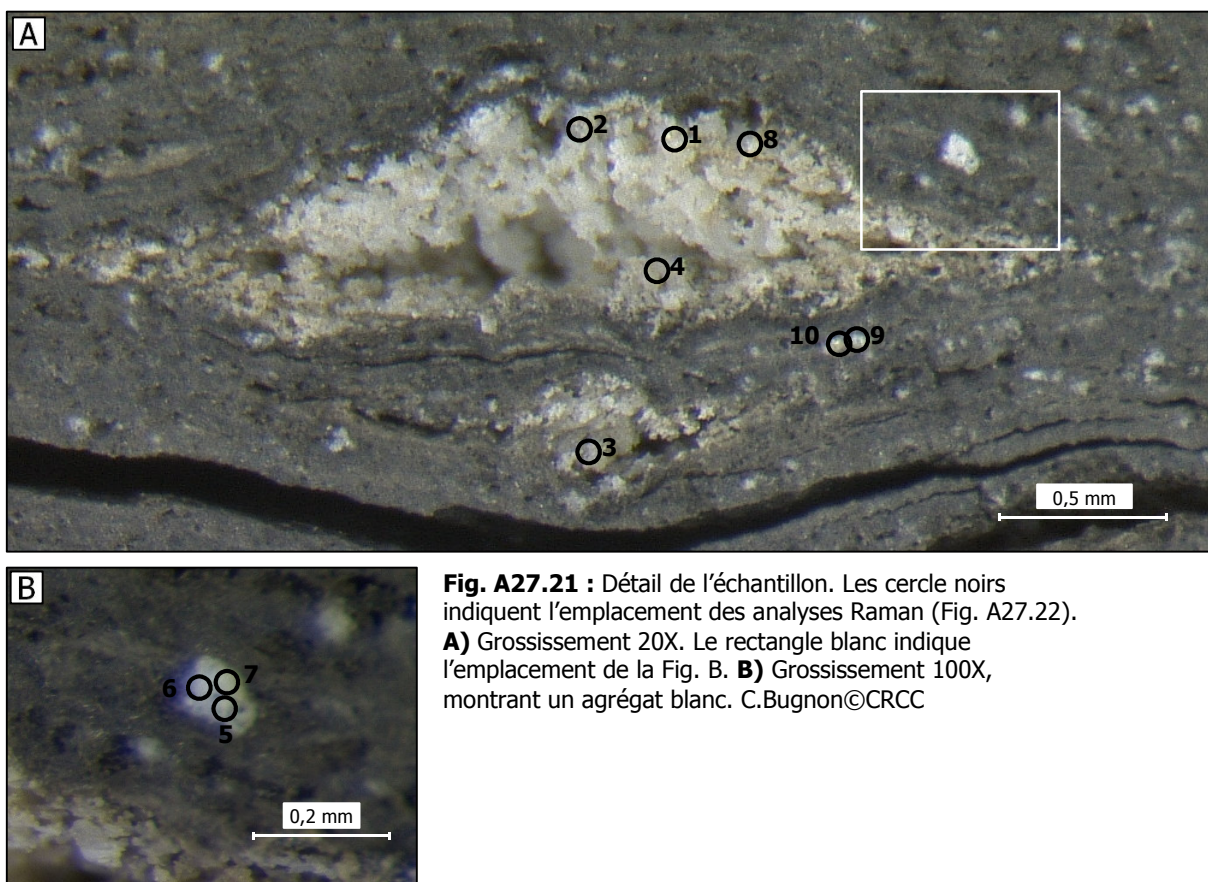


Fig. A27.21 : Détail de l'échantillon. Les cercle noirs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A27.22).

A) Grossissement 20X. Le rectangle blanc indique l'emplacement de la Fig. B. **B)** Grossissement 100X, montrant un agrégat blanc. C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 532 nm. Grossissement : 20X. Puissance du laser : 5 à 10 %.

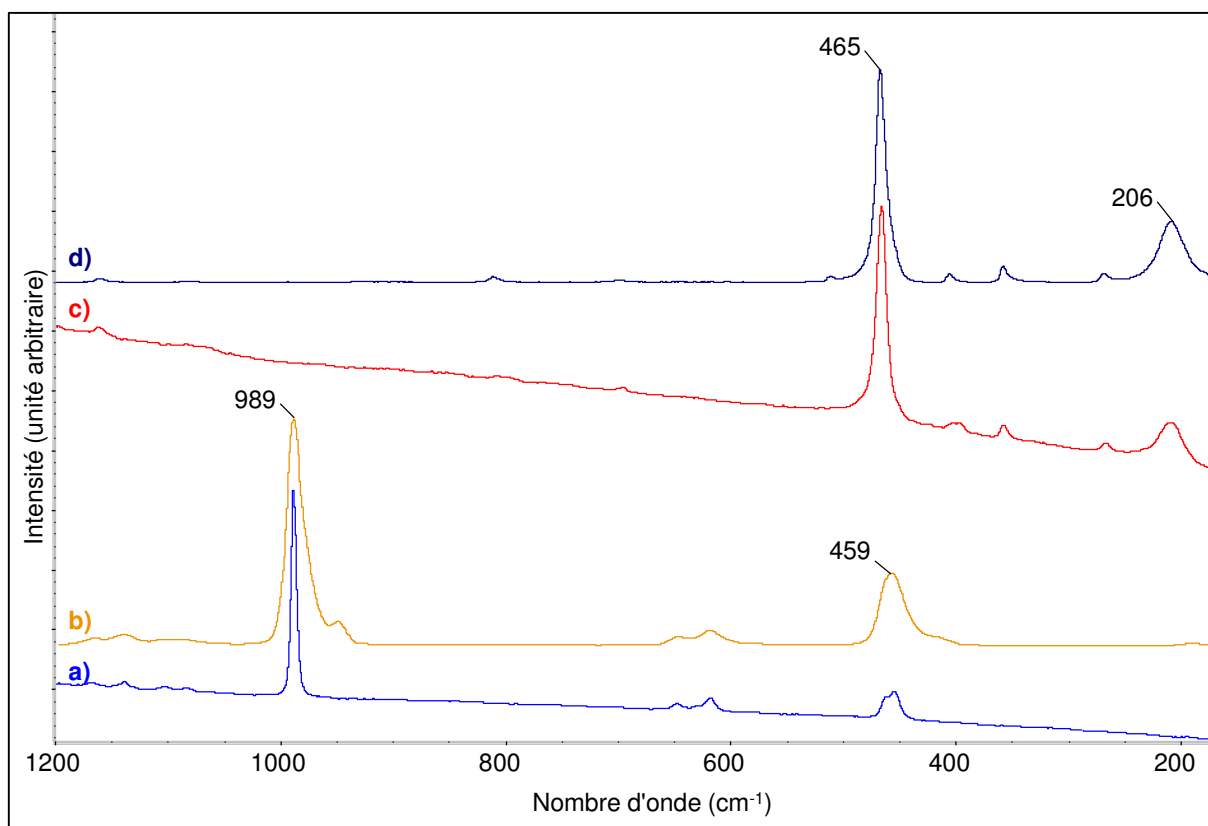


Fig. A27.22 : 5 spectres ont été réalisés sur les agrégats beiges (emplacements n° 1, 2, 3, 4, 8 sur la Fig. A27.21) et 5 sur les agrégats blancs (emplacement n° 5, 6, 7, 9, 10). Le spectre **a**), représentatif de ceux réalisés sur les agrégats beiges, est similaire au spectre de la baryte (**b**)¹⁹⁵, ce qui indique que ces agrégats comportent de la baryte. Le spectre **c**), représentatif de ceux réalisés sur les agrégats blancs, est similaire au spectre du quartz (**d**)¹⁹⁶, ce qui montre que ces agrégats se composent de quartz. C.Bugnon©CRCC

¹⁹⁵ Référence du spectre : R050375. *Rruff* [En ligne]. [Consulté le 24 juin 2015]. <http://rruff.info/baryte/display=default/R050375>

¹⁹⁶ Référence du spectre : R100134. *Rruff* [En ligne]. [Consulté le 24 juin 2015]. <http://rruff.info/quartz/display=default/R100134>

Echantillon n° 10 immergé en solution d'acide citrique à pH 2

Synthèse : L'immersion de l'échantillon n° 10 en solution d'acide citrique à pH 2 a provoqué la formation d'efflorescences à la surface de la roche, en particulier à l'endroit des nodules calcaires (Fig. A27.23 B et A27.24). Les analyses Raman (Fig. A27.25) montrent que ces efflorescences comprennent du citrate de calcium. Les cartographies MEB-SDE (Fig. A27.27, à l'emplacement de la Fig. A27.26) indiquent la présence majoritaire de calcium, carbone et oxygène. Nous supposons donc que ces efflorescences se composent d'un mélange de citrate de calcium et de calcite.

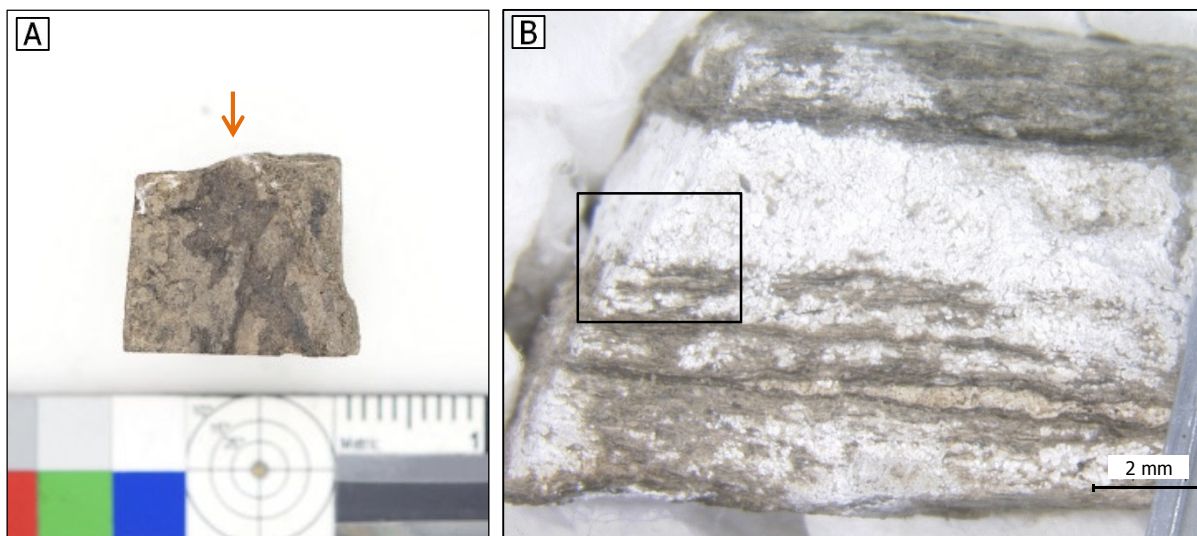


Fig. A27.23 : Echantillon n° 10 après immersion en solution d'acide citrique à pH 2. **A)** Vue frontale. La flèche orange indique la face illustrée à la Fig. B. **B)** Vue latérale. Le rectangle noir indique l'emplacement de la Fig. A27.24. C.Bugnon©CRCC



Fig. A27.24 : Détail de l'échantillon correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.27). Les cercles noirs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A27.25). Grossissement 32X. C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 532 nm. Grossissement : 50X. Puissance du laser : 10 %.

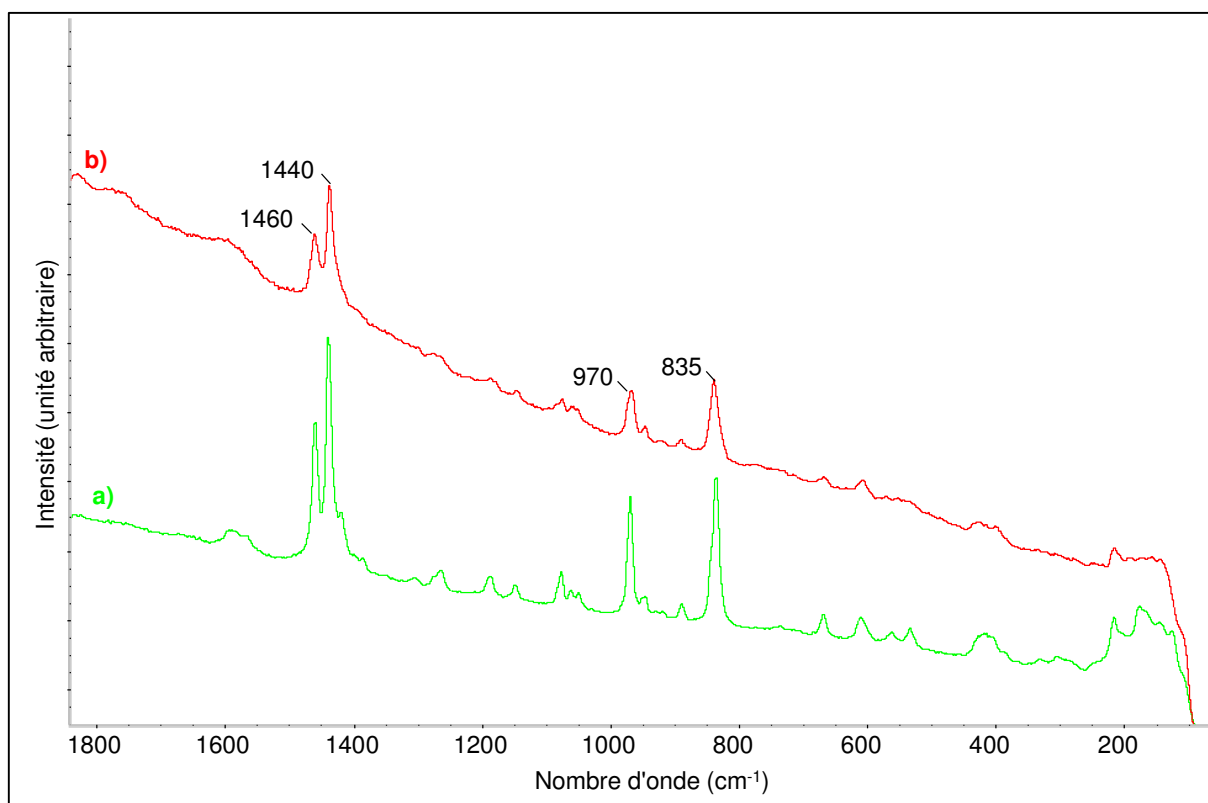


Fig. A27.25 : Le spectre Raman **b)**, représentatif des 10 spectres réalisés sur l'échantillon n° 10 immergé en solution d'acide citrique à pH 2, est similaire au spectre du citrate de calcium tétrahydraté pur **(a)**. Tous deux comprennent des pics caractéristiques à 1460 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹, 970 cm⁻¹ et 835 cm⁻¹. Cela indique que les efflorescences blanches comportent du citrate de calcium. C.Bugnon©CRCC

Analyses MEB-SDE :

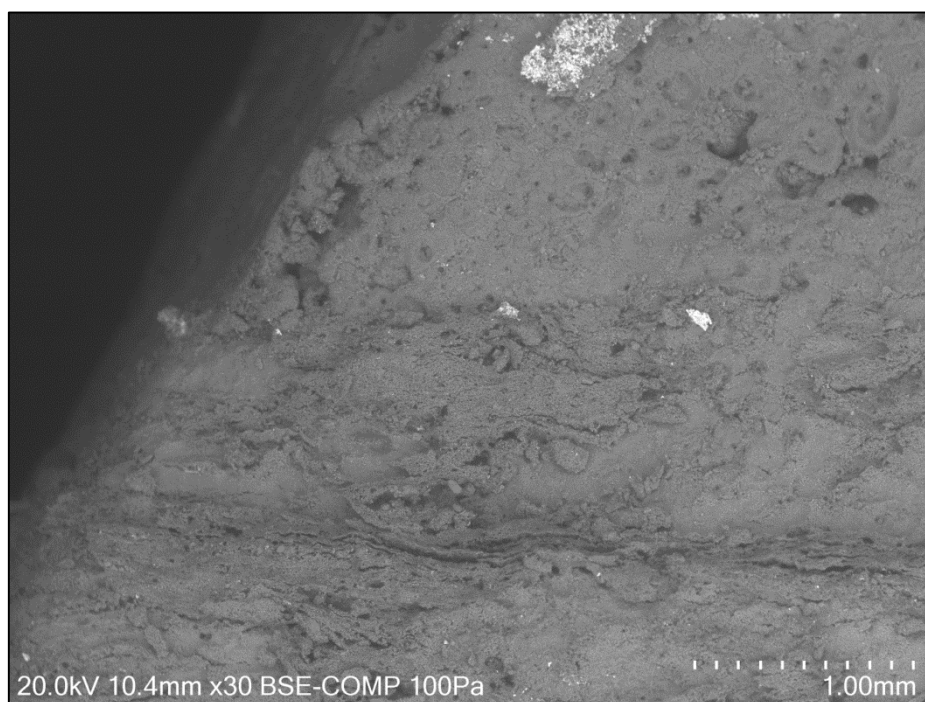


Fig. A27.26 : Image MEB de la zone illustrée à la Fig. A27.24, correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.27). C.Bugnon©CRCC

