
La Chimie au service de l'Art et de la création

De la peinture aux arts verriers, en passant par la photographie

Table des matières

A	La chimie, une alliée à la création picturale	3
I	De la perception d'une œuvre picturale : les couleurs	4
I.1	Lumière et couleurs	4
I.2	Synthèses additive et soustractive des couleurs	6
I.3	Les processus chimiques à la base des couleurs	7
I.4	Définition physiologique de la couleur	11
II	Anatomie chimique d'une œuvre picturale	14
II.1	Une brève histoire des pigments à travers le temps	16
II.2	Les différents liants utilisés en peinture	21
III	Identifier et préserver les œuvres picturales grâce à la chimie	24
III.1	Évaluer par la chimie l'épreuve du temps sur une toile	25
III.2	Révéler par la chimie les secrets cachés d'une œuvre	28
III.3	Restaurer par la chimie une œuvre dégradée	32
III.4	Authentifier par la chimie les œuvres	33
B	La photographie, un pied de nez au temps	36
I	Bref historique	36
II	Le point de vue d'un photographe professionnel - 1^{ère} partie	41
III	Principe de la photo argentique Noir et Blanc	42
IV	La révélation, l'art d'imprimer la réalité sur négatif puis sur papier photo	45
V	Principes de la photographie couleur	47
VI	De l'argentique au numérique, le point de vue d'un photographe professionnel - 2^{nde} partie	50

C L'art des verriers : de l'accident originel du 4^{ème} millé- naires av. JC aux nanomatériaux du XXI^{ème} siècle	51
I De l'origine cocasse du verre	51
II De la complexification des techniques de verrerie jusqu'au nano- technologies	53
III Du côté de l'atelier : les arts verriers à l'Art-elier de Lyon	58

Ce cours naît de la volonté de créer un cours accessible à tous, présentant la chimie comme actrice fondamentale des arts et de la création. Il s'inscrit alors dans le cadre des cours alter-disciplinaires dispensés à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon à ses étudiants de Licence et Master, tant en sciences humaines et sociales qu'en sciences exactes et expérimentales.

Il sera alors question de la chimie des couleurs, de sa présence au sein de toute œuvre picturale, des peintures aux arts verriers en passant par la photographie. Ce cours est notamment précédé d'un cours d'épistémologie et d'histoire des grands modèles scientifiques, et sera suivi de deux cours, l'un sur la Chimie des odeurs et des goûts et un autre sur la chimie des matériaux et l'éco-conception.

Partie A :

La chimie, une alliée à la création picturale

Si la chimie est omniprésente au sein de nos sociétés et de notre quotidien - du fonctionnement de nos téléphones et ordinateurs (batterie, affichage numérique, etc.) jusqu'aux techniques agricoles actuelles, en passant par la fabrication de nos vêtements textiles - il est plus rare de percevoir son lien pourtant riche et profond avec le domaine de l'art.

Nous nous intéresserons dans cette première partie à décrire ce lien, en nous concentrant principalement sur les arts picturaux. Nous verrons tout d'abord comment définir l'élément essentiel à toute œuvre picturale, à savoir la couleur. Décrire ce qu'est une couleur nécessite d'introduire certains concepts physico-chimiques (qu'est-ce que la lumière ? quels sont les processus à l'origine de la couleur ?) mais également d'adopter une description physiologique des choses (quels sont les processus à l'origine de la perception de la couleur ?). Nous illustrerons les concepts que nous exposerons à travers des exemples tirés du monde artistique et avec lesquels les artistes auront pleinement su jouer pour sublimer leurs œuvres. Dans un second temps, nous verrons comment la chimie entre pleinement dans la conception d'une œuvre picturale. Si nous n'aborderons pas l'obtention et la composition des pigments et des liants utilisés en peinture, nous en ferons une brève description et retracerons leur utilisation à travers le temps. Nous interrogerons ensuite un artiste peintre contemporain, afin de mieux comprendre comment les artistes perçoivent la conception de leurs œuvres et les processus de création mis en jeu.

Enfin, le dernier point de cette partie se centrera sur les liens entre la chimie, la compréhension des œuvres et leur préservation. Nous donnerons plusieurs exemples historiques, où la chimie s'est révélée indispensable pour déterminer la composition en pigments d'une œuvre, faciliter sa restauration, ou pour révéler des éléments cruciaux permettant la compréhension d'une technique artistique. Elle nous éclaire également sur la démarche artistique d'un artiste, tant l'analyse chimique peut aller jusqu'à fournir des indications sur le cadre de vie même de celui-ci au moment de la conception de son œuvre.

NB : Cette première partie fait l'objet d'une série d'articles en cours de publication sur le site CultureSciences Chimie (<https://culturesciences.chimie.ens.fr/>) et est donc placée sous licence Creative Commons - CC-BY-NC-SA. Pour toute diffusion ou réutilisation, merci d'en informer préalablement l'auteur.

I De la perception d'une œuvre picturale : les couleurs

Toute œuvre picturale se définit autour d'un même élément commun : la couleur. Du simple trait noir des dessins de Sempé aux couleurs flamboyantes des tableaux de Marc Chagall, la perception d'une œuvre ne peut se faire sans elle. Certains artistes ont même centré leur œuvre entière autour d'une seule couleur, telle que le bleu de Yves Klein ou encore le noir de Pierre Soulages. Il nous semble donc important de pouvoir définir ce qu'est finalement la couleur, et nous adopterons pour cela deux approches : une approche physico-chimique, puis une approche physiologique. Nous agrémenterons nos propos d'exemples tirés du monde artistique.

I.1 Lumière et couleurs

La notion de **couleur** est indissociable de celle de **lumière**. La lumière que nous envoie le soleil par exemple peut-être décomposée en une multitude d'impressions colorées, que l'on appelle en physique radiations monochromatiques. La combinaison de toutes ces impressions colorées au sein de notre œil nous donne la couleur résultante du soleil, blanche orangée. L'ensemble des couleurs "envoyées" par le soleil est ainsi représenté en Figure 1 sur ce que l'on appelle le spectre visible du soleil. Ces couleurs sont d'ailleurs visibles individuellement et à l'œil nu lors de l'observation d'un arc en ciel, les gouttes d'eau jouant le rôle de prisme décomposant la lumière du soleil.

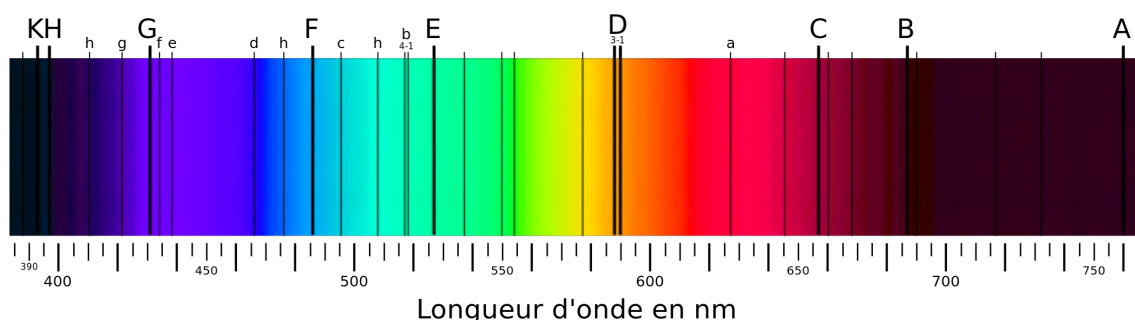


Figure 1 – Spectre visible du soleil. La lumière émise par le soleil provient de réactions thermo-nucléaires, majoritairement de fusion nucléaire de l'hydrogène H en hélium He. Les raies noires visibles (appelées raies de Fraunhofer) correspondent à l'absorption par des éléments de l'atmosphère solaire : He, Na, Mg, Ca, Fe... Bien entendu, le soleil émet aussi de nombreux autres rayonnements appartenant à l'ensemble du spectre électromagnétique, des UV dont une grande partie est stoppée par la couche d'ozone et dont on se protège avec de la crème solaire, aux infrarouges qui nous réchauffent, en passant aussi par des rayonnements très énergétiques comme les rayons γ .

Source image : Wikipedia

Bien entendu, ces couleurs ne constituent qu'une infime partie de toute la lumière que nous envoie le soleil et qui pourtant est la seule que nous puissions détecter grâce à nos yeux. À côté de cette lumière visible nous arrive en effet du soleil des rayons ultraviolets, entre autres, que nous ne pouvons voir mais qui pourtant nous affectent plus ou moins gravement si l'on y expose notre peau. Pour mieux comprendre cela, il nous faut revenir à la définition de la lumière comme une **onde électromagnétique**. Une onde électromagnétique peut ainsi être vue comme un paquet d'énergie se propageant dans l'espace et perturbant localement et réversiblement les proprié-

tés physiques du milieu parcouru. On classera les ondes électromagnétiques suivant diverses familles selon l'énergie qu'elles transportent (Figure 2) : les rayons X par exemple, utilisés pour faire des radiographies médicales, transportent une grande énergie, tandis que les ondes radio, utilisées dans notre quotidien pour nos télécommunications, sont des ondes de faibles énergies. La lumière visible, captée et perçue par notre œil ne constitue ainsi qu'une infime partie des ondes électromagnétiques qui nous entourent et pour lesquelles nous sommes aveugles !

Afin de s'accorder sur une impression colorée - le vert aux yeux de quelqu'un pouvant apparaître plus ou moins bleuté aux yeux de quelqu'un d'autre par exemple - il nous faut définir une grandeur qui permettra de caractériser de manière univoque cette couleur (et une onde électromagnétique en général) : c'est la **longueur d'onde**. Ainsi, nous pourrions différencier le rouge émis par un pointeur laser (à 650 nm, du fait d'un composé à base de phosphore d'indium, d'aluminium et de gallium) de celui émis lors d'un feu d'artifice (à 640 nm, principalement dû au strontium).

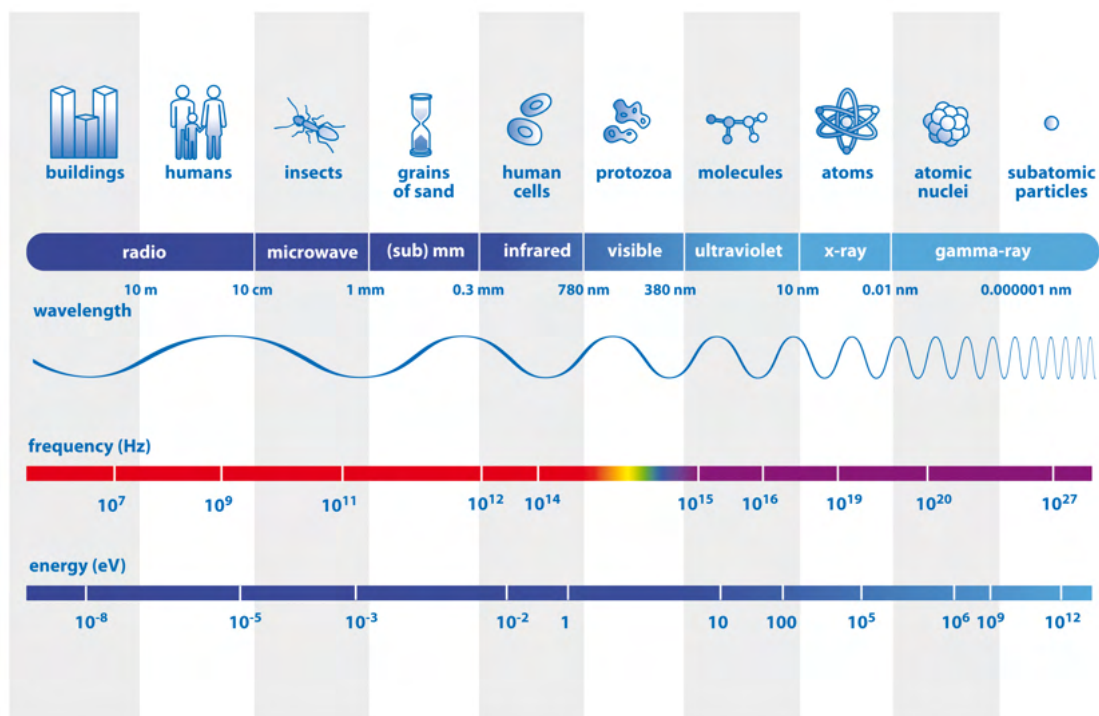


Figure 2 – Spectre électromagnétique avec les différents domaines de longueurs d'onde et les énergies associées. D'après la loi de Planck ($E=hc/\lambda$ avec E l'énergie transportée par l'onde en Joule, λ la longueur d'onde de l'onde électromagnétique en mètre, h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c la célérité de la lumière dans le vide ($299\,792\,458$ m/s)), plus la longueur de l'onde est petite, plus la quantité d'énergie qu'elle transporte est grande.

Source image : ESA

I.2 Synthèses additive et soustractive des couleurs

Si l'on se remémore ses cours d'arts plastiques, on se souviendra alors qu'il est possible de produire toutes les couleurs existantes à partir de trois couleurs convenablement choisies, soit par synthèse additive, soit par synthèse soustractive. Le choix doit être tel qu'aucune des trois couleurs ne puisse être synthétisée par combinaison (addition ou soustraction) des deux autres, et on qualifiera alors ces couleurs de **primaires**.

La **synthèse additive** repose sur la superposition de trois sources colorées, rouge, verte et bleue. C'est le principe à la base de l'affichage numérique, tous les écrans nous entourant étant constitués de petits points de lumière - les pixels - pour lesquels on fait varier en leur sein la quantité de vert, de rouge ou de bleu pour avoir la couleur désirée localement sur l'écran. Certains peintres comme Paul Signac (Figure 3) ou Georges Seurat auront repris cette approche additive pour concevoir leur toile, dans le cadre du **pointillisme**^(a). Leur démarche très scientifique consistait à montrer que deux tâches de couleurs quasi juxtaposées et de taille suffisamment petite pour que l'observateur ne puisse les distinguer de loin - telles des petites sources de lumières colorées - permettait la perception d'une couleur résultante du mélange de celles des taches, réalisé par notre œil.

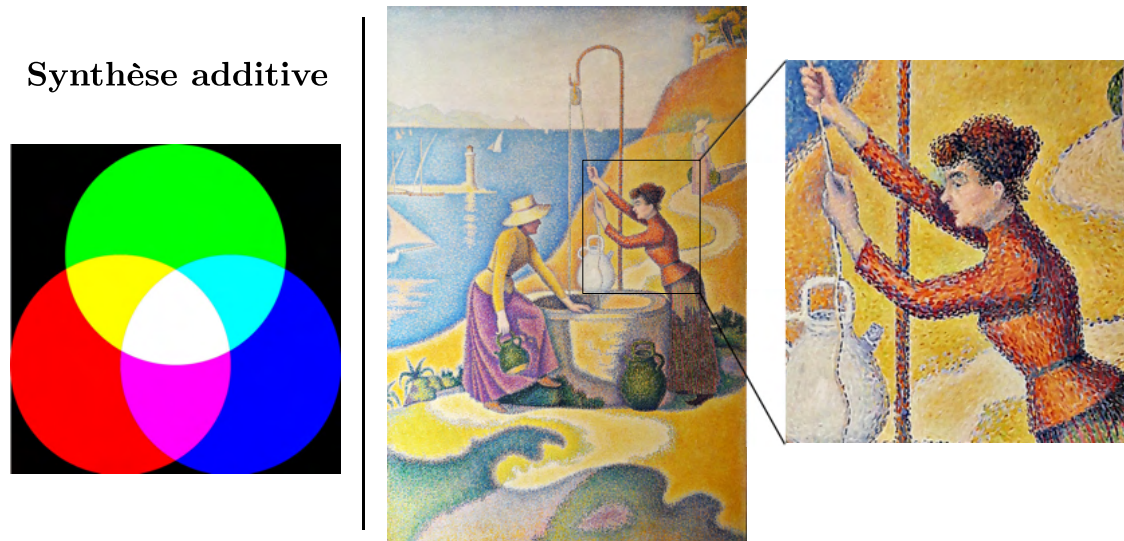


Figure 3 – Gauche : Cercle chromatique pour la synthèse additive

Source : Wikipedia

Droite : Tableau de Paul Signac, "Femmes au puits", 1892, visible au musée d'Orsay à Paris et détail mettant en avant la technique du pointillisme, issue d'une approche très scientifique.

Source : Lilian Guillemeney

Néanmoins, la grande majorité des peintures, mais aussi la photographie argentique ou l'impression couleur, est basée plutôt sur le principe de la **synthèse soustractive**. La synthèse soustractive d'une couleur repose sur « l'élimination » ou plutôt la soustraction de certaines longueurs d'onde de la lumière blanche. On la réalise alors en mélangeant des matières primaires colorantes (des pigments), et principalement de couleurs primaires cyan, magenta et jaune (Figure 4).

(a). Mouvement artistique initié par Georges Seurat à la fin du XIXe siècle (1880) en France et en Belgique principalement, dans la lignée du mouvement impressionniste, et ayant regroupé des peintres tels que Paul Signac, Camille Pissarro, Henri-Edmond Cross, Maximilien Luce, Robert Delaunay ou Théo Van Rysselberghe entre autres.

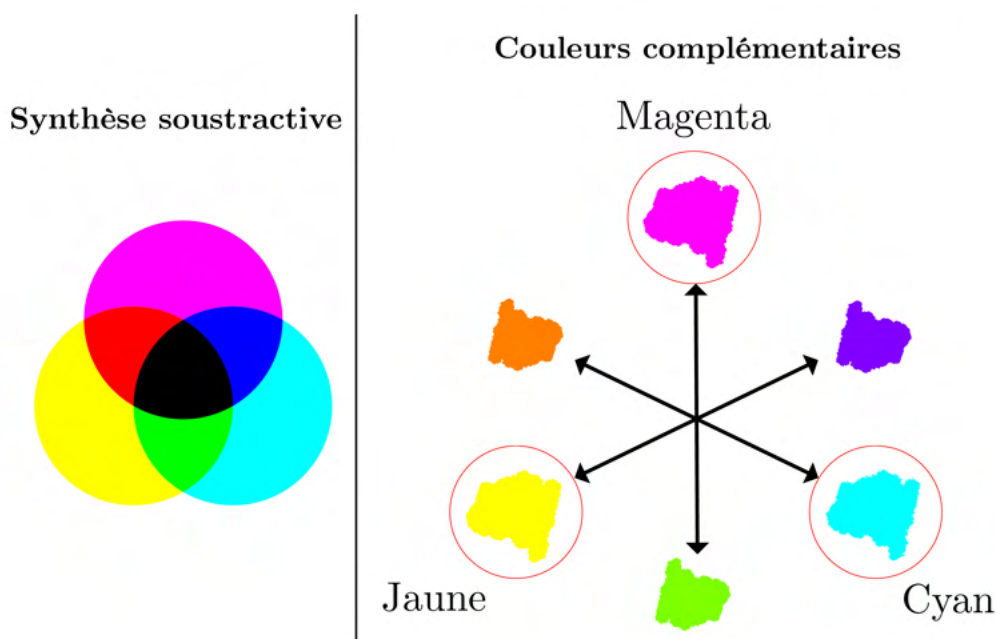


Figure 4 – Gauche : Cercle chromatique pour la synthèse soustractive.

Source : Wikipedia

Droite : Couleurs primaires (bleu-cyan, rouge-magenta et jaune, cerclées en rouge) et couleurs secondaires ou complémentaires qui leur correspondent (vert, orangé et violet, situées de façon diamétralement opposée). Ces dernières s'obtiennent par mélange de deux couleurs primaires adjacentes.

Source : Lilian Guillemeney

I.3 Les processus chimiques à la base des couleurs

Par mélange de **pigments**, le peintre élimine ainsi certaines radiations colorées de la lumière blanche éclairant sa toile. Ces radiations colorées sont en effet **absorbées** par les pigments, tandis que les autres, composant la lumière éclairant la toile et qui n'ont pas été absorbées, sont réfléchies vers notre œil pour donner la couleur finale que nous percevons sur la toile. Pour être plus explicite, prenons le cas d'un pigment rouge tel que celui en Figure 5. Ce pigment rouge est ici fait d'une entité chimique, appelée complexe, à base de nickel. Sa formule chimique est donnée en dessous de sa photographie. Si ce composé apparaît rouge et s'il permet de colorer une toile en rouge, c'est parce qu'il absorbe toutes les couleurs composant la lumière blanche qu'il reçoit sauf le rouge, qu'il réfléchit vers notre œil. D'un point de vue physico-chimique, cela se traduit par ce que l'on appelle un **spectre d'absorbance** tel qu'exposé en Figure 5. En abscisse figurent les longueurs d'onde des différentes radiations monochromatiques ou couleurs (exprimées en longueur d'onde) arrivant sur le pigment et en ordonnée figure l'absorbance, qui est une grandeur traduisant si cette couleur est absorbée ou non par le pigment. Chaque « pic » montre ainsi une absorption d'une couleur donnée par le pigment. Nous voyons ici que le bleu et le vert sont absorbés, à la différence du rouge que le pigment n'absorbe pas. En conséquence, il apparaît donc rouge puisqu'il réfléchit cette couleur ^(b).

(b). Prenons un autre exemple : un vase bleu ou un pigment bleu tel que l'outré mer. Cet objet paraîtra d'une couleur (bleue ici) parce qu'il aura absorbé toutes les longueurs d'onde qu'il aura reçu d'une source lumineuse, sauf celle qui correspondent au bleu, du fait de sa nature chimique. Il renverra donc les radiations non absorbées (bleues ici) principalement par **réflexion**, qui peut être diffuse (*la lumière est réfléchiée dans un grand nombre de directions et l'énergie du rayon incident*

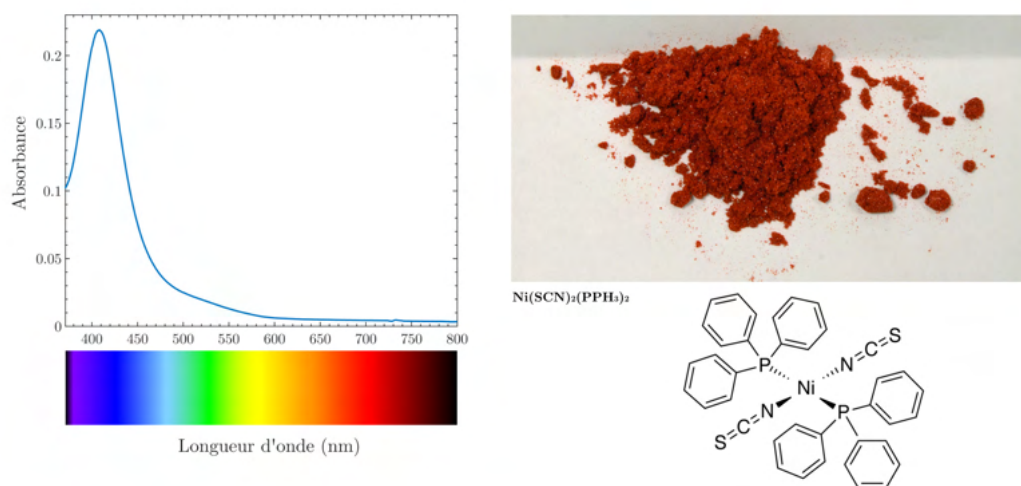


Figure 5 – Gauche : spectre d'absorption du complexe coloré $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2$ dans le visible, l'abscisse correspond à la longueur d'onde des différentes radiations monochromatiques envoyées sur l'échantillon, et l'ordonnée à la réponse qu'adopte l'échantillon face à elles, c'est-à-dire s'il les absorbe ou non et en quelles proportions (plus le pic est intense, plus la radiation est absorbée). On voit ainsi que le composé absorbe dans le bleu mais laisse passer les radiations rouges, ce qui sera sa couleur.

Droite : photographie et formule chimique du complexe rouge $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2$ dont le spectre d'absorption reflète bien ses propriétés colorées.

Source : Lilian Guillemeney

La couleur renvoyée par l'objet est alors la couleur dite **complémentaire** de la couleur qu'il a absorbée. Prenons l'exemple d'un autre pigment à base de complexe métallique, tel que celui en Figure 6. Ce pigment vert aura absorbé dans le spectre de la lumière blanche les radiations correspondant au bleu et au rouge, qui mélangées donne le magenta : le vert est la couleur complémentaire du magenta. Les couleurs dites complémentaires ou secondaires en peinture sont alors obtenues par mélange de deux couleurs primaires (Figure 4) ^(c).

Pour comprendre pourquoi un pigment absorbe une couleur donnée et pas une autre, il faut se pencher sur sa structure chimique et plus exactement électronique. Les mécanismes engagés définissant la possible couleur d'une entité chimique (et donc de l'objet qui en est composé) relèvent de la mécanique quantique, par la description de l'interaction de la lumière avec les atomes et molécules constituant l'objet coloré. Donnons une vision simplifiée des choses : une molécule ou un atome contient un certain nombre d'**électrons**, comportant des énergies différentes de valeurs définies (quantifiées) et s'organisant d'une manière particulière en des niveaux d'énergie électroniques bien distincts (voir la Figure 6 pour la répartition des élec-

est redistribuée dans une multitude de rayons réfléchis, c'est le phénomène qui nous permet de voir un objet éclairé) et/ou spéculaire (le rayon lumineux incident donne naissance à un rayon réfléchi unique, c'est le cas des miroirs par exemple). Notons que d'autres phénomènes physique peuvent intervenir pour décrire le renvoi d'ondes lumineuses par un objet, telles que la diffraction ou des phénomènes d'interférence.

(c). Ce mélange de couleurs et de radiations lumineuses in fine nous conduit à dire que si à une longueur d'onde donnée correspond une couleur, l'inverse n'est pas forcément vrai : par exemple, le jaune perçu peut être celui de la radiation monochromatique à 580 nm, mais peut tout autant résulter du spectre de la lumière blanche auxquels on a amputé des longueurs d'onde correspondant au violet ou au bleu. Le jaune est alors "polychromatique" dans le sens où il est constitué de plusieurs radiations monochromatiques qui combinées donnent l'impression de jaune : il en faudrait a minima deux pour cela, une rouge à 700 nm et une verte à 530 nm par exemple.

trons au sein du complexe à base de cobalt évoqué ci-dessus). Si la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques (l'un comportant des électrons et un autre n'en comportant pas par exemple) est égale à celle du photon (ou "grain de lumière") que la molécule ou l'atome reçoit, il peut alors se produire une **transition électronique** entre les deux niveaux, c'est-à-dire le passage de l'électron d'un niveau à un autre d'énergie plus élevée grâce à l'énergie amenée par le photon, qui s'en trouve alors absorbée. Parmi toute la lumière que reçoit alors la molécule, on comprend que seule une partie (correspondant à ces transitions) est absorbée et que le reste (la couleur complémentaire) est réfléchi et perçue par notre œil. Chaque molécule ou atome étant différent en termes de structure électronique, il en résulte que ces transitions sont différentes en fonction de l'entité chimique considérée, et donc que les interactions avec la lumière et la couleur finale de l'entité chimique sont différentes^(d).

Chlorure de tris(diéthylamine)cobalt(III)

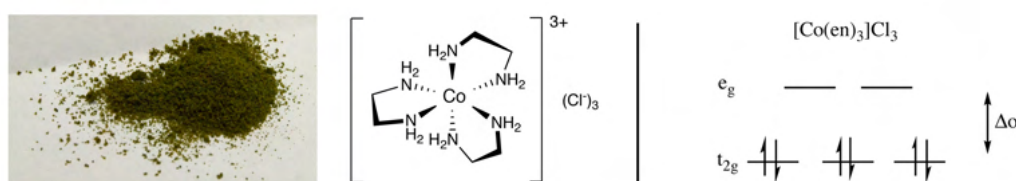


Figure 6 – Gauche : Photographie et structure chimique du complexe [Co(en)₃]Cl₃
Droite : Représentation de certains niveaux énergétiques électroniques du complexe [Co(en)₃]Cl₃. Un photon transportant une énergie de valeur Δ_o peut interagir avec le complexe : il peut alors se produire le phénomène d'absorption, consistant en la promotion d'un électron peuplant les niveaux d'énergie notés ici t_{2g} vers un niveau d'énergie supérieure, noté e_g. On parle de transition électronique. Le complexe n'absorbant pas les autres photons, il réfléchira les autres radiations correspondantes et apparaîtra globalement vert.

Source : Lilian Guillemeney

(d). Au sein des **composés inorganiques**, tels que les pigments minéraux employés en peinture, les causes principales de la couleur résident alors en la présence d'éléments qui interagissent alors avec la lumière visible. Il peut s'agir d'**impuretés** ou d'entités chimiques particulières, tels que des **ions métalliques** et principalement des ions de métaux de transition ; chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre... Selon la nature de cet ion et également son environnement moléculaire (molécules s'y rattachant, etc.), les spectres d'absorption de ces ions seront différents, et cela explique aussi pourquoi un même ion métallique peut-être à l'origine de couleurs différentes (exemple du cobalt qui peut donner du bleu ou du violet et même du rose - Figure 15). D'autres phénomènes plus complexes peuvent bien entendu expliquer les couleurs de composés chimiques (transfert de charge entre deux molécules ou entre un ion métallique et une molécule, défauts cristallins, etc...) Dans le cas du bleu outremer décrit plus haut par exemple, la couleur n'est pas due à une substance métallique, contrairement à celle de la plupart des pigments minéraux, mais au radical anion soufre S₃^{•-} qui est emprisonné dans une cage d'alumosilicate...

Au sein des **composés organiques**, la structure électronique même de ces derniers peut expliquer leur couleur : c'est le cas de nombreux colorants organiques, où les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la structure chimique et n'ont besoin que de peu d'énergie, assimilable à celle de la lumière visible, pour pouvoir transiter d'un état énergétique à un autre.

Certains chimistes tels que Michel-Eugène Chevreul ont longtemps travaillé sur la perception des couleurs. De ses travaux sur les teintures en 1839, il a élaboré la "**loi du contraste simultané des couleurs**", selon laquelle lorsqu'on juxtapose deux couleurs complémentaires, elles acquièrent plus d'éclat. Cela aura grandement inspiré les artistes peintres de l'époque, tant impressionnistes^(e) comme Monet que post-impressionnistes comme Seurat, Signac ou Delaunay. Ainsi, l'exemple phare de l'application de cette loi peut se trouver dans le tableau *Impression Soleil Levant* de Claude Monet (Figure 7). Devant cette toile fondatrice du mouvement impressionniste, le spectateur a l'impression que la clarté de la couleur du soleil est très prononcée par rapport au reste de l'image, peut-être par une densité différente en pigment ou par une technique picturale particulière. Mais, en passant cette photo en noir et blanc (Figure 7), on se rend compte qu'il n'en est rien et que Monet a juste très habilement su jouer sur un "simple" contraste chromatique, basé sur la loi du contraste simultané des couleurs, en utilisant la complémentarité des couleurs entre le bleu et l'orange.

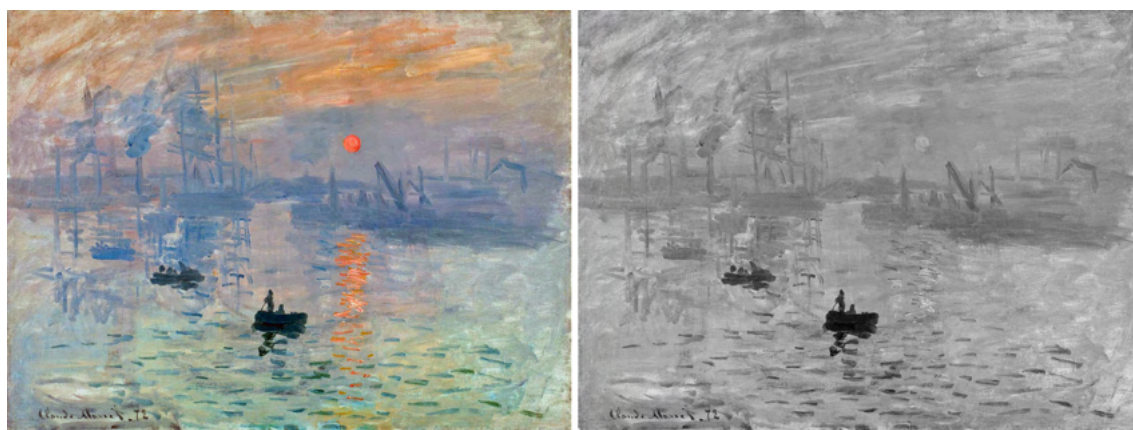


Figure 7 – *Impression Soleil Levant* (1873) de Claude Monet. Le soleil et ses reflets n'apparaissent plus sur la version en noir et blanc du tableau, montrant que la clarté de la couleur du soleil est la même que celle des couleurs du fond et que Monet n'a astucieusement joué "que" sur une illusion de contraste chromatique.

Source image : Wikipedia

Nous voyons alors que la définition de la couleur dépasse le simple cadre physico-chimique que nous avons détaillé jusqu'à présent, puisqu'il nous faut également prendre en compte les sensations physiologiques que nous procure la vue d'un tableau et des couleurs qu'il contient pour pouvoir les définir pleinement.

(e). Mouvement artistique apparu en France dans les années 1860, initié d'après les travaux d'Édouard Manet, et regroupant de nombreux artistes comme Claude Monet, Gustave Caillebotte, Paul Cézanne, Edgar Degas, Berthe Morisot, Pierre-Auguste Renoir, Camille Pissarro, ou encore Alfred Sisley. Les artistes se libèrent alors des codes picturaux en vigueur et veulent transcrire, le plus souvent en plein air, les sensations qu'ils éprouvent face à leurs sujets d'étude.

I.4 Définition physiologique de la couleur

Notre **œil** est un véritable capteur à couleurs et est constitué pour ce faire de cellules photosensibles, les cônes et les bâtonnets (Figure 8.A.). Les **cônes** sont responsables de la vision en couleur et pour une lumière de forte intensité (diurne par exemple). Ils constituent 5% des cellules photosensibles de notre œil et sont concentrées autour d'une petite zone de la rétine appelée fovéa. Les **bâtonnets** permettent une vision en environnement de faible intensité lumineuse, principalement nocturne.

Lorsqu'un grain de lumière (ou photon) frappe la rétine qui contient ces cellules, un phénomène purement chimique (photochimique plus exactement) se produit et aboutit sur une cascade de réactions qui se traduit quasi instantanément en un influx nerveux envoyé au cerveau via le nerf optique. Ce phénomène chimique consiste en un changement de configuration du pigment photosensible qu'elles contiennent : soit des iodopsines dans le cas des cônes, soit de la rhodopsine dans le cas des bâtonnets.

Si l'on prend l'exemple de la **rhodopsine**, le processus à l'origine de l'influx nerveux et donc de la vision consiste en un changement de sa configuration au niveau de la double liaison C=C, passant d'une configuration (Z) à une configuration (E) sous l'absorption d'un impact lumineux (Figure 8.B.). Ce mécanisme est très sensible puisqu'il suffit qu'un seul photon frappe la rétine pour que l'œil puisse le percevoir ! La rhodopsine (dite activée) de configuration (E) s'isomérisé ensuite de nouveau en rhodopsine de configuration (Z), ce qui lui permet de réagir de nouveau avec les photons.

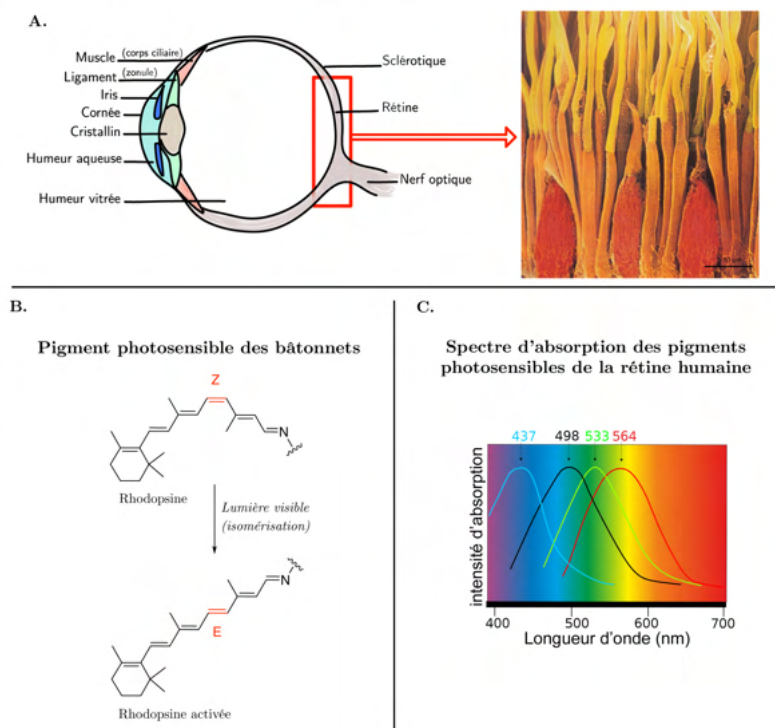


Figure 8 – A. Schéma de l'œil et image de microscopie électronique des cellules photoréceptrices humaines, cônes et bâtonnets (fausse couleur)

B. Changement de conformation de la molécule de rhodopsine sous un impact lumineux (photon) entraînant le changement de configuration de la double liaison indiquée en rouge et engendrant le mécanisme de la vision . C. Spectre d'absorption des pigments photosensibles de la rétine humaine. Les courbes en couleur concernent les trois types d'iodopsine des cônes, la courbe noire la rhodopsine des bâtonnets.

Source : Lilian Guillemeney / Image microscopie et spectre en C : Wikipedia

L'impression colorée résulte alors d'une interprétation du cerveau des différents signaux électriques résultant des réactions se produisant au sein des cônes et des bâtonnets. Du fait de la constitution de ces cellules et des pigments photosensibles qu'elles contiennent, la rétine de l'œil produit une **réponse spectrale trichromique** (Figure 8.C.) : les cônes sont en effet sensibles au bleu, au vert, et au rouge. Ce n'est donc peut-être pas un hasard si le rouge, le vert et le bleu ont été choisis par l'homme comme couleurs élémentaires primaires dans la synthèse additive évoquée précédemment (Figure 3). Les bâtonnets quant à eux sont plutôt sensibles aux lumières bleues/violettes, ce qui explique pourquoi, la nuit, tout nous semble bleuté.

Pour caractériser une couleur au sens physiologique du terme, les peintres auront défini trois notions : la **teinte**, pour distinguer les différentes sensations colorées perçues par notre cerveau, la **saturation** qui exprime la pureté d'une couleur (qui est alors plus ou moins "lavée de blanc") et la **clarté** (ou luminance), qui représente l'intensité lumineuse perçue par notre œil (Figure 9).

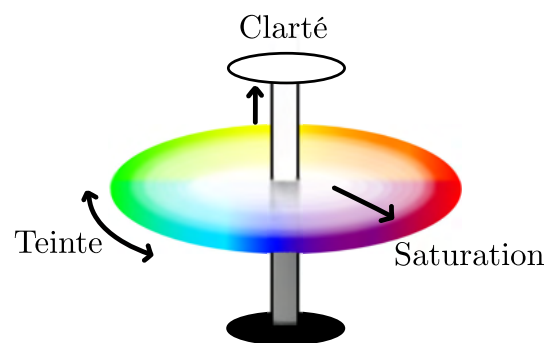


Figure 9 – Pour caractériser une couleur, trois paramètres sont nécessaires : sa teinte, sa clarté et sa saturation. Les teintes pures correspondent à des couleurs dites saturées (périphérie du disque). La saturation diminue quand on se rapproche du centre. La clarté est portée sur l'axe vertical.

Source : Lilian Guillemeney

Prenons l'exemple de ce tableau des frères Van Eyck, pionniers de la peinture à l'huile, *La vierge du chancelier Rolin*. Admirez le plissé de la robe en Figure 10. On pourrait se demander combien de pigments les artistes ont dû utiliser pour obtenir toutes ces nuances de rouge allant jusqu'au noir profond. Mais on serait loin de se douter qu'ils n'en ont en fait utilisé qu'un seul et ont joué sur la clarté et la saturation de la couleur, notamment en utilisant la technique dite du **glacis**.

En ajoutant une couche de peinture translucide constituée d'un pigment unique en faible quantité sur un fond blanc, les artistes ont su donner l'impression que la lumière provenait du tableau même. De plus, l'empilement de telles couches fines d'un même pigment en suspension diluée augmente la saturation de la couleur, d'une manière qu'on ne pourrait atteindre par simple mélange de pigments, jusqu'à obtenir un dégradé d'impressions colorées.

A travers cet article, nous avons donc vu que la couleur d'un objet dépendait de trois éléments : tout d'abord de la **source lumineuse**, qui apporte son lot de radiations monochromatiques et donc de couleurs données pour éclairer l'objet. Pour s'en convaincre, on pourra observer un même objet coloré soumis à différentes sources

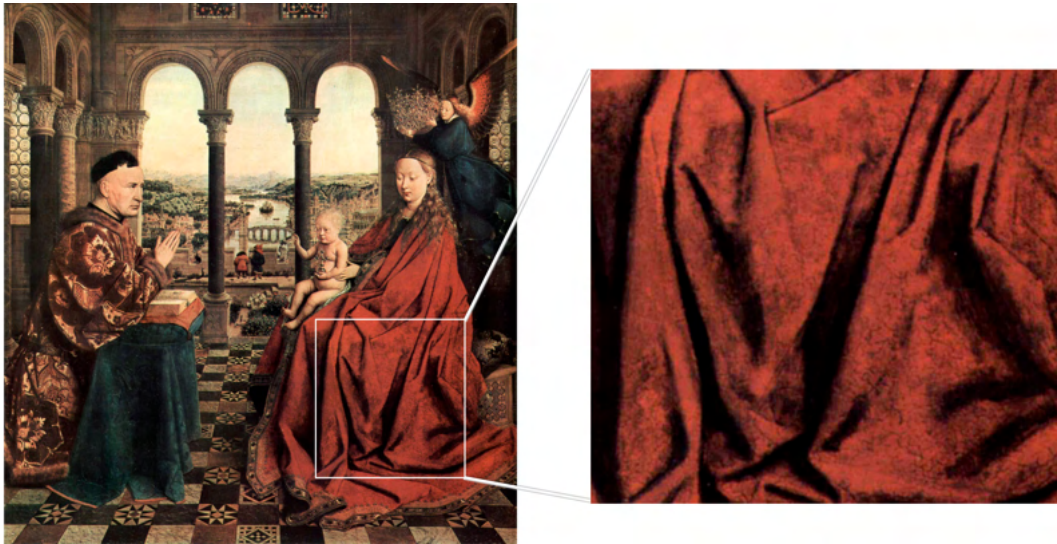


Figure 10 – Gauche : *La Vierge du chancelier Rolin* (1390-1431) de Jan Van Eyck, mettant en évidence la technique du glacis et l'illusion que la lumière provienne du fond du tableau.

Droite : détail de la robe. Les couleurs les plus foncées des plis ne sont pas obtenues en mélangeant un pigment rouge et un pigment noir, mais en superposant plusieurs couches d'un pigment unique.

Source image : Wikipedia

lumineuses colorées, comme exposé en Figure 11. Ensuite, de **l'objet** en lui-même, à savoir la matière colorante considérée, mais également le **support** sur lequel elle est appliquée, qui renvoie la lumière qu'ils ont reçue de la source en en modifiant éventuellement la composition spectrale, du fait de leurs compositions chimiques et propriétés physiques. Enfin, la couleur de cet objet dépendra de notre **œil**, qui reçoit cette lumière réfléchiée par l'objet et qui fait que la couleur est avant tout une sensation physiologique.

Quoiqu'il en soit, les peintres n'auront de cesse façonné leurs tableaux par la recherche et l'alliance des justes couleurs, et nous verrons dans un second article les matériaux qu'ils auront utilisés pour cela, toujours en faisant le lien avec la chimie qu'ils contiennent. Car comme l'expliquait Joan Miró, « *Un tableau doit être comme des étincelles, il faut qu'il éblouisse comme la beauté d'une femme ou d'un poème. Il faut qu'il ait un rayonnement comme ces pierres dont les bergers pyrénéens se servent pour allumer leur pipe... L'art peut mourir, ce qui compte c'est qu'il ait répandu des germes sur la terre* ».



Figure 11 – Gauche : Éclairés sous une lumière blanche, les objets apparaissent bleus avec des éléments noirs. Les pigments bleus des objets absorbent toutes les radiations colorées qui leur parviennent sauf le bleu, qui est réfléchi.

Milieu : Éclairés par une lumière orangée/rouge, les objets apparaissent entièrement noirs et il est impossible de discerner les zones noires des zones bleues observées précédemment sous lumière blanche. En effet, seules des radiations qui sont susceptibles d'être absorbées par les pigments des objets éclairent ces derniers (aucune radiation bleue) : les objets apparaissent noirs, ne réfléchissant aucune radiation qui les éclaire.

Droite : Éclairés par une lumière bleue, les objets apparaissent comme sous lumière blanche. En effet, dans ce cas seules des radiations qui ne peuvent être absorbées par les pigments des objets éclairent ces derniers (uniquement des radiations bleues) : ces radiations sont donc réfléchies, et les objets renvoient la couleur bleue qui les éclaire. Les zones noires absorbant toutes les radiations qui leurs parviennent, elles apparaissent toujours noires, quel que soit l'éclairage.

Source : Lilian Guillemeney

II Anatomie chimique d'une œuvre picturale

Après avoir défini ce qu'était la couleur et les jeux de perception visuelle auxquels s'adonnaient les peintres, nous allons nous intéresser à la constitution même d'une toile, d'un point de vue plus pratique. Nous aborderons la chimie d'une œuvre picturale au sens propre et matériel du terme et nous verrons que les chimistes de l'époque contemporaine auront su apporter de nombreuses innovations scientifiques et techniques propices à l'épanouissement créatif des artistes.

Un premier exemple de cela pourrait résider en la création du *bleu Klein*, couleur phare de l'artiste du même nom. Au départ de cette couleur particulière réside un pigment, le bleu outremer, composé de Lazurite (de formule chimique : $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}][\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}]_x$, Figure 12). Cette espèce chimique était pendant longtemps extraite du lapis-lazuli, une pierre précieuse originaire d'Afghanistan, après de difficiles et longs procédés de traitement. Très prisé dès le Moyen-Âge en Europe pour réaliser les enluminures des moines copistes, le bleu outremer était néanmoins très cher et se vendait même parfois au prix de l'or puisqu'il fallait le faire venir d'*au-delà des mers*, comme son nom l'indiquait. Ce n'est qu'en 1826 que le chimiste et industriel lyonnais Jean-Baptiste Guimet réussit à le synthétiser chimiquement, permettant ainsi d'abaisser son coût à 800 francs par kilogrammes contre 6 000 à 10 000 francs le kilo pour son équivalent naturel.

De cet équivalent synthétique, Yves Klein aura obtenu la substance bleue brevetée à son nom en le mélangeant avec un liant, un acétate de vinyle, fourni par les chimistes de Rhône-Poulenc, ce qui permit à l'artiste d'obtenir une pâte fluide qui se rétracte en séchant et laisse apparaître le grain du pigment.

Il est possible de retrouver un ou plusieurs pigments caractéristiques non seulement à chaque période de l'histoire, mais également à chaque artiste. Nous pourrions ainsi donner l'exemple de Picasso qui n'utilisait durant sa période bleue que les pigments de bleu de cobalt et de bleu de Prusse, ou d'autres artistes comme Klein évoqué auparavant ou Soulage qui ont nourri un travail autour d'une couleur et



Figure 12 – Gauche : Fragment de lazurite provenant d'Afghanistan.

Milieu : Enluminure du *Book of Kells* (*L'Arrestation du Christ*), exposé au Trinity College de Dublin. Réalisé dans les années 800 par des moines copistes de culture celtique, cet ouvrage religieux médiéval est parfois considéré comme l'un des plus somptueux encore en état actuellement. Ses motifs ornementaux sont nombreux, d'une grande beauté et complexité, et utilisent une large palette de couleurs : du noir (bougie) au rouge (réalgar), en passant par le jaune (orpiment), le vert émeraude (malachite broyée) et bien entendu le bleu (lapis-lazuli d'Afghanistan).

Droite : *L'accord bleu* (RE 10), de Yves Klein (1960), faisant usage de la couleur « *International Klein Bleu IKB 191* », à base de lazurite.

Source : Wikipedia

d'un pigment en particulier (respectivement bleu et noir). Nous allons ainsi décrire quelques pigments en se concentrant sur leur place dans les principales civilisations et périodes temporelles de notre histoire. Nous verrons ensuite comment furent appliqués ces pigments sur les toiles des peintres, et les différents liants utilisés en ce sens. Mais avant tout, il nous semble important de parler du processus de création à l'origine de toutes œuvres, et pour ce faire nous allons donner parole dans la vidéo suivante à un artiste peintre du Charolais, Patrick Torrès (Figures 13 et 14 et lien vidéo ci-dessous).

Interview du peintre Patrick Torrès, disponible ici :

<https://www.youtube.com/watch?v=I5uffI5e1-M>

En cas de problème pour accéder à la vidéo, me contacter pour que je vous la transmette par un autre moyen...



Figure 13 – Patrick Torrès et son tableau, "Corbac"



Figure 14 – *La symphonie du nouveau monde*, de Patrick Torrès.
Source : Lilian Guillemeney

II.1 Une brève histoire des pigments à travers le temps

Par **pigments**, nous entendons la matière colorante ("*pigmentum*" en latin) utilisés par les artistes pour colorer leurs œuvres. Ces pigments sont dispersés au sein d'une espèce liquide appelée **liant**, qui est ensuite appliquée sur un support (bois, toile...), ce qui permet ainsi une distribution homogène des pigments et donc de la couleur voulue sur la zone à peindre. Édifices chimiques de natures pouvant être très différentes (complexes de métaux de transition, oxydes, molécules organiques, etc.), il existe une multitude de pigments, tant en couleurs qu'en propriétés, d'origine aussi bien végétale, qu'animale ou même aujourd'hui synthétique (Figure 15).

Certains éléments chimiques se retrouvent très fréquemment au sein de tels composés colorés, et c'est par exemple le cas du chrome, du grec "*chroma*" signifiant couleur, dont le nom vient justement de la diversité de couleurs de ses sels, allant du rouge au vert en passant par le jaune. Le pigment vert d'oxyde de chrome a d'ailleurs originellement donné sa couleur au dollar américain.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	Nat.	Synth.	COMMENTAIRES
Ocre jaune*	Fe ₂ O ₃	X		Oxyde ferrique ou goëthite.
Orpiment (jaune) *	As ₂ S ₃	X	X	Employé par les Égyptiens. Fabriqué au Moyen Âge en fondant du réalgar (As ₂ S ₃) et du soufre.
Jaune de plomb d'étain	Pb ₃ SnO ₄		X	Préparé en chauffant un mélange de PbO et SnO ₂ . Deux variétés cristallines différentes : type I et II.
Jaune de Naples*	Pb ₃ Sb ₂ O ₇		X	Employé par les verriers égyptiens. Préparé en chauffant un mélange de PbO et Sb ₂ O ₃ .
Jaune de cadmium	CdS.ZnS		X	Existe en quatre nuances : citron, clair, moyen, foncé.
Ocre rouge*	FeOOH	X	X	Oxyhydroxyde de fer ou hématite. Naturel ou préparé par chauffage de la goëthite.
Vermillon (rouge) *	HgS	X	X	Nom du minéral : cinabre. Synthétisé dès le VII ^e siècle en Perse.
Minium (rouge orangé) *	Pb ₃ O ₄		X	Obtenu dans l'Antiquité (appelé rouge de saturne) en chauffant du blanc de plomb.
Rouge de cadmium	CdS.CdSe		X	Surtout employé pour la peinture sur porcelaine.
Laque de garance*	Colorant organique : alizarine	X	X	Extrait des racines de la garance. Fixation sur une poudre minérale blanche : pigment laqué.
Carmin de cochenille*	Colorant organique : acide carminique	X	X	Extrait d'un insecte. Pigment laqué. Passe à la lumière.
Malachite *	Cu(OH) ₂ .CuCO ₃	X	X	Pierre semi-précieuse. Ne pas confondre avec le vert de malachite qui est un composé organique.
Vert-de-gris*	Cu(CH ₃ COO) ₂ . [Cu(OH) ₂] ₂ .2H ₂ O		X	Acétate basique de cuivre. Ne pas confondre avec le carbonate hydraté de cuivre qui se forme sur le cuivre en milieu humide.
Vert Véronèse	3 Cu[AsO ₂]. Cu(CH ₃ CO ₂) ₂		X	Du nom du peintre italien Véronèse (Paolo Caliari) né à Vérone en 1528.
Vert oxyde de chrome	Cr ₂ O ₃	X	X	Préparé par réaction de l'acide borique avec le bichromate de potassium. Différent du vert de chrome.
Vert émeraude	Cr ₂ O ₃ .2H ₂ O		X	Obtenu par hydratation du vert oxyde de chrome.
Vert de chrome	Fe ₂ [Fe(CN) ₆] ₃ + PbCrO ₄ .PbSO ₄		X	Mélange de bleu de Prusse et de jaune de chrome. Principe des verts anglais.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	Nat.	Synth.	COMMENTAIRES
Azurite (bleu azur)*	Cu(OH) ₂ .2CuCO ₃	X		Origine naturelle (gisements de cuivre).
Outremer (bleu)*	[Na ₂ Ca] ₃ [Al ₃ Si ₃ O ₂₃] (SO ₄) ₂ .S.Cu	X	X	Constituant essentiel du lapis-lazuli : lazurite. Outremer de synthèse obtenu par J.-B. Guimet en 1828.
Bleu de prusse	Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂		X	Découvert par hasard par Dippel à Berlin en 1710.
Bleu de cobalt	CoO.Al ₂ O ₃		X	Procédé mis au point par le chimiste français Thénard en 1802.
Bleu de céruléum	Co ₂ SnO ₄		X	Existe depuis les années 1860.
Violet de cobalt - foncé	Co ₂ (PO ₄) ₂		X	Les violets de cobalt sont les seuls pigments violets solides de la palette.
- clair	Co ₂ (AsO ₄) ₂		X	
Blanc de plomb*	2 PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	X	X	Appelé également blanc de céruse.
Blanc de zinc	ZnO		X	Extrait d'un minéral (blende).
Blanc de titane	TiO ₂		X	Pigment très lumineux (indice de réfraction élevé).
Noir de carbone*	C	X	X	Obtenu par calcination. D'origine animale (noir d'os, noir d'ivoire) ou végétale (noir de suie).
Oxyde de manganèse*	MnO ₂	X	X	
Noir de Mars*	À base de FeO	X	X	

*Connu depuis l'Antiquité

Figure 15 – Quelques pigments bien connus et leurs formules chimiques.

Source : *La Chimie et l'Art, EP, Actualité chimique*

Durant la **préhistoire**, les **ocres** composaient la majorité des pigments utilisés. Parmi celles-ci, nous pouvons mettre en lumière deux pigments à base de fer : la goëthite jaune et l'hématite rouge (Figure 16). Déjà utilisés sur le site préhistorique de Troubat en 11 000 avant notre ère, ces minéraux sont l'exemple de la première transformation chimique de pigments par l'homme, puisqu'il fut montré que les hommes chauffaient alors des blocs de pierre jaune pour en façonner la couleur et ensuite les broyer pour en faire des pigments. Ainsi à 300°C, un mélange de goëthite et d'hématite est obtenu, donnant une couleur orange, alors qu'à 950°C seule de l'hématite et donc du rouge est obtenu. La réaction chimique à la base de ce changement de couleur consiste en une déshydratation de la goëthite, modélisable par l'équation chimique suivante :



25% des blocs d'hématite trouvés sur le site de Troubat furent obtenus par un tel procédé, le reste étant d'origine naturelle. Les ocres jouent ainsi un rôle important et récurrent tout au long de l'histoire picturale, et notamment en France où elles furent exploitées dès 1785 dans les célèbres carrières du Roussillon.



Figure 16 – Gauche : Cheval peint à l'aide d'ocre jaune (probablement goëthite), grotte de Lascaux, France (19 000 BP) ;

Milieu : Main humaine sur les murs de la grotte du Pech Merle, France, détournée avec de l'ocre rouge (probablement hématite, 25 000 BP) ;

Droite : Carrière d'ocres du Roussillon (Provence, France)

Source : *Wikipedia*

Plus tard et en **Égypte**, c'est le **bleu et le vert égyptien** qui s'imposent (Figure 17). Ces pigments sont les premiers pigments synthétiques de l'histoire, et le procédé exact pour obtenir ces derniers est resté secret des égyptiens et s'est ainsi perdu dans l'Histoire. Nous savons juste qu'il s'agit de mélange de composés calcaires, siliceux et cuivreux. Ces pigments contiennent tous deux un composé de formule CaO.CuO.4SiO_2 , avec de la silice sous forme de quartz et de tridymite. Les réactifs de base qu'utilisaient les égyptiens devaient être chauffés entre 870 et 1100°C pour obtenir le bleu, tandis que pour obtenir du vert, des températures de chauffage entre 900 et 1150°C et la présence d'une atmosphère oxydante étaient nécessaires. Le vert égyptien s'est en outre également avéré plus riche en sodium et plus pauvre en cuivre que le bleu égyptien. Combiné au jaune doré donné par l'orpiment (pigment toxique à base de sulfure d'arsenic As_2S_3) et au rouge du vermillon (toxique également car contenant du mercure sous forme de sulfure HgS), ces couleurs représentent les couleurs phares de l'ère égyptienne.

Si l'on avance encore dans le temps, nous pourrions noter l'avènement des pigments blancs lors du **Moyen-Âge**. Parmi ceux-ci, le **blanc** de plomb de formule $[\text{2PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2]$ retiendra toute notre attention (Figure 18). Utilisé en tant que fard dans la Grèce Antique et en France du XIV^{ème} au XVIII^{ème} siècle, ce pigment présente un haut indice de réfraction qui lui donne un aspect blanc très lumineux. De plus il avait un pouvoir couvrant fort et servait d'agent siccatif facilitant le séchage de l'huile utilisée comme liant pour ce dernier. Son seul défaut était de noircir à l'air (et plus tard à la pollution atmosphérique) et d'être toxique, ce qui lui vaudra d'être remplacé par le sulfure de zinc en 1845 (pigment utilisé par Van Gogh par exemple), puis par le blanc de titane en 1919, plus diffusant et qui donne plus de blancheur.

La synthèse historique du blanc de plomb n'en est pour le moins pas inintéressante : on exposait des feuilles de plomb à des vapeurs de vinaigre pendant plusieurs semaines dans un récipient en argile. L'acétate de plomb ainsi obtenu était ensuite transformé en carbonate par une réaction avec du dioxyde de carbone, qui provenait par exemple du fumier local. La croute de blanc de plomb qui se formait alors était séparée du métal n'ayant pas réagi, puis broyée et lavée. Il faudra attendre 1801 et le procédé Thénard en France pour changer et faciliter la production de ce pigment.



Figure 17 – Cuve (gauche) et couvercle (milieu) du cercueil d’Imeneminet (1069-664 av. JC), musée du Louvre.

Droite : Stèle au chanteur Djedkhonsouiefânkh jouant de la harpe devant le dieu Rê-Horakhty (1069-664 avant J.-C.), musée du Louvre - Les couleurs observées sont typiques et caractéristiques de l’art égyptien, avec notamment le bleu et le vert égyptien, le rouge du vermillon ou le jaune de l’orpiment.

Source : Lilian Guillemeney



Figure 18 – Gauche : *Etude de deux têtes*, 1609, Huile sur bois de Rubens, Metropolitan Museum of Art of New York City. Le pigment blanc utilisé par Rubens était très probablement du blanc de plomb.

Droite : *Pierrot*, de Antoine Watteau (1719). Le blanc de plomb (dit aussi céruse), utilisé en abondance dans la toile, pourrait être une des causes de la mort de son créateur.

Source : Lilian Guillemeney / Pierrot : Wikipedia

Bien de nombreux pigments auront ensuite été utilisés à compter du XIX^{ème} siècle suite à l'essor de la peinture et des nombreux mouvements artistiques et créatifs nés en Europe. Parmi eux nous pourrions citer les **pigments laqués**, à base de colorants organiques, que l'on transformait en pigments en les rendant insolubles par fixation sur une poudre minérale blanche comme de la calcite, de l'argile ou de l'alumine. La **laque de garance** en est un exemple et était déjà utilisée par les peintres grecs et comme fard rose. Elle était issue de la plante méridionale du même nom, dont on extrayait le rouge de ses racines (alizarine) jusqu'en 1868 où la culture de la garance pour la teinture fut stoppée, en raison des trouvailles des chercheurs de BASF autour d'une méthode de synthèse chimique moins coûteuse et fastidieuse du composé colorant d'intérêt. Le **carmin de cochenