

La Cire d'abeille

La cire d'abeille est un adhésif thermique naturel utilisé depuis la Préhistoire en mélange avec d'autres composés naturels pour la fixation de d'outils, de décoration de poterie ou encore la réalisation de sceaux. Sa composition complexe est un mélange d'hydrocarbures, d'acides libres ainsi que différentes formes d'esters. Elle possède des propriétés intéressantes avec une température de fusion de 60°C lui permettant d'être malléable à température ambiante. Plusieurs théories de l'adhésion s'appliquent sur la cire d'abeille telles que la théorie thermodynamique qui s'appuie sur la formation de liaisons hydrogènes et la théorie mécanique correspondant à un ancrage mécanique entre la cire et les rugosités du substrat. La cire d'abeille se retrouve aujourd'hui dans des adhésifs naturels pour la conservation de tableaux ou encore la fixation de manches de couteaux. Cependant, elle doit toujours être utilisée en mélange pour ce type d'application. Elle est surtout utilisée aujourd'hui dans les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et la fabrication de bougies. Enfin, ses propriétés d'adhésion sont évaluées par plusieurs méthodes : des essais de cisaillement à simple recouvrement et des essais d'impact permettent de tester la force d'adhérence de ce matériau selon des normes précises et des essais de nanoindentation permettent d'évaluer les propriétés mécaniques et le comportement visco-élastoplastique de l'adhésif.

1) Histoire de l'adhésif, famille

La cire d'abeille est une cire naturelle particulière sécrétée par les abeilles. C'est un adhésif thermique nécessitant un apport de chaleur pour provoquer l'adhésivité. Découverte depuis des milliers d'années, elle est utilisée depuis la préhistoire pour ses propriétés adhésives mais les rapports décrivant son utilisation datent seulement du XXe siècle. Cette émergence est due notamment au développement des techniques analytiques telles que la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse par pyrolyse qui ont permis de déterminer sa composition et de l'identifier parmi d'autres constituants.

En effet, des études portant sur des poteries datant de l'âge de Fer montrent qu'elle contenait un adhésif constitué d'un mélange de cire d'abeille et de goudron d'écorce de bouleau (1). La cire d'abeille permet ainsi d'obtenir un adhésif peu cassant. Ensuite, des analyses sur des résidus permettant la fixation d'une pointe d'os barbelé à une tige en bois, datant du paléolithique en Allemagne, met en évidence l'utilisation de la cire d'abeille comme composant majeur de l'adhésif (2). Les analyses ont également confirmé que la cire d'abeille était tempérée avec du charbon de bois pour empêcher l'adhésif de se fracturer pendant son utilisation. De plus, un mélange de résine de pin (30%) et de cire d'abeille (70%) a pu servir également d'adhésif (3) pour fixer des flèches sur des tiges en bois mésolithiques tout comme un mélange de cire d'abeille, de poudre d'hématite et de bitume (4) ; la cire d'abeille permettant d'obtenir un adhésif moins fragile.

Pour continuer, son utilisation se poursuit dans l'Antiquité : Des éléments de décoration en pierres précieuses sur des pièces de bronze ont été trouvés dans des tombes qui appartenaient aux citoyens de l'Etat de Chu en Chine datant du 5^e ou 6^e siècle avant J.-C. Après des études de caractérisations, les auteurs ont montré que ces éléments auraient été fixés avec de la cire d'abeille (5). Ensuite, elle fut également employée pour les sceaux entre l'Antiquité et le XVIIIe siècle (6). C'est une technique permettant de fermer un pli (parchemin, lettre, document officiel, enveloppe, etc.) et de graver une

signature à l'aide d'un corps dur gravé. Par exemple, le sceau cylindrique du scribe Kalki remontant à la dynastie d'Akkad en Mésopotamie au 2^e siècle avant J.C. est composé de cire d'abeille (7).