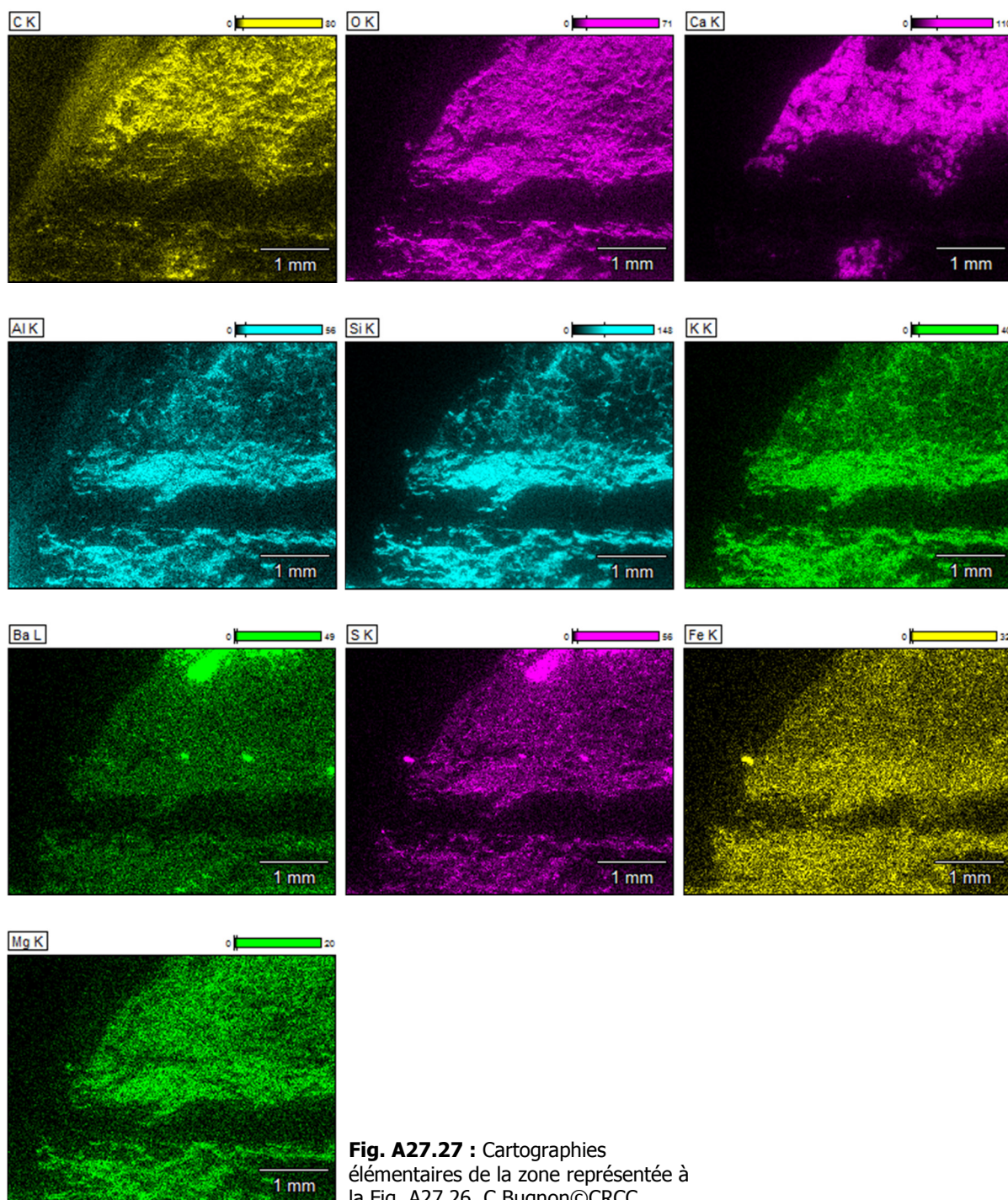


Fig. A27.27 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A27.26. C.Bugnon©CRCC

Echantillon n° 5 immergé en solution d'acide formique à pH 3

Synthèse : Bien que l'échantillon n° 5 ne semble pas avoir subi d'altérations importantes (creusement faible, pas d'apparition d'efflorescences, etc.) suite à son immersion en solution d'acide formique à pH 3, nous constatons que la surface des nodules calcaires est striée de lignes jaunâtres (Fig. A27.28 B et A27.29). L'analyse Raman (Fig. A27.30) et la cartographie MEB-SDE (Fig. A29.32, à l'emplacement de la Fig. A29.31) de ces surfaces montrent qu'elles n'ont visiblement pas été altérées, puisqu'elles se composent toujours de calcite et de baryte, composition originelle des nodules. L'origine des stries jaunes ne nous est pas connue, mais nous supposons qu'elles sont dues au sciage de l'échantillon.

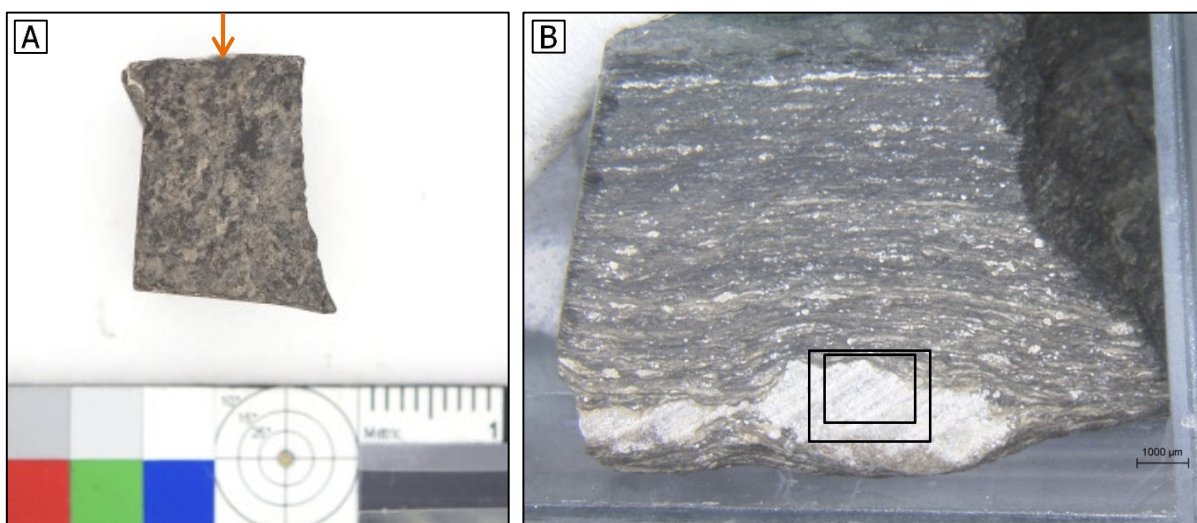


Fig. A27.28 : Echantillon n° 5 après immersion en solution d'acide formique à pH 3. **A)** Vue frontale. La flèche orange indique la face illustrée à la Fig. B. **B)** Vue latérale. Le petit rectangle noir indique l'emplacement de la Fig. A27.29. Le grand rectangle indique celui de la Fig. A27.31. C.Bugnon©CRCC

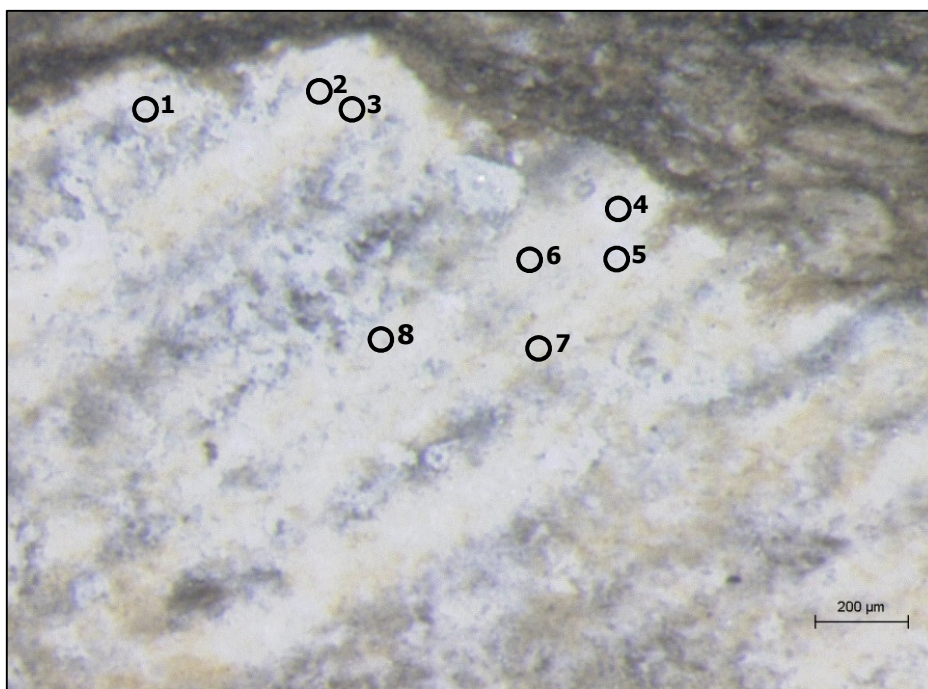


Fig. A27.29 : Détail de l'échantillon correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.32). Les cercles noirs indiquent l'emplacement des analyses Raman (Fig. A27.30). Grossissement 32X. C.Bugnon©CRCC

Analyses Raman : Longueur d'ondes : 532 nm. Grossissement : 50X. Puissance du laser : 5 %.

