

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2009

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- * Lettre du demandeur 2009/A(Ch)/f/1-7
- * Document D1 2009/A(Ch)/f/8-9
- * Document D2 2009/A(Ch)/f/10-11

LETTRE DU DEMANDEUR

Ruftiler AB
12 Verdigrisgatan
Uppsala, Suède

À M. P. Agent
132 Strandsgatan
Stockholm, Suède

Monsieur,

Je suis directeur technique de Ruftiler AB, petite entreprise spécialisée dans les matériaux de toiture de qualité. L'administration de la cathédrale de Gamla nous a récemment contacté, nous invitant à faire une offre pour le remplacement d'un certain nombre de panneaux en cuivre formant la toiture de la cathédrale. Les panneaux de toiture actuels datent de plus d'un siècle et un certain nombre d'entre eux ont récemment été endommagés lors d'un orage.

Exposées aux intempéries en milieu urbain, les surfaces en cuivre subissent une altération chimique lente et se recouvrent d'une couche verte, la patine, qui met en général au moins 10 ans à se développer complètement. La patine verte ne se développe pas seulement sur des surfaces en cuivre mais également à la surface du laiton et du bronze (le laiton et le bronze sont des alliages de cuivre).

Le toit vert de la cathédrale de Gamla est une caractéristique distinctive de ce monument historique. L'administration de la cathédrale n'est pas disposée à attendre qu'une patine se développe de façon naturelle. Elle a insisté pour que les nouveaux panneaux aient une patine artificielle qui présente la même coloration verte que les anciens panneaux. Nous avons examiné le procédé classique publié (voir document D1) pour la formation de patines artificielles et ne l'avons pas trouvé satisfaisant. Nous avons amélioré le procédé connu et nous avons l'intention de commercialiser le nouveau procédé que nous avons développé. Nous souhaitons obtenir un brevet européen pour cette invention. Nous vous prions de déposer rapidement une demande de brevet étant donné que nous devons présenter le nouveau procédé dans l'offre que nous soumettrons mardi prochain à l'administration de la cathédrale de Gamla.

Le procédé comprend le nettoyage du panneau de cuivre, sa mise en contact avec une solution de patinage et le vieillissement de la surface traitée sous des conditions contrôlées. La solution que nous avons l'intention d'utiliser commercialement est une solution aqueuse contenant 100 g/l d'ions sulfate, 20 g/l d'ions chlorure, 5 g/l d'ions cuivre, 5 g/l d'ions zinc, de l'ammoniaque en quantité suffisante pour amener le pH entre 8 et 10, de l'eau et 1 g/l d'un agent mouillant.

Pendant le développement du nouveau procédé, nous nous sommes tout d'abord préoccupés de la constitution de la patine naturelle. Une équipe de chercheurs de l'université de Stockholm a récemment publié un article (document D2) détaillant leurs recherches sur la patine effectuées sur un échantillon prélevé sur un panneau de la toiture de la cathédrale de Gamla. Cet article montre que la patine naturelle est un mélange de sulfate de cuivre basique et de chlorure de cuivre basique. Etant donné que notre but était de recréer une patine aussi proche que possible de la patine naturelle, il était évident que nous aurions besoin d'une solution renfermant des ions sulfate et chlorure. La solution doit également pouvoir dissoudre les ions cuivre de la surface métallique pour qu'ils puissent réagir avec les ions sulfate et chlorure. Il importe toutefois que la solution n'attaque pas trop agressivement le métal. Ces conditions sont remplies avec une solution acide ayant un pH de 3 - 6, ou avec une solution basique ayant un pH de 8 - 10.

Le procédé comprend un premier nettoyage de la surface métallique pour faire en sorte qu'elle soit débarrassée des graisses et des saletés avant sa mise en contact avec la solution de patinage. Autrement, la patine formée aura tendance à s'écailler localement à partir de la surface. Le nettoyage est effectué de préférence par aspersion de la surface à l'aide d'un liquide de nettoyage commercial à base de phosphate.

La surface doit ensuite être soigneusement rincée avec de l'eau pour enlever toutes traces de produit nettoyant.

La surface nettoyée et rincée est ensuite traitée avec la solution de patinage. Cette étape est effectuée, de préférence, par aspersion de la surface métallique avec la solution. La solution a de préférence une température de 10 - 30°C.

Il est ensuite nécessaire de soumettre la surface métallique traitée à un vieillissement. Cela est typiquement réalisé par chauffage du métal pendant 8 - 24 heures dans une atmosphère à humidité relative élevée. Le procédé peut être répété jusqu'à trois fois si une couleur plus intense est désirée. Si le procédé est correctement exécuté, les surfaces de cuivre, de laiton ou de bronze peuvent être dotées d'une patine dont la couleur correspond à celle de la patine naturelle, et qui adhère bien à la surface métallique. Ces propriétés sont essentielles au succès commercial du procédé. L'adhérence de la patine obtenue par notre nouveau procédé est tellement bonne que nous pouvons former la patine sur les panneaux de toiture avant leur mise en place sur le toit.

La solution de patinage est une solution aqueuse devant contenir au moins 40 g/l d'ions sulfate et au moins 1 g/l d'ions chlorure. Des constituants facultatifs comprennent des ions cuivre pour accélérer le procédé ou des ions cuivre et zinc pour améliorer l'adhérence. Pour quiconque travaillant dans ce domaine, il est évident que la solution peut aussi contenir un agent mouillant pour améliorer le contact de la solution avec la surface du métal. Si la solution est acide, elle doit aussi contenir du trioxyde d'arsenic, ce qui garantit l'obtention de la couleur recherchée. Le pH de la solution est ajusté de préférence avec de l'ammoniaque pour les solutions basiques et avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique pour les solutions acides.

Les solutions de patinage comprennent de préférence des concentrations en ions sulfate de 60 - 120 g/l, en ions chlorure de 10 - 30 g/l, en ions cuivre de 2 - 10 g/l et en ions zinc de 2 - 10 g/l. Le trioxyde d'arsenic est utilisé à une concentration de 5 - 15 g/l. L'agent mouillant, dans la mesure où il est utilisé, est constitué par tout agent mouillant commercialement disponible. La concentration en agent mouillant est typiquement de 1 - 2 g/l.

Exemples :

Exemple 1

On prépare dix litres des solutions aqueuses de patinage suivantes:

Solution 1 :

Ions sulfate, 100 g/l

Ions chlorure, 20 g/l

Ions cuivre, 5 g/l

Ions zinc, 5 g/l

Greenwet (agent de mouillage disponible dans le commerce), 1 g/l

Le pH de la solution est ajusté à 9 au moyen d'ammoniaque.

Solution 2 :

Ions sulfate, 100 g/l

Ions chlorure, 15 g/l

Ions cuivre, 5 g/l

Ions zinc, 5 g/l

Trioxyde d'arsenic, 10 g/l

Le pH de la solution est ajusté à 5 au moyen d'acide sulfurique.

Solution 3 :

Ions sulfate, 100 g/l

Ions chlorure, 20 g/l

Ions cuivre, 5g/l

Greenwet (agent de mouillage disponible dans le commerce), 1 g/l

Le pH de la solution est ajusté à 9 au moyen d'ammoniaque.

Exemple 2

On prépare des échantillons de panneaux de toiture en cuivre de 10 cm² en les aspergeant avec une solution nettoyante à base de phosphate (Cuplimp), puis en les rinçant soigneusement à l'eau. Les panneaux sont ensuite aspergés avec la solution 1, la solution 2 ou la solution 3, puis soumis aux conditions de vieillissement indiquées dans le tableau. Les panneaux sont évalués du point de vue de leur couleur et notés sur une échelle de 1 - 5. Plus la note est élevée, meilleur est le résultat, une note d'au moins 4 étant essentielle.

L'adhérence de la patine a été évaluée par traitement d'un panneau de 10 cm², pliage du panneau à 90°, application d'une bande adhésive sur la surface, arrachement de la bande adhésive puis évaluation de la superficie de la surface qui est toujours couverte de patine. L'adhérence est notée de 1 - 10. Une adhérence d'au moins 7 est essentielle pour que le procédé soit valable.

Echantillon numéro	Solution	Durée de vieillissement, heures	Humidité relative, %	Température, °C	Note obtenue pour la couleur	Note obtenue pour l'adhérence
1	1	12	80	60	4	3
2	1	12	80	70	4	8
3	1	12	80	80	4	9
4	1	12	80	90	4	8
5	1	12	80	100	4	5
6	1	12	70	80	4	4
7	1	6	80	80	4	2
8	2	12	80	80	5	7
9	2	12	80	60	5	3
10	3	12	80	80	4	7
11	3	12	80	60	4	2

Ces résultats que nous avons obtenus montrent que des patines de qualité très élevée peuvent être obtenues sur des panneaux de cuivre au moyen de n'importe laquelle des solutions 1 - 3.

Les patines sur les panneaux des échantillons 3, 8 et 10 ont été examinées par diffraction aux rayons X pour déterminer la composition de la patine. Le sulfate de cuivre basique et le chlorure de cuivre basique, que l'on sait être présents dans les patines naturelles, ont été détectés dans les échantillons 3 et 10. La patine de l'échantillon 8 contenait du chlorure de cuivre, du sulfate de cuivre et de l'arséniate de cuivre. Une phase cristalline supplémentaire que nous n'avons pas encore été en mesure d'identifier était également présente dans les patines de tous les échantillons.

Exemple 3

La mise en œuvre du procédé pour la fabrication de panneaux de toiture de grandeur nature ayant été soumis au patinage a été étudiée dans notre usine. Il a été décidé d'avoir recours à la solution 1 comme solution de patinage. La solution 3 donne une patine de moindre qualité. La solution 2 est très toxique car elle contient de l'arsenic. Les coûts entraînés par les problèmes de sécurité et d'élimination des déchets dans le cas de l'utilisation de solutions contenant de l'arsenic sont actuellement tellement élevés que l'utilisation de telles solutions est sans intérêt sur le plan commercial.

Nous avons réussi à recouvrir de patine des panneaux de toiture de tailles diverses. Les panneaux ont pu être assemblés en un toit en cuivre sans aucun endommagement de la patine.

Veuillez nous confirmer au plus tôt le dépôt de la demande de brevet. Tous frais occasionnés peuvent être prélevés sur notre compte. Les documents D1 et D2 se trouvent en annexe.

Sincères salutations,

C.U. Shingle

DOCUMENT D1

Les objets en cuivre, en laiton et en bronze tels que les toits en cuivre ou les statues en bronze, se couvrent d'une patine verte lorsqu'ils ont été exposés aux intempéries pendant de nombreuses années. Cela leur donne un fini attrayant qu'il serait intéressant de pouvoir recréer.

Des tentatives antérieures pour obtenir artificiellement ce fini ont donné une couleur qui n'est pas proche de la couleur naturelle de la patine.

10 L'invention vise à fournir une solution capable de former une patine dont la couleur est très proche de celle d'une patine naturelle.

La solution de patinage selon l'invention a un pH de 8 - 10 et se présente sous la forme d'une solution aqueuse contenant du sulfate d'ammonium et du chlorure d'ammonium.

15 Elle doit contenir au moins 40 g/l d'ions sulfate et 1 g/l d'ions chlorure. Elle contient aussi du sulfate de cuivre et suffisamment d'ammoniaque pour amener le pH à la valeur voulue.

Les concentrations en ions sulfate, chlorure et cuivre sont de préférence les suivantes :

20 Ions sulfate : 50 - 120 g/l
Ions chlorure : 2 - 21 g/l
Ions cuivre : 2 - 15 g/l

La concentration en ions ammonium dépendra du pH utilisé et n'est pas importante. Il est préférable qu'aucun ion métallique sauf de cuivre ne soit présent à une concentration dépassant 1 g/l.

La surface du métal doit être propre avant d'être traitée et est typiquement lavée par aspersion avec une solution nettoyante à base de phosphate. La surface est ensuite soigneusement rincée à l'eau. La surface doit être bien mouillée par l'eau de rinçage, sinon le nettoyage doit être répété.

La surface nettoyée est ensuite traitée par aspersion avec la solution de patinage. L'aspersion doit être effectuée après la mise en place à son emplacement définitif de l'objet en cuivre, en bronze ou en laiton, à un endroit exposé aux intempéries car la patine n'adhère que très faiblement à la surface du métal durant les six premiers mois consécutifs au traitement. Au début, aucune couleur n'est visible, mais elle se développe normalement dans les 24 heures sous l'influence des conditions atmosphériques. Une patine ayant la couleur voulue n'est obtenue que sous des conditions atmosphériques appropriées. Les conditions atmosphériques nécessaires à la formation d'une patine ne sont pas établies avec précision. On sait toutefois qu'il ne doit pas pleuvoir pendant les six premières heures après le traitement et qu'une humidité relative de plus de 80% est bénéfique. Si aucune patine n'apparaît initialement, on peut répéter l'aspersion de la surface plusieurs fois avec la solution de patinage.

Exemple

15

Une toiture en cuivre nouvellement installée est nettoyée par aspersion, rincée puis traitée avec la solution aqueuse suivante :

lons sulfate :	95 g/l
lons chlorure :	14 g/l
20 lons cuivre :	4,5 g/l

Le pH est ajusté à 9,1 avec de l'ammoniaque.

Huit heures après, le toit a acquis une patine verte dont la couleur ne se distingue pas de celle d'une patine naturelle.

Revendication

1. Solution de patinage pour surfaces en cuivre, bronze ou laiton, ayant un pH de 8 - 10 et contenant de l'eau, du sulfate d'ammonium, du chlorure d'ammonium et du sulfate de cuivre, dans laquelle la concentration des ions sulfate est d'au moins 40 g/l et la concentration des ions chlorure est d'au moins 1 g/l.

DOCUMENT D2

Patines du cuivre : formation et structure

5 Introduction

Les surfaces en cuivre acquièrent une patine verte lorsqu'elles sont exposées longtemps à l'atmosphère. La composition et le mécanisme de formation de cette couche sont mal compris. Cette étude tente d'identifier les constituants présents dans
10 une telle patine naturelle et de les comparer aux phases formées dans une patine artificielle.

Méthode expérimentale

15 Des échantillons prélevés sur des panneaux de toiture en cuivre comportant une patine naturelle ont été obtenus auprès de la cathédrale de Gamla en Suède. Ces panneaux avaient été en place pendant 122 années.

Un panneau de cuivre comportant une patine artificielle a été préparé en soumettant tout d'abord une surface de cuivre nettoyée et rincée à une aspersion avec une solution
20 aqueuse ayant un pH de 5 et contenant des ions sulfate (100 g/l), des ions chlorures (15 g/l), des ions cuivre (5 g/l), des ions zinc (5 g/l) et du trioxyde d'arsenic (10 g/l). On sèche le panneau ainsi traité et on le soumet à un traitement thermique dans un four à 50°C pendant 48 heures.

On effectue une coupe transversale à travers le revêtement de chaque panneau et on
25 identifie les phases présentes par diffraction aux rayons X.

Résultats et discussion

1. Patine naturelle

30 L'examen de la coupe de la patine naturelle montre que celle-ci est constituée de deux couches distinctes, une couche intérieure d'oxyde de cuivre et une couche extérieure principalement composée de sulfate de cuivre basique avec un peu de chlorure de cuivre basique. La couche extérieure donne à la patine sa couleur verte.

La structure identifiée corrobore la théorie de Allen et al. selon laquelle la formation d'une patine comporte initialement la formation d'oxyde de cuivre (I), lequel est ensuite oxydé en sulfate de cuivre basique et en chlorure de cuivre basique par l'eau de pluie. La composition chimique de l'eau de pluie à Gamla a également été étudiée. La
5 composition de l'eau de pluie (moyenne sur dix échantillons) est de 0,015 g/l d'ions sulfate, 0,002 g/l d'ions chlorure, 0,007 g/l d'ions ammonium, 0,003 g/l d'ions nitrate, 0,002 g/l d'ions sodium, 0,001 g/l d'ions calcium, 0,002 g/l d'ions magnésium. Les ions sulfate sont donc présents à une concentration significativement plus élevée que les ions chlorure. On pense que c'est la raison pour laquelle le sulfate de cuivre basique,
10 contrairement au chlorure de cuivre basique, constitue la phase prédominante de la patine à Gamla.

2. Patine artificielle

La patine artificielle a une structure différente. Elle est constituée d'une unique couche
15 verte. La diffraction aux rayons X révèle que la couche contient du chlorure de cuivre, du sulfate de cuivre et de l'arséniat de cuivre. On pense que l'arséniat de cuivre contribue de façon significative à la couleur de la couche étant donné que c'est un pigment vert connu. Le mode de formation de la patine artificielle est donc différent de celui de la patine naturelle.