De nos jours, la cire d'abeille est très utilisée dans la conservation et la restauration des tableaux et œuvres d'art (8). Elle a l'avantage d'être parfaitement stable et inerte mais elle est généralement combinée avec diverses substances tels que des fluidifiants, assouplissants, d'autres résines adhésives ou des tensioactifs. Cela permet de l'adapter à des exigences particulières pour être utilisées dans le refixage ou le rentoilage principalement. Le rentoilage est une technique consistant à poser une toile neuve au revers d'une toile originale à l'aide d'un adhésif qui pénètre profondément celle-ci. La cire d'abeille est utilisée pour le rentoilage en mélange avec de la résine Damar (9) et des mélanges de cire d'abeille, résine de pin et craie ont également été étudiés (10).

La cire d'abeille est donc un adhésif utilisé depuis des milliers d'années dont les applications ont évolué au cours du temps. Aujourd'hui, la cire d'abeille reste très utilisée pour ses propriétés mais les faibles quantités disponibles ne permettent pas une production à grande échelle ce qui en fait un adhésif de niche pour des applications très spécifiques.

II) Chimie, éventuellement rhéologie de l'adhésif

La cire d'abeille est une substance complexe constituée de différents composés tels que (5)(11)(12):

- Des n-alcanes (ou hydrocarbures) à hauteur de 14% dont les chaînes carbonées s'étendent de 23 à 31 atomes de carbones
- Des acides n-alcanoïques (ou acide libre) à environ 12% contenant de 20 à 36 atomes de carbones
- Des monoesters à 35%
- Des monoesters hydroxylés (4%)
- Des diesters à 14%
- Des triesters 3%
- Des Hydroxy-polyesters à 8%
- Des acides d'ester à 1%
- Des acides de polyesters à 2%
- Des alcools libres à 1%
- Et 6% de composés non connus

La composition de la cire d'abeille étant relativement complexe, il est donc difficile de distinguer toutes les molécules présentes. Cependant, certains des composés ont pu être mis en évidence grâce à des techniques de chromatographies : les chromatographies sur colonne et sur couche mince ont permis reconnaître et de séparer les hydrocarbures pour mettre en évidence saturés et insaturés. Ainsi, les hydrocarbures saturés sont de type C23 à C31 et les hydrocarbures insaturés de type C29 à C35.

D'un autre côté, la séparation des esters a été réalisée dans une colonne de d'acide silicique par élution graduelle d'hexane. Le résultat permet de distinguer les monoesters, les diesters, les triesters et enfin un mélange dehydroxyesters et d'acides. L'étude des triesters a montré des résultats semblables à ceux des mono et diesters.

La cire d'abeille possède de nombreuses propriétés physico-chimiques (11) :

- Densité de l'ordre de 0.96. Elle peut varier entre 0.94 et 0.98 selon la variété de la cire.

- Point de fusion de la cire d'abeille comprise entre 60°C et 80°C. Il dépend de la variété de la cire et également du vieillissement.
- Malléable à température ambiante
- Insoluble dans l'eau (hydrophobe)
- Liquide à l'état fondue sans passer par l'état visqueux car les chaînes ne sont pas assez longues
- Longue conservation dans le temps car stable et inerte chimiquement
- Propriétés ignifuge
- Adhésif thermique

III) Théorie(s) de l'adhésion mise(s) en jeux

Comme nous avons pu le voir, la cire d'abeille est généralement utilisée en mélange avec d'autres substances afin d'améliorer les propriétés de l'adhésif en améliorant la résistance de l'adhésif. Son utilisation peut donc être reliée à deux théories de l'adhésion.

1. Théorie thermodynamique

La première approche concerne la théorie thermodynamique. Selon cette théorie, l'adhésion entre deux couches serait attribuée aux forces intermoléculaires, induites par les liaisons de type van der Waals, existant à l'interface des deux matériaux (14). Ces liaisons sont généralement assez faibles et il est nécessaire d'avoir un bon contact entre les deux surfaces.

Dans le cas de la cire d'abeille, il existe de nombreux groupements -OH dans sa composition qui sont capables de former ce type de liaisons. En effet, des liaisons hydrogènes peuvent se former entre la cire d'abeille et le substrat sur lequel elle est appliquée. Par exemple, les matériaux de type bois sont composés de cellulose, hémicellulose et lignine principalement. Ces composés présentent des groupements -OH qui peuvent ainsi former des liaisons hydrogènes avec les groupements de la cire d'abeille (16).

2. Théorie Mécanique

La deuxième approche concerne la théorie mécanique. Ce modèle considère que l'adhésion est due à l'ancrage physique de l'adhésif dans les aspérités et porosités présentes à la surface du substrat. Ce mécanisme est donc applicable lorsque l'adhésif a une bonne mouillabilité par rapport au substrat et pour des surfaces de substrat rugueuses (14).

Des études expérimentales avec différents mélanges de résine de pin et de cire d'abeille comme adhésif sur des plaques de bois montre que lorsque l'on ajoute une grande quantité de cire d'abeille, des modes de ruptures de type adhésives sont observées après des essais de cisaillement à recouvrement (16). Les ruptures de type adhésives montrent que la rupture s'effectue entre l'adhésif et le substrat contrairement aux ruptures de type cohésives qui se produisent entre les liaisons de l'adhésif. Dans ce cas précis, on a donc une rupture adhésive entre la cire d'abeille et la plaque de bois. Le substrat étant poreux, les pores vont se remplir avec le mélange de résine de pin et de cire d'abeille créant un ancrage mécanique. Lors de la sollicitation mécanique, la défaillance observée aux points d'ancrage confirme la validité de la théorie mécanique pour cet adhésif.

Dans une autre étude, il est également montré que le comportement de frottement entre la cire d'abeille et le substrat changent lorsque les liaisons adhésives au niveau des aspérités entre la cire d'abeille et le substrat sont rompues (17) ce qui confirme l'ancrage entre la cire d'abeille et le substrat.

L'adhésion est présentée comme corrélée à l'énergie de surface libre des deux matériaux de surface en contact : Deux matériaux ayant des énergies de surface libre très différentes produiront peu d'adhérence entre eux avec pour résultat un glissement de l'un sur l'autre et de faibles valeurs de frottement.

IV) Applications, avantages et inconvénients

Historiquement, la cire d'abeille a été utilisée comme adhésif pour fixer des outils au temps de la Préhistoire (1), pour coller des décorations ou des pierres sur des poteries (5) ou encore pour la réalisation de sceaux (6) à partir de l'Antiquité et depuis le XVIIIe siècle pour la restauration de tableaux et d'œuvres d'art (8).

Elle est aussi utilisée aujourd'hui dans le ciment de coutelier qui est un mélange de résine de pin, cire d'abeille et sciure de bois utilisé pour coller les lames de couteaux sur les manches (21).

Sa première utilité repose sur ses origines naturelles qui ont permis son usage très tôt dans l'Histoire. En effet, la cire d'abeille a toujours existé dans la nature ce qui en faisait une ressource accessible dès la Préhistoire. Elle peut également être mélangée facilement avec d'autres substances naturelles tels que la résine de pin, la sciure de bois, etc.

De plus, la cire d'abeille est un adhésif de type thermique et sa température de fusion, qui se situe autour de 60°C, permet donc de l'utiliser à basse température. Sa malléabilité à température ambiante permet de mettre l'adhésif en forme facilement et donc de l'appliquer sur des surfaces à coller complexes. Ensuite, c'est un composé stable et inerte chimiquement ce qui garantit sa bonne durée de vie dans le temps.

En revanche, ses propriétés sont très dépendantes de la température : si l'on chauffe deux plaques collées par un adhésif à base de cire d'abeille, la cire d'abeille va fondre et perdre ses propriétés adhésives et les plaques se décolleront. De plus, aujourd'hui, son coût est assez élevé étant donné que ce n'est pas un matériau que l'on peut produire de manière industrielle ce qui limite également ses utilisations comme adhésif courant aujourd'hui.

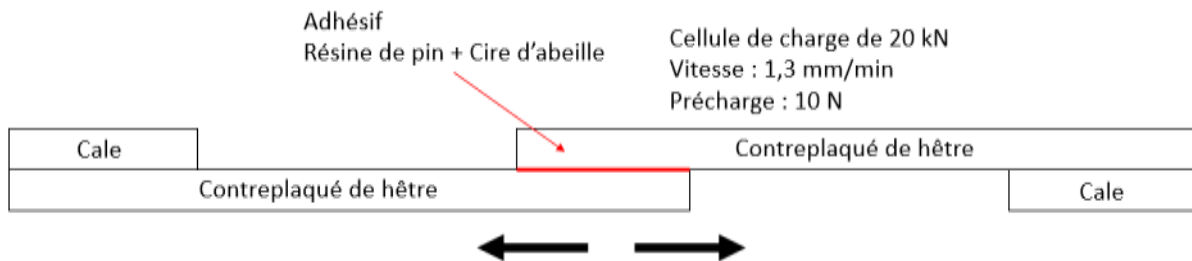
Finalement, la cire d'abeille est surtout utilisée dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique et alimentaire pour d'autres propriétés. On la retrouve ainsi dans (15) :

- Les cosmétiques (25-30%) comme émulsifiant pour sa capacité à produire des émulsions dans des crèmes, mascara, rouge à lèvres, déodorant, ombre à paupières, etc.
- Les produits pharmaceutiques (25-30%) pour l'encapsulation de médicaments afin de retarder la dissolution du principe actif.
- La fabrication de bougies (20%).
- D'autres applications (10 à 20%) comme dans l'industrie alimentaire en tant qu'additifs comme agent d'enrobage, ou encore dans la réalisation de films alimentaires naturels.

V) Forces mises en jeu et normes associées

Plusieurs mesures existent pour caractériser l'adhésivité d'un matériau. Parmi elles, les techniques qui ont été utilisées pour caractériser la cire d'abeille sont les essais de cisaillement par recouvrement, les tests d'impact (16) et les essais de nanoindentation (18).

1. Tests de cisaillement à simple recouvrement



Les tests de cisaillement à recouvrement sont largement utilisés comme tests de résistance des joints adhésifs. Des essais ont été réalisés sur des mélanges de cire d'abeille et de résine de pin à partir de la norme d'essai ASTM D1002 (19) "Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)". En raison du caractère faiblement adhésive de ces échantillons par rapport aux colles modernes, un paramètre de la norme d'essai a été modifié : les auteurs ont utilisé du contreplaqué de hêtre à la place de l'aluminium pour le matériau du substrat afin d'améliorer la probabilité de défaillances de cohésion plutôt que de mesurer la force d'adhésion de l'adhésif à l'aluminium. Les échantillons sont montés verticalement entre deux pinces, qui sont ensuite écartées l'une de l'autre à vitesse constante jusqu'à rupture de la liaison.

La résistance des essais de cisaillement par recouvrement correspond à la force maximale sur la surface de la liaison. Les résultats obtenus montrent que l'échantillon constitué de 100% de résine de pin (500 mg) est l'adhésif le plus faible avec une rupture dès la précharge à 10 N tandis que lorsque l'on ajoute de la cire d'abeille, la résistance varie entre 1,59 MPa et 2,64 MPa avec un maximum à 2,64 MPa pour un échantillon contenant 350 mg de résine de pin et 150 mg de cire d'abeille (350/150).

Ensuite, en divisant la force maximale (N) par le déplacement total (mm) de l'adhésif, une approximation de la rigidité peut être réalisée. L'ajout de cire d'abeille permet d'améliorer sa rigidité avec un maximum de 0,55 N/m pour l'échantillon (350/150).

Ces essais nous donnent également une information sur le mode de rupture. La classification s'est ici avérée difficile en raison de la porosité du bois mais de manière générale, des ruptures cohésives ou mixtes ont été observées ce qui suggère que le point le plus faible est l'adhésif lui-même. De plus, tous les échantillons à base de cire d'abeille présentent un comportement de rupture fragile.

Pour conclure, ces résultats nous montrent que l'ajout de cire d'abeille même en faible quantité améliore considérablement les performances adhésives du matériau en réduisant sa fragilité et en améliorant la force maximale supportée ainsi que sa rigidité. En revanche, en ajouter trop (> 150 mg de cire d'abeille) peut être néfaste pour les propriétés, il faut donc choisir correctement le ratio entre résine de pin et cire d'abeille.

2. Essais d'impact

La résistance aux chocs traduit la capacité de l'adhésif à résister à l'application rapide d'une force. Les procédures pour tester la résistance aux chocs des matériaux sont nombreuses mais les plus courantes sont les tests Charpy et Izod dont la norme d'essai ASTM D950 (20) "Standard Test Method for Impact Strength of Adhesive Bonds", utilisée ici, est une variante. Les tests d'impact ont été réalisés à l'aide d'un testeur d'impact pendulaire où le marteau pendulaire est libéré d'un angle de $124,4^\circ$ et accélère à une vitesse de 3,46 m/s avant de heurter l'échantillon bloqué entre les pinces. Les échantillons sont constitués de deux morceaux solides de bois dur collés entre eux par l'adhésif à tester. L'énergie d'impact absorbée en Joules (J) est enregistrée en mesurant la différence entre la hauteur maximale du balancier avant et après impact. Plus l'énergie absorbée est élevée, plus la résistance de l'adhésif aux chocs est importante.

Les résultats montrent que l'échantillon constitué de 100% de résine de pin a la plus faible résistance aux chocs avec une résistance moyenne de 0,31 J. En comparaison, l'échantillon composé de 350 mg de résine de pin avec 150 mg de cire d'abeille montre une résistance aux chocs de 0,48 J.

En conclusion, comme pour les tests de cisaillement par recouvrement, l'ajout de cire d'abeille à la résine de pin a permis d'améliorer les propriétés de l'adhésif notamment en augmentant sa résistance aux chocs.

3. Essais de nanoindentation

Les essais de nanoindentation sont des méthodes permettant la caractérisation des propriétés mécaniques d'un adhésif. Des auteurs ont réalisé des tests sur des mélanges contenant 75% de résine de pin et 25% de cire d'abeille afin d'étudier le comportement visco-élastoplastique de l'adhésif sous nanoindentation (18). Ces essais sont réalisés à l'aide d'un indenteur de type Hysitron et d'une pointe de type Berkovich avec un défaut de pointe de 250 nm de rayon. Quatre vitesses constantes de sollicitation ont été appliquées pour le chargement : 0.004, 0.04, 0.4 et 4 s^{-1} . Ces tests ont donc été réalisés à plusieurs vitesses de sollicitation et à plusieurs profondeurs différentes.

Il est ainsi montré, en traçant les courbes de force mesurées en fonction de la profondeur pénétrée, que l'adhésif a une forte dépendance à la vitesse de sollicitation. En effet, pour une même valeur de profondeur de pénétration pendant le chargement (pour $h = 400 \text{ nm}$), la charge mesurée évolue suivant une loi de type puissance par rapport à la vitesse de déformation avec un coefficient de $m = 0,42$. De plus, à la fin du déchargement, une force négative est observée expérimentalement. Elle résulte de l'effet de l'adhérence entre l'indenteur et le matériau. L'augmentation de cette force, appelée force adhésive, est liée à l'augmentation de la profondeur de pénétration selon une relation linéaire.

En conclusion, ces essais ont permis de montrer que cet adhésif composé de résine de pin et de cire d'abeille a un comportement fortement dépendant de la vitesse de déformation et que l'on peut déterminer la force adhésive de ce matériau à partir de la profondeur d'indentation.

Ce travail est la suite du travail réalisé par IGALLEGOS Kevyn et ANIBALI Fiorella dans le cadre du cours Adhésif et Adhésion en 2019 sur le sujet : « La cire d'abeille ».

Bibliographie

1. M. Regert, S. Vacher, C. Moulherat, O. Decavallas, Adhesive production and pottery function during the Iron age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France), *Archaeometry* **45**, 1 (2003) 101-120
2. M. Baales, S. Kirber, F. Mucha, Hafting with beeswax in the Final Palaeolithic : a barbed point from Bergkamen, *Antiquity Publications* **91**, 359 (2017) 1155-1170 doi:10.15184/aqy.2017.142
3. Gaillard, Y., L. Chesnaux, M. Girard, A. Burr, E. Darque-Ceretti, E. Felder, A. Mazuy & M. Regert. 2016. Assessing hafting adhesive efficiency in the experimental shooting of projectile points: a new device for instrumented and ballistic experiments. *Archaeometry* **58**: 465–83. <https://doi.org/10.1111/arcm.12175>
4. Cristiani E., Pedrotti A., & Gialanella S. (2009). Tradition and innovation between the Mesolithic and early Neolithic in the Adige Valley (northeast Italy). New data from a functional analysis of trapezes from the Gaban rock-shelter. *Documenta Praehistorica*, 36, 191-205. <https://doi.org/10.4312/dp.36.12>
5. Wugan Luo, Tao Li c, Changsui Wang, Fengchun Huang. Discovery of Beeswax as binding agent on a 6th-century BC Chinese Turquoise-inlaid Bronze sword. *Journal of Archaeological Science* 39 (2012) 1227-1237
6. Le collage, un moyen ancestral moderne, consulté le 10 novembre 2020, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-des-materiaux/chimie-des-surfaces/le-collage-un-moyen-ancestral-moderne-et#ref8>
7. A.Caubet, P. Pouyssegur, *Aux origines de la civilisation, l'Orient ancien*, Terrail, Paris, 2001.
8. Cours de restauration : Les matériaux de la restauration - Généralités sur les colles en restauration de tableaux, Association pour la promotion du métier de restaurateur de tableaux et d'objets d'art polychromes, <http://www.3atp.org/generalites-sur-les-colles-en>
9. Chantal Grangé, Les techniques du rentoilage, L'Art et ses Services, 16/11/2016, <https://www.art-et-services.com/les-techniques-du-rentoilage/>
10. The Adhesive Strength of Whiting-Wax-Resin Cements, S. Rees Jones and P. F. J. M. Hermesdorf, *Studies in Conservation* , Feb., 1959, Vol. 4, No. 1 (Feb., 1959), pp. 5-12, Taylor & Francis, Ltd. on behalf of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, <https://www.jstor.org/stable/1504988>
11. La cire d'abeille, ce trésor de la ruche trop peu connu <https://apiscera.com/cire-d-abeille/>
12. A. P. Tulloch (1980) Beeswax—Composition and Analysis, *Bee World*, 61:2, 47-62, DOI: 10.1080/0005772X.1980.11097776
13. Beewax Quality control and paraffin contamination - [2004] Latifa Haderbache University M'Hamed Bougara of Bourmerdes https://www.researchgate.net/publication/322686939_Beewax_Quality_control_and_paraffine_contamination/link/5baa127a45851574f7e43b0e/download
14. Maëlenn Aufray, Cours Adhésion et Adhérence des Matériaux, 4 février 2019
15. Stefan Bogdanov, Beeswax : Uses and Trade, *The Beeswax Book*, Chapter 1, Bee Product Science, www.bee-hexagon.net
16. Kozowyk P.R.B., Langejans G.H.J., Poulis J.A. (2016) Lap Shear and Impact Testing of Ochre and Beeswax in Experimental Middle Stone Age Compound Adhesives. *PLoS ONE* 11(3): e0150436. doi:10.1371/journal.pone.0150436
17. J. Morgan, S. Townley, G. Kemble & R. Smith (2002) Measurement of physical and mechanical properties of beeswax, *Materials Science and Technology*, 18:4, 463-467, <https://doi.org/10.1179/026708302225001714>
18. M. Girard, Y. Gaillard, A. Burr, E. Darque-Ceretti, E. Felder, Nanoindentation of bio-sourced adhesive 75% rosin / 25% beeswax : Experimental results and modelisation, *Mechanics of Materials* 69 (2014) 185-194 <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.10.005>
19. ASTM D1002 - 10(2019), Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org
20. ASTM D950 - 03(2020)e1, Standard Test Method for Impact Strength of Adhesive Bonds, ATSM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org
21. Ciment de coutelier — Wikipédia. https://fr.wikipedia.org/wiki/Ciment_de_coutelier