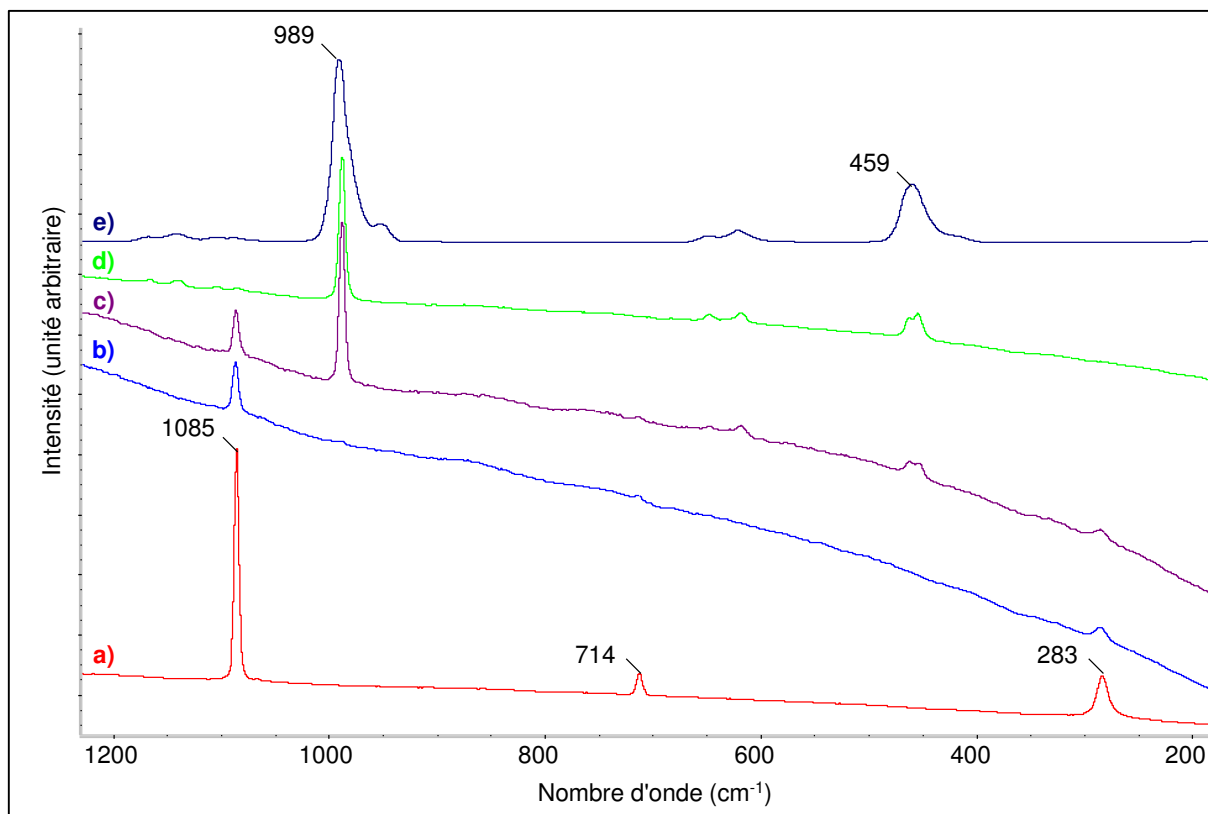


Fig. A27.30 : Parmi les 10 spectres réalisés sur l'échantillon n° 5 immergé en solution d'acide formique à pH 3, 3 signatures différentes ont été obtenues. 4 spectres, dont le spectre **b** est représentatif, sont similaires au spectre de la calcite pure R.P. NORMAPUR® **(a)** et comprennent des pics caractéristiques à 1085 cm⁻¹, 714 cm⁻¹ et 283 cm⁻¹. 3 spectres, dont le spectre **c** est représentatif, comportent non seulement la signature de la calcite, mais aussi celle de la baryte **(e)**¹⁹⁷ avec des pics caractéristiques à 989 cm⁻¹ et 459 cm⁻¹. Enfin, 2 spectres, dont le spectre **d** est représentatif, ne comprennent que les pics caractéristiques de la baryte **(e)**. Ceci indique que les agrégats blancs se composent de calcite et de baryte. C.Bugnon©CRCC

¹⁹⁷ Référence du spectre : R050375. *Rruff* [En ligne]. [Consulté le 24 juin 2015].
<http://rruff.info/baryte/display=default/R050375>

Analyses MEB-SDE :

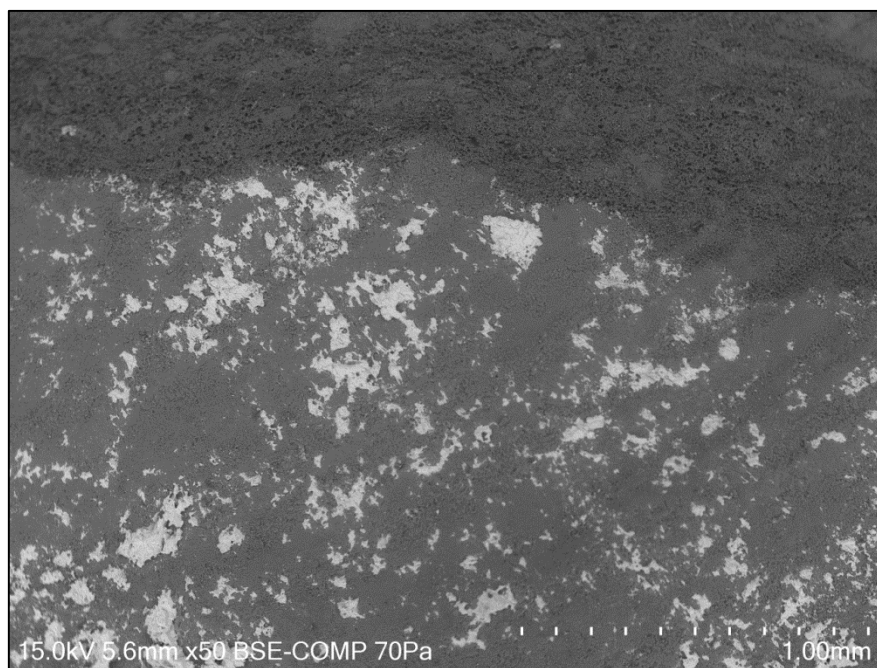


Fig. A27.31 : Image MEB correspondant à la zone cartographiée au MEB-SDE (Fig. A27.32). C.Bugnon©CRCC

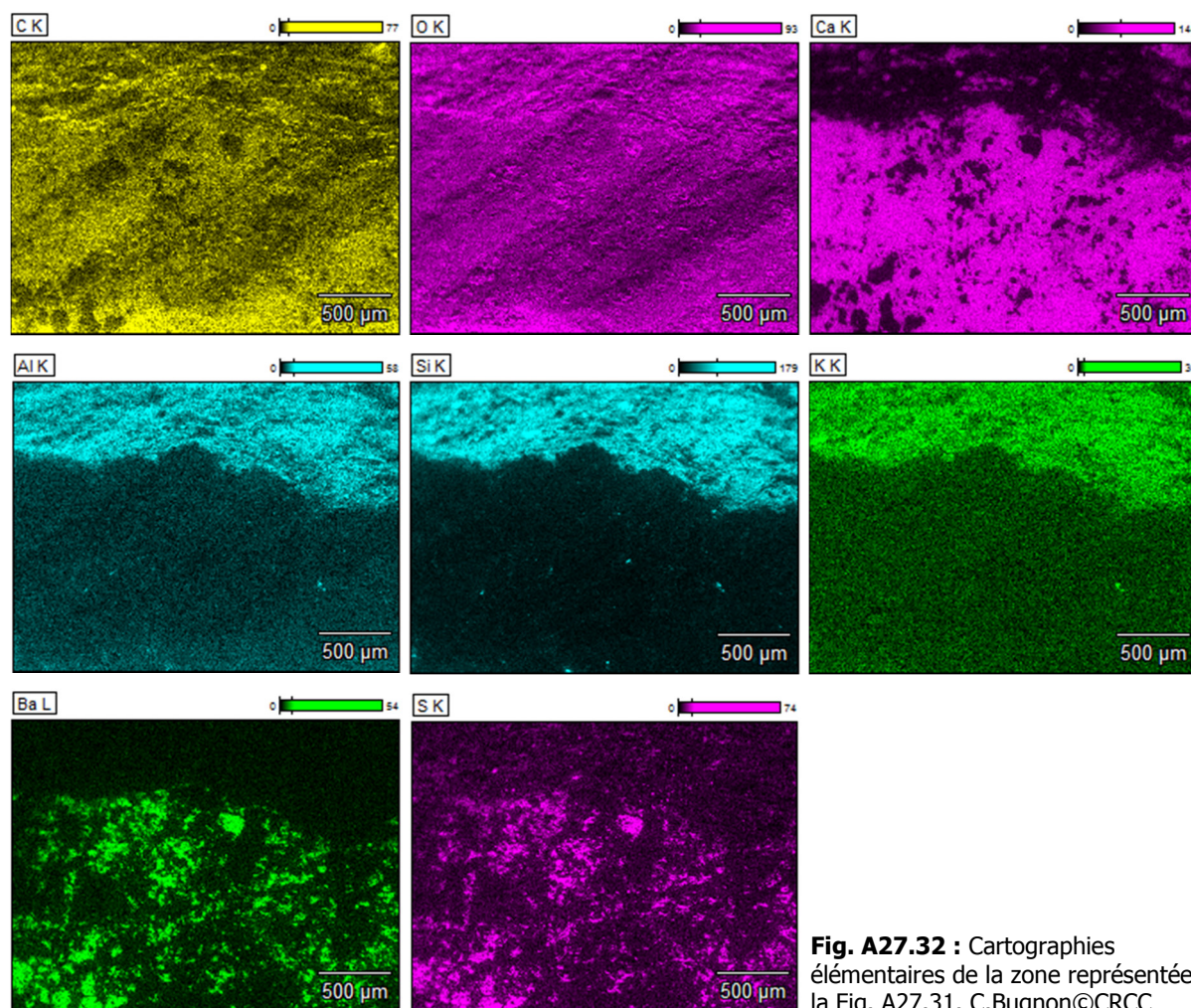



Fig. A27.32 : Cartographies élémentaires de la zone représentée à la Fig. A27.31. C.Bugnon©CRCC





Annexe 28 : Acétate d'éthyle – Fiche toxicologique

Institut national de recherche et de sécurité. « Acétate d'éthyle ». In : *INRS, Santé et Sécurité au travail* [En ligne]. 2011 [consulté le 18 juin 2015].

<http://www.inrs.fr/publications/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2018>



Édition 2011

FICHE TOXICOLOGIQUE	FT 18
<h3 style="text-align: center; color: #008080;">Acétate d'éthyle</h3> <p style="text-align: center; font-size: small;">Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, N. Nikolova-Pavageau, O. Schneider)</p> <div style="background-color: #2e8b57; color: white; text-align: center; padding: 5px; margin-top: 20px;">CARACTÉRISTIQUES</div> <p style="text-align: center; color: #008080; font-weight: bold;">UTILISATIONS [1 à 3]</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ L'acétate d'éthyle est un solvant utilisé dans de nombreuses applications, notamment : <ul style="list-style-type: none"> – solvant de la nitrocellulose, de peintures, vernis, encres d'imprimerie, adhésifs, matières plastiques, – constituant de diluants spéciaux, – solvant d'extraction dans l'industrie alimentaire, – solvant de process dans l'industrie pharmaceutique, – synthèse organique, – fabrication de poudre sans fumée, soie et cuirs artificiels, films photographiques, – industrie des arômes et parfums, – cosmétiques (dissolvant pour vernis à ongles)... 	<div style="text-align: center; margin-bottom: 20px;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ </div> <p>Numéro CAS 141-78-6</p> <p>Numéro CE 205-500-4</p> <p>Numéro Index 607-022-00-5</p>
Depuis le 1 ^{er} décembre 2010, l'étiquette doit être conforme au règlement (CE) n° 1272/2008 dit « règlement CLP ».	
<div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">   </div> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">ACÉTATE D'ÉTHYLE</p> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">DANGER</p> <p>H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables. H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux. H 336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges. EUH 066 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.</p> <p style="font-size: x-small;">Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement 1272/2008.</p> <p style="font-size: x-small;">205-500-4</p>	<div style="text-align: center; margin-bottom: 10px;">   </div> <p style="text-align: center; font-weight: bold;">ACÉTATE D'ÉTHYLE</p> <p style="text-align: center; font-size: x-small;">F - Facilement inflammable Xi - Irritant</p> <p>R 11 – Facilement inflammable. R 36 – Irritant pour les yeux. R 66 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau. R 67 – L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges. S 16 – Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles – Ne pas fumer. S 26 – En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. S 33 – Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.</p> <p style="font-size: x-small;">205-500-4 - Étiquetage CE.</p>
Selon le règlement CLP.	Selon la directive 67/548/CEE.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 6]

L'acétate d'éthyle est un liquide incolore, volatil, d'odeur fruitée perceptible à des concentrations de l'ordre de 3,9 ppm.

Il est soluble dans l'eau (83 g/L à 20 °C) ; son hydrosolubilité diminue lorsque la température augmente (64 g/L à 25 °C).

Il forme avec l'eau un mélange azéotropique qui bout à 70,4 °C et renferme 6,1 % p/p d'eau. Le mélange azéotropique acétate d'éthyle – eau (7,8 % en poids) – éthanol (9,0 % p) bout à 70,3 °C.

L'acétate d'éthyle est miscible à de nombreux solvants organiques (éthanol, acétone, oxyde de diéthyle, chloroforme...).

Ses principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Masses molaires	88,12
Point de fusion	- 83 °C
Point d'ébullition	77,1 °C
Densité (D ₄ ²⁰)	0,90
Densité de vapeur (air = 1)	3,04
Taux d'évaporation (acétate de butyle = 1)	6,1
Pression de vapeur	de 9,3 à 11,3 kPa à 20 °C
Point d'éclair en coupelle fermée	- 4 °C
Température d'auto-inflammation	426 - 460 °C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
limite inférieure	2 %
limite supérieure	11,5 %
Coefficient de partage octanol/eau ; log Pow	0,66 - 0,73

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 3,60 mg/m³.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [2, 3, 6]

Dans les conditions normales, l'acétate d'éthyle est un produit stable.

Toutefois, il s'hydrolyse assez facilement au contact de l'eau, y compris l'humidité de l'air, en formant de l'acide acétique et de l'éthanol. Cette réaction est plus rapide en présence de catalyseurs, en particulier les acides et les bases.

L'acétate d'éthyle réagit vigoureusement avec les oxydants puissants, et la réaction peut être violente avec risque d'incendie et d'explosion. Il se décompose (hydrolyse) avec les acides forts et les bases fortes : la réaction est exothermique et peut être vive.

Il n'est pas corrosif pour les métaux usuels : fer, aluminium, acier, cuivre, nickel et leurs alliages. Toutefois, l'acide acétique libéré en cas d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle peut provoquer la corrosion de certains métaux, notamment du cuivre.

L'acétate d'éthyle dégrade certains caoutchoucs et matières plastiques.

VALEURS LIMITES**D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE**

Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour ; 40 h/semaine) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour l'acétate d'éthyle.

PAYS	Moyenne pondérée sur 8 heures	
	ppm	mg/m ³
France (circulaire 1983)	400	1 400
États-Unis (ACGIH)	400	1 440
Allemagne (Valeur MAK)	400	1 500

MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

Prélèvement par pompage de l'atmosphère au travers d'un tube rempli de charbon actif ou prélèvement passif par diffusion sur un badge rempli de charbon actif. Désorption par un solvant ou un mélange de solvants (sulfure de carbone ou dichlorométhane/sulfure de carbone/méthanol). Dosage par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme [25 à 29].

L'utilisation d'un appareil à réponse instantanée équipé d'un tube réactif colorimétrique (Gastec Ethyl acetate n° 141L, MSA Acétate d'éthyle-200 ou Draeger Acétate d'éthyle 200/a) est possible en première approche, mais les tubes peuvent manquer de sélectivité, de sensibilité ou de précision pour la comparaison aux valeurs limites d'exposition professionnelle.

INCENDIE – EXPLOSION [2, 4, 6]

L'acétate d'éthyle est un liquide très inflammable (point d'éclair en coupelle fermée = - 4 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 2 à 11,5 % en volume.

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres chimiques et les mousses spéciales pour liquides polaires. En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés ou ayant été exposés au feu.

Les intervenants qualifiés seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection.

PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE**TOXICOCINÉTIQUE - MÉTABOLISME [7 À 11]**

L'acétate d'éthyle est bien absorbé par inhalation et ingestion, rapidement hydrolysé et excrété dans l'air expiré et l'urine.

Chez l'animal**Absorption**

L'acétate d'éthyle, après inhalation, se dépose dans le tractus respiratoire supérieur (10 à 35 % chez le rat, 36 à 72 % chez le hamster). Du fait de sa bonne solubilité dans le plasma, il traverse facilement la barrière alvéolo-capillaire. Son absorption par voie pulmonaire est donc rapide et importante. Une inhibition des carboxylases diminue le dépôt chez les deux espèces [7]. La substance est également bien absorbée par voie digestive et probablement par voie cutanée (taux d'absorption calculé *in vitro*: 1,14 mg/cm²/h).

Distribution

L'acétate d'éthyle est largement distribué dans l'organisme par la circulation sanguine. Il a été détecté dans le cerveau de rat après inhalation d'une concentration de 5 % pendant quinze minutes.

Métabolisme

Les taux sanguins d'acétate d'éthyle diminuent rapidement (20 % en 8 heures) [9].

Il est rapidement hydrolysé, soit spontanément, soit par l'action d'estérases non spécifiques dans la cavité nasale, le plasma et le foie, en éthanol et en acide acétique. Ces deux produits se transforment principalement en acétyl-coenzyme A, qui est normalement oxydé dans le cycle tricarboxylique et accessoirement dégradé par la voie de cétogenèse qui conduit à la formation d'acide acétylacétique, d'acide p-hydroxybutyrique et d'acétone. Le taux d'acétate d'éthyle transformé dans le tractus respiratoire supérieur est plus important chez le hamster (63-90 % de la dose déposée) que chez le rat (40-65 %) [7]. À concentrations élevées, le taux d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle semble dépasser les capacités de l'organisme à oxyder l'éthanol, entraînant l'accumulation de celui-ci dans le système vasculaire [8].

Élimination

L'élimination de l'acétate d'éthyle est rénale et pulmonaire.

Il est excrété pour une très faible part (< 0,2 %) sous forme inchangée par voie respiratoire avec une demi-vie d'élimination de 9 minutes. Le reste est éliminé sous forme métabolisée dans les urines [9].

Chez l'homme

Le métabolisme de l'acétate d'éthyle est identique à celui de l'animal. Le taux de rétention pulmonaire est de 50 à 60 % après l'inhalation de concentrations variant de 94 à 137 ppm chez des volontaires. L'exposition se traduit par une augmentation de la concentration de l'ester, d'éthanol et éventuellement d'acétone dans le sang. Des études ont été menées chez des volontaires exposés en chambre d'inhalation à des concentrations comprises entre 217 et 770 ppm, pendant des durées variables de 0,7 à 5 heures. La concentration d'acétate d'éthyle dans l'air alvéolaire pendant et après l'expérimentation est directement proportionnelle à la durée de l'exposition, alors qu'elle n'est pas influencée par le niveau de celle-ci [11]. En raison de la transformation rapide de l'acétate d'éthyle dans l'organisme, la concentration d'éthanol dans l'air alvéolaire augmente fortement durant l'expérimentation et proportionnellement à la concentration de l'exposition. D'autre part, le niveau d'acétone dans l'air alvéolaire n'est pas influencé de façon significative par l'absorption d'acétate d'éthyle. Après arrêt de l'exposition, les concentrations alvéolaires en acétate d'éthyle et en éthanol diminuent rapidement ; la courbe d'élimination pulmonaire n'est en rapport qu'avec les derniers instants de l'exposition et varie d'un individu à l'autre : elle ne représente donc pas une bonne estimation de l'importance d'une longue exposition.

D'autres auteurs ont montré qu'une exposition de 400 ppm (1 400 mg/m³) d'acétate d'éthyle engendrait en fin de période de travail une concentration alvéolaire de solvant de 168 mg/m³.

La rétention respiratoire de l'acétate d'éthyle est plus élevée que celle d'autres solvants tels que le toluène, le trichloréthylène, le benzène, l'acétone, l'éthanol et l'hexane ; l'élimination pulmonaire est pratiquement négligeable comparée à celle de ces autres solvants [11].

Surveillance biologique de l'exposition [9]

Les dosages de l'acétate d'éthyle sanguin immédiatement en fin de poste et urinaire en fin de poste et fin de semaine de travail ont été utilisés pour la surveillance biologique de l'exposition, mais il n'existe que peu de données dans la littérature sur la pertinence de ces paramètres.

Il n'existe pas de valeurs guides pour ces indicateurs.

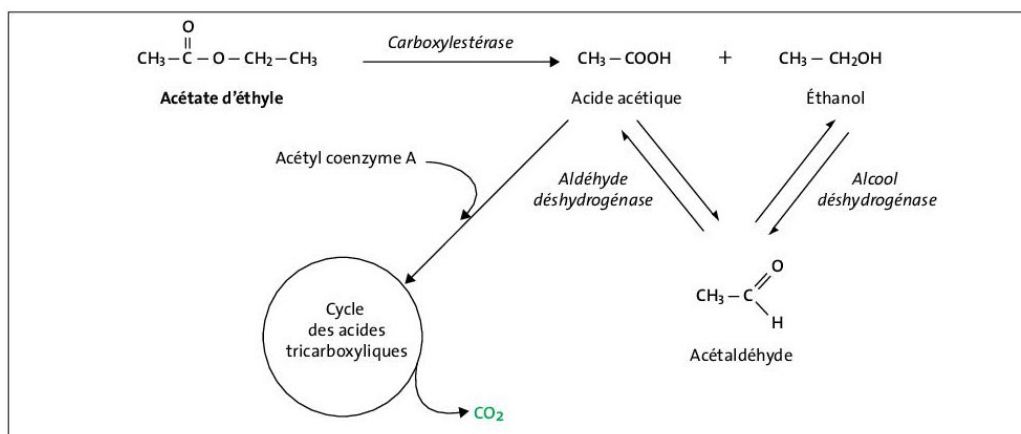


Fig. 1 Métabolisme de l'acétate d'éthyle

TOXICITÉ EXPÉRIMENTALE

Toxicité aiguë [4, 5, 13]

L'acétate d'éthyle est faiblement toxique pour l'animal ; il est irritant pour le tractus respiratoire supérieur et les yeux mais n'est pas sensibilisant.

Voie	Espèce	CL50/DL50
Inhalatoire	Rat	14 640 ppm (durée non connue) Exposition de 6 heures : CL0 = 8 000 ppm CL100 = 16 000 ppm
	Souris	44 000 mg/m ³ (12 225 ppm) pendant 3 heures
Orale	Rat	5 620 à 10 200 mg/kg
	Souris	4 100 à 4 400 mg/kg
	Cobaye	5 500 mg/kg
	Lapin	4 935-7 650 mg/kg
Cutanée	Lapin	> 18 000 mg/kg

Tableau I. Toxicité de l'acétate d'éthyle

La toxicité aiguë de l'acétate d'éthyle est faible quelle que soit la voie d'exposition.

Chez la souris et le cobaye, exposés par voie orale à forte dose, on observe un effet déprimeur du système nerveux central se traduisant par une somnolence, des troubles moteurs et un coma.

Après exposition par inhalation, l'importance des effets observés et leur évolution sont fonction des concentrations auxquelles les animaux sont exposés :

- l'inhalation de vapeurs saturées est létale au-delà de 15 minutes ;
- à fortes concentrations, à partir de 12 000 ppm pendant 5 heures chez le chat et de 5 000 ppm pendant 4 heures chez la souris, l'acétate d'éthyle exerce une toxicité neurologique centrale, marquée par des troubles de coordination, une somnolence, puis un coma. Aux doses les plus élevées, les animaux morts présentent un œdème pulmonaire hémorragique avec hyperhémie du tractus respiratoire. Une anémie et une atteinte hépatique sont également observées chez le chat exposé à 43 000 ppm, pendant 14 à 16 minutes ;
- aux concentrations plus faibles, on observe une irritation des muqueuses. Une irritation oculaire et nasale avec dyspnée apparaît chez la souris après une exposition de 17 heures à une concentration atmosphérique de 2 000 ppm ; une atteinte de la cornée est constatée pour des concentrations plus élevées (5 000 ppm, pendant 3 à 4 heures et 10 000 ppm, pendant 45 minutes). Chez la souris, au-delà de 2000 ppm, on observe des modifications neuro-comportementales (modification de posture, augmentation des mouvements toniques, retard des réflexes posturaux, réactivité sensori-motrice augmentée), réversibles dès l'arrêt de l'exposition [12].

La toxicité de l'acétate d'éthyle diminue s'il est mélangé à du toluène, et la toxicité du mélange est moindre que celle de chacun des deux composants pris isolément. La DL 50 de l'acétate d'éthyle est diminuée s'il est mélangé à de l'oxyde de propylène, du propylène glycol ou du formol,

augmentée s'il est associé à de la morpholine, de l'éthylène glycol ou de l'éthanol.

Irritation - Sensibilisation

L'instillation oculaire de 2 gouttes d'acétate d'éthyle chez le lapin, suivie, 2 minutes plus tard, d'un rinçage à l'eau, entraîne immédiatement une rougeur et un discret œdème conjonctival ainsi qu'une atteinte microscopique de l'épithélium cornéen ; l'évolution spontanée vers la guérison est obtenue en 1 à 2 jours.

L'acétate d'éthyle n'est pas sensibilisant pour le cobaye dans le test de maximisation.

Toxicité subchronique, chronique [2, 4]

Une exposition prolongée à l'acétate d'éthyle induit un effet sédatif transitoire et une baisse de poids corporel et des organes.

L'exposition par inhalation (rat, 350-750-1 500 ppm, 6 h/j, 5 j/sem., pendant 94 jours) engendre aux deux plus fortes concentrations une baisse de la prise de poids et de nourriture et du taux de triglycérides ; aucune modification clinique, spermatique ou ophtalmologique n'est notée. Une diminution de la réponse au stimulus d'alerte est observée pendant l'exposition uniquement ; elle serait la conséquence de l'effet sédatif transitoire de l'acétate d'éthyle. À l'examen microscopique, on observe une dégénérescence de la muqueuse olfactive nasale de minimale à sévère selon la concentration. La NOEL est 350 ppm (1,2 mg/L). À de plus fortes concentrations (rat, 1 500-3 000-6 000 ppm, 6 h/j, 5 j/sem. pendant 2 semaines), l'animal présente hypoactivité, blépharospasme, perte du réflexe d'alerte, baisse de poids corporel, augmentation de poids des poumons (2 sexes, 6 000 ppm) et diminution de poids de la rate (mâles, ≥ 3 000 ppm) et des ovaires (femelles, 6000 ppm).

L'exposition répétée de cobayes (2 000 ppm, 4 h/j, 6 j/sem.) n'entraîne pas de symptomatologie après 65 expositions. Des expositions par voie orale (rat, gavage, 0-300-900-3 600 mg/kg/j pendant 90 jours) provoquent une diminution de prise de nourriture, du poids corporel et du poids des organes chez les mâles ; l'effet n'est pas significatif chez les femelles. La NOEL est de 900 mg/kg/j.

Effets génotoxiques [2]

L'acétate d'éthyle n'est pas mutagène pour les bactéries ; c'est un clastogène douteux in vitro et négatif in vivo dans les conditions des tests pratiqués.

L'acétate d'éthyle n'est pas mutagène dans le test d'Ames sur 6 souches de *Salmonella typhimurium*, avec ou sans activation métabolique. Il induit des aberrations chromosomiques sur cultures de fibroblastes de hamsters chinois sans activation métabolique (résultats douteux à 24 heures, positifs à 48 heures), mais pas sur cellules ovariennes de hamster chinois avec et sans activateurs métaboliques ; en revanche, chez ces dernières, il augmente le taux des échanges entre chromatides sœurs.

Dans un essai sur une souche de *Saccharomyces cerevisiae*, l'acétate d'éthyle s'est révélé inducteur d'aneuploidie mitotique (malsegrégation chromosomique) mais n'a pas entraîné de recombinaison mitotique ou de mutation ponctuelle.

In vivo, le test du micronoyau est négatif chez la souris (100-200-400-800 mg/kg, intrapéritonéal (i.p)) et le hamster (473 mg/kg, i.p ou 2 500 mg/kg, gavage).

Effet cancérogène [2]

L'acétate d'éthyle n'induit pas de développement tumoral dans les conditions des tests pratiqués.

L'administration intrapéritonéale d'acétate d'éthyle chez des souris (74 injections réparties sur 8 semaines, avec une dose totale de 3 600 et 18 000 mg/kg) n'entraîne pas d'excès de tumeurs pulmonaires après 24 semaines d'observation.

Des rats, exposés par inhalation (350-750-1 500 ppm, 6 h/j, 5 j/sem, 94 jours), ne présentent pas de lésion macroscopique ou microscopique ; seule une dégénérescence de la muqueuse olfactive nasale a été rapportée.

Effets sur la reproduction [2, 14]

L'exposition à l'acétate d'éthyle modifie le poids des testicules, les effets sur le sperme varient selon les auteurs.

Une exposition par inhalation de rats à une concentration de 17,6 % (2 fois/jour, 4 à 6 minutes pendant 7 jours) entraîne une baisse significative du poids du corps et des testicules. Les auteurs ont également observé au niveau de la prostate une baisse d'activité de la phosphatase acide, ainsi qu'un taux plus bas de testostérone plasmatique, par comparaison aux valeurs du groupe témoin. L'acétate d'éthyle a également entraîné une diminution du taux de spermatozoïdes de l'épididyme. En revanche, l'exposition de rats mâles à 350-750-1 500 ppm, 6 h/j, 5 j/semaine, pendant 94 jours, n'induit aucune modification des paramètres spermatiques (nombre et concentration des spermatozoïdes dans les testicules, nombre de spermatozoïdes dans l'épididyme, mobilité ou morphologie spermatique).

TOXICITÉ SUR L'HOMME

À faibles concentrations, la toxicité de l'acétate d'éthyle semble peu importante comparativement à celle de beaucoup de solvants industriels. Les effets irritants pour les muqueuses sont les plus communs. À fortes doses et particulièrement à température ambiante élevée, apparaissent des effets déprimeurs du système nerveux central.

Peu de données sont disponibles sur la toxicité humaine de l'acétate d'éthyle utilisé isolément, son usage étant le plus souvent associé à celui d'autres produits chimiques.

Toxicité aiguë [10, 15 à 18]

À la concentration de 400 ppm, l'acétate d'éthyle a des effets irritants pour les muqueuses nasale, pharyngo-laryngée et oculaire. Il est moins irritant que les acétates de propyle et de butyle, mais plus irritant que l'alcool éthylique.

Une étude expérimentale chez 24 volontaires sains s'est intéressée aux effets d'une exposition à l'acétate d'éthyle à une concentration moyenne de 400 ppm pendant 4 heures (exposition continue stable ou pics d'exposition à 800 ppm) par rapport à une exposition à 2 ppm (témoin olfactif). L'intensité des symptômes sensoriels subjectifs augmentait de manière dose dépendante, sans différence significative entre l'exposition continue à 400 ppm et les pics d'exposition, sauf en ce qui concerne l'intensité de l'odeur perçue, plus importante en cas d'exposition continue. Les signes d'irritation (évalués sur la fréquence de clignements oculaires objectivée par électromyographie de l'orbiculaire des paupières et la mesure de la résistance nasale par rhinomanométrie antérieure active) ainsi que

les tests neurocomportementaux n'étaient pas significativement différents.

Une atteinte collective a été rapportée en France dans un atelier de montage et de finition d'une fabrique de chaussures. Vingt-trois ouvriers sur 24 présentaient des lésions oculaires se manifestant soit par de simples irritations conjonctivales, soit dans la plupart des cas par une inflammation nettement caractérisée avec rougeur, larmoiement et œdème palpébral, réalisant une conjonctivite aiguë. Quelques-uns des sujets présentaient également de légères ulcérations de la cornée. Il n'a pas été noté de symptômes cutanés ou respiratoires associés et l'évolution a été favorable en quelques jours. L'enquête a pu éliminer différentes causes possibles et mettre en évidence la responsabilité d'un mélange contenant deux tiers d'acétate d'éthyle et un tiers d'acétate de n-butyle utilisé sur un poste de lustrage situé sous une buse de chauffage à air pulsé.

Les projections oculaires d'acétate d'éthyle peuvent entraîner une conjonctivite et parfois une kératite.

Le contact cutané prolongé avec l'acétate d'éthyle peut être responsable d'une dermatose irritative avec dessiccation de la peau. L'application cutanée d'une solution à 10 % sous pansement occlusif, pendant 48 heures, chez 25 sujets volontaires, n'a pas donné lieu à des réactions irritatives.

Lorsqu'ils sont inhalés à de très fortes concentrations, les esters aliphatiques simples sont déprimeurs du système nerveux central, provoquant céphalées, vertiges, asthénie, sensation d'ébriété et troubles de conscience. Le pouvoir narcotique de l'acétate d'éthyle est moindre que celui des acétates de butyle et de pentyle et des éthers, mais il est supérieur à celui de l'éthanol, de l'acétone ou d'alcane comme le pentane.

Un cas de décès secondaire à l'effet narcotique du solvant ou à une anoxie a été rapporté en 1931 suite à l'inhalation de vapeurs d'une laque contenant 80 % d'acétate d'éthyle dans un espace confiné (intérieur d'un container). L'autopsie a révélé une hyperhémie des voies aériennes supérieures, des hémorragies pétéchiales de la plèvre et de l'épicarde, une hyperhémie de la rate et des reins et une gastrite hémorragique. Une odeur marquée d'acétate d'éthyle a été retrouvée au niveau de l'ensemble des organes examinés.

Toxicité chronique [10, 15, 19, 20]

Les esters aliphatiques saturés ne semblent pas exercer de toxicité cumulative systémique.

Cependant, il existe peu de données épidémiologiques sur la toxicité chronique de l'acétate d'éthyle.

Une irritation des yeux avec une hyperhémie de la conjonctive bulbaire sans anomalies cornéennes a été rapportée chez des ouvriers exposés de façon chronique à l'acétate d'éthyle à la concentration de 15 à 50 mg/L d'air associé à de l'acétate d'amyle.

Une dermite d'irritation (avec desquamation, rougeur et prurit) peut survenir après contact répété ou prolongé avec ce solvant. Des tests de sensibilisation effectués sur 25 sujets volontaires avec de l'acétate d'éthyle à 10 % dans la vaseline se sont révélés négatifs.

L'acétate d'éthyle participe probablement à la survenue du psychosyndrome organique dû aux solvants : irritabilité, troubles de la concentration, troubles du sommeil, troubles de la mémoire et baisse de l'efficacité intellectuelle.

Effets génotoxiques [21 à 24]

Une étude comparant un groupe de 17 travailleurs dans 7 entreprises différentes de l'industrie de la peinture exposés à divers solvants organiques dont l'acétate d'éthyle (14 salariés exposés à une concentration de 1 à 129 mg/m³, avec une valeur moyenne de 20 mg/m³) à un groupe témoin n'a pas mis en évidence d'augmentation de la fréquence des échanges de chromatides sœurs dans les lymphocytes circulants.

Une évaluation des dommages à l'ADN par le test des comètes dans les lymphocytes périphériques n'a pas révélé de différence significative entre un groupe de 34 employées de 2 usines de fabrication de chaussures exposées à divers solvants organiques incluant l'acétate d'éthyle pour 18 d'entre elles (concentration de 400 ± 173,2 mg/m³ sur 8 heures dans le sous-groupe des salariées les plus exposées) et un groupe de témoins.

Une étude complémentaire réalisée chez un groupe élargi de 52 salariées des 2 mêmes usines a retrouvé une augmentation de la fréquence des micronoyaux, mais pas de celle des échanges de chromatides sœurs dans les lymphocytes circulants chez les exposés. On peut noter que la fréquence des micronoyaux chez les salariées de l'usine n'utilisant pas de l'acétate d'éthyle était moins importante, mais malgré tout significativement supérieure à celle chez les témoins. Les auteurs attribuaient les résultats à l'exposition au benzène contenu dans l'essence et au diisocyanate de diphenylméthane.

La fréquence des micronoyaux dans les cellules exfoliées de la muqueuse buccale était également plus élevée dans un groupe de 34 ouvriers de l'industrie de la chaussure exposés à des solvants organiques, dont l'acétate d'éthyle [concentration moyenne de 8,5 mg/m³ (0-261,9) sur 8 heures] et le toluène, par rapport au groupe témoin. Cependant, seule la concentration atmosphérique de toluène était corrélée à la fréquence des micronoyaux.

RÈGLEMENTATION

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : 3^e trimestre 2011.

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la Sécurité sociale. Les rubriques « Protection de la population » et « Protection de l'environnement » ne sont que très partiellement renseignées.

HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL**1. Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)**

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-58 du Code du travail.
- Circulaire DRT n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêts des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987)

et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 4227-1 à R. 4227-41 du Code du travail.
- Articles R. 4227-42 à R. 4227-54 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (JO du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 21 mars 1983 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

5. Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la Sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

6. Maladies professionnelles

- Article L. 461-4 du Code de la Sécurité sociale : déclaration obligatoire d'emploi à la Caisse primaire d'assurance-maladie et à l'inspection du travail ; tableau n° 84.

7. Classification et étiquetage

L'étiquette doit être conforme au règlement CLP à compter du 1^{er} décembre 2010 pour les substances et du 1^{er} juin 2015 pour les mélanges.

a) substance acétate d'éthyle

Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le nouveau système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. La classification et l'étiquetage de l'acétate d'éthyle, harmonisés selon les deux systèmes (règlement et directive 67/548/CEE), figurent dans l'annexe VI du règlement CLP. La classification est :

– selon le règlement (CE) n° 1272/2008

Liquides inflammables, catégorie 2 ; H 225
Lésions oculaires graves/irritation des yeux catégorie 2 ; H 319
Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3, effets narcotiques ; H 336
EUH 066.

– selon la directive 67/548/CEE

Facilement inflammable ; R 11
Irritant ; R 36
R 66-R 67.

Se reporter aux étiquettes au début de la fiche toxicologique.

b) mélanges (préparations) contenant de l'acétate d'éthyle

- Arrêté du 9 novembre 2004 modifié (JO du 18 novembre 2004) transposant la directive 1999/45/CE

ou

- Règlement (CE) n° 1272/2008.

8. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

PROTECTION DE LA POPULATION

- Article L. 5132-2, articles R. 5132-43 à R. 5132-73, articles R. 1342-1 à 1342-12 du Code de la santé publique :
 - étiquetage (cf. 7).

PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1431 à 1434 : liquides inflammables.

TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN : Acétate d'éthyle
- N° ONU : 1173
- Classe : 3
- Groupe d'emballage : II

RECOMMANDATIONS

I - AU POINT DE VUE TECHNIQUE

Stockage

■ Stocker l'acétate d'éthyle à l'air libre ou dans des locaux spéciaux, frais, bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition ou de chaleur (rayons solaires, flammes, étincelles...) et à l'écart des produits oxydants, des bases et acides forts. Le sol de ces locaux sera incombustible, imperméable et formera une cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, le liquide ne puisse se répandre au-dehors.

- Mettre le matériel électrique en conformité avec la réglementation en vigueur.
- Interdire de fumer.
- Prendre toute disposition pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
- Maintenir les récipients soigneusement fermés et étiquetés correctement. Reproduire l'étiquette en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux ateliers où est manipulé l'acétate d'éthyle. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par la substance, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- N'entreposer dans les locaux de travail que des quantités relativement faibles, ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Ne pas fumer, boire ou manger sur les lieux de travail.
- Éviter l'inhalation de vapeurs. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête.

■ Prévoir une aspiration des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire pour certaines opérations exceptionnelles de courte durée ; leur choix dépend des conditions de travail. Si un appareil filtrant peut être utilisé, il doit être muni d'un filtre de type A. Pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire isolant autonome est nécessaire.

■ Contrôler régulièrement la teneur de l'atmosphère en acétate d'éthyle.

■ Éviter le contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des vêtements de protection, des gants (par exemple polyalcool vinylique, Barrier®, 4H® ou, pour de courtes périodes, le caoutchouc butyle (résistance de 1 à 4 heures) ; les matières telles que le caoutchouc naturel, le caoutchouc nitrile, le polychloroprène, le PVC, le polyéthylène ou le Viton® ne sont pas recommandées [30]) et des lunettes de sécurité. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après usage.

■ Ne pas procéder à des travaux sur et dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'acétate d'éthyle sans prendre les précautions d'usage [31].

■ Éviter les rejets d'acétate d'éthyle dans l'environnement. Ne pas rejeter les résidus de solvant à l'égout.

■ En cas de fuite ou de déversement accidentel, récupérer le produit en l'épongeant avec un matériau absorbant inerte, puis laver à grande eau la surface ayant été souillée. Si le déversement est important, évacuer le personnel en ne faisant intervenir que des opérateurs entraînés munis d'un équipement de protection approprié.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet et correctement étiquetés. L'acétate d'éthyle peut être régénéré ou détruit par incinération. Dans tous les cas, traiter les déchets dans les conditions autorisées par la réglementation (traitement dans l'entreprise ou dans un centre spécialisé).

II - AU POINT DE VUE MÉDICAL

■ À l'embauchage, rechercher particulièrement des atteintes chroniques cutanées, ORL ou respiratoires ainsi que des lésions kérato-conjonctivales chroniques. L'examen clinique peut être complété par une radiographie pulmonaire et des épreuves fonctionnelles respiratoires qui serviront d'examens de référence.

■ La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires seront déterminées par le médecin du travail en fonction de l'importance de l'exposition. On recherchera plus particulièrement des signes d'irritation cutanée, oculaire, des voies aériennes supérieures et broncho-pulmonaires ainsi que des symptômes évocateurs d'éventuels effets narcotiques aigus ou d'un syndrome psycho-organique aux solvants. Les examens complémentaires d'embauchage pourront également être répétés à intervalles réguliers.

■ Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional.

■ En cas de projection cutanée, retirer immédiatement les vêtements souillés et laver la peau à grande eau pendant 15 minutes. Ne réutiliser les vêtements qu'après les avoir décontaminés. Si des lésions cutanées apparaissent ou si la contamination est étendue ou prolongée, consulter un

médecin. En cas de projection oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau tiède pendant 15 minutes. La survenue ou la persistance d'une rougeur, d'une douleur ou de troubles visuels après ce lavage impose un examen par un ophtalmologiste.

■ En cas d'inhalation de vapeurs ou d'aérosols, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Mettre en œuvre,

s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Dans tous les cas, faire transférer la victime à l'hôpital en ambulance médicalisée pour bilan clinique et radiologique, surveillance et traitement symptomatique, si nécessaire.

■ En cas d'ingestion, faire rincer la bouche avec de l'eau ; ne pas tenter de provoquer des vomissements. Faire transférer en milieu hospitalier.

BIBLIOGRAPHIE

1. The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 14th ed. Whitehouse Station : Merck and Co ; 2006.
2. Ethyl acetate. OECD SIDS Initial assessment report. UNEP, May 2002, Update May 2008. (www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDsids/sidspub.html)
3. Esters, organic. In : Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology. 5th ed. Vol. 10. New York : Wiley-Interscience ; 2005 : 497-526.
4. Ethyl acetate. IUCLID Dataset. European Commission - European Chemicals Bureau, 2000 (ecb.jrc.it/esis/).
5. Ethyl acetate. 2001. In : Documentation of the threshold limit values and biological exposures indices. Cincinnati : ACGIH ; 2007 : CD-ROM.
6. Ethyl acetate. Update 2009. In : CHEMINFO. Hamilton : CCOHS, 2011 (www.ccohs.ca).
7. Morris JB - First-pass metabolism of inspired ethyl acetate in the upper respiratory tracts of the F344 rat and Syrian hamster. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1990 ; 102 (2) : 331-345.
8. Gallaher EJ et Loomis TA - Metabolism of ethyl acetate in the rat : Hydrolysis to ethyl alcohol in vitro and in vivo. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1975 ; 34 (2) : 309-313.
9. Acétate d'éthyle. In : BIOTOX. Guide biotoxicologique pour les médecins du travail. Inventaire des dosages biologiques disponibles pour la surveillance des sujets exposés à des produits chimiques. INRS, 2010 (www.inrs.fr/biotox).
10. Ethyl Acetate. In : HSDB. NLM, 2005 (toxnet.nlm.nih.gov/).
11. Bisesi M - Esters of Mono- and Alkenyl Carboxylic Acids and Mono- and Polyalcohols. In : Bingham E, Cohns B, Powell CH (Eds) - Patty's toxicology. 5th ed. Vol. 6. New York : John Wiley and Sons ; 2001 : 543-633.
12. Bowen SE et Balster RL - A Comparison of the Acute Behavioral Effects of Inhaled Amyl, Ethyl, and Butyl Acetate in Mice. *Fundamental and Applied Toxicology*. 1997 ; 35 : 189-196.
13. Ethyl acetate. In : GESTIS-databank on hazardous substances. BGIA, 2004 (www.hvbg.de/e/bia/gestis/stoffdb/index.html).
14. Acétate d'éthyle. In : DEMETER. Documents pour l'évaluation médicale des produits toxiques vis-à-vis de la reproduction, DEM 051, INRS 2006 (www.inrs.fr/demeter).
15. Conso F - Esters. In : Bismuth C et al. - Toxicologie Clinique. 5^e édition. Paris : Flammarion Médecine-Sciences ; 2000 : 887-896 : 1092 p.
16. Kleinbeck S, Juran SA, Kiesswetter E, Schäper M et al. - Evaluation of ethyl acetate on three dimensions : Investigation of behavioral, physiological and psychological indicators of adverse chemosensory effects. *Toxicology Letters*. 2008 ; 182 : 102-109.
17. Bourasset A, Galland G - Intoxication collective par les esters organiques. *Arch Mal Prof*. 1966 ; 27 (1) : 242-245.
18. Von Oettingen WF - The aliphatic acids and their esters: toxicity and potential dangers. The saturated monobasic aliphatic acids and their esters. A.M.A. *Archives of Industrial Health*. 1960 ; 21 (1) : 28-65.
19. Opdyke DJ - Ethyl acetate. Monographs on fragrance raw materials. *Fd Cosmet Toxicol*. 1974 ; 12 : 711-712.
20. Grant WM, Schuman JS - Toxicology of the eye. 3rd ed. Springfield (ILL), Charles C Thomas ; 1986 : 1083p.
21. Haglund U, Lundberg I, Zech I - Chromosome aberrations and sister chromatid exchange in Swedish paint industry workers. *Scand J Work Environ Health*. 1980.
22. Pitarque M, Vaglenov A, Nosko M, Hirvonen A et al. - Evaluation of DNA damage by the Comet assay in shoe workers exposed to toluene and other organic solvents. *Mutation Research*. 1999 ; 441 : 115-127.
23. Pitarque M, Vaglenov A, Nosko M, Pavlova S et al. - Sister chromatid exchanges and micronuclei in peripheral lymphocytes of shoe factory workers exposed to solvents. *Environ Health Perspect*. 2002 ; 110 (4) : 399-404.
24. González-Yebra AL, Kornhauser C, Barbosa-Sabanero C, Pérez-Luque EL et al. - Exposure to organic solvents and cytogenetic damage in exfoliated cells of the buccal mucosa from shoe workers. *Int Arch Occup Environ Health*. 2009 ; 82 : 373-380.
25. Esters. Fiche 021. In : Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2004 (www.inrs.fr/metropol/).
26. Prélèvement passif Badge Gabie. Fiche C. In : Métropol. Métrologie des polluants. INRS, 2007 (www.inrs.fr/metropol/).
27. Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse de vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Norme NF X 43-267. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; 2004 : 49 p.
28. Ethyl acetate. Method 1457. In : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th Edition. NIOSH, 1994 (www.cdc.gov/niosh/nmam).
29. Ethylacetat. BIA 7365 (2002) BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Erich Schmidt Verlag.
30. Forsberg K, Mansdorf SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. Hoboken : John Wiley and Sons ; 2007 : 203 p.
31. Cuves et réservoirs - Recommandations CNAMTS R 435 ; 2008.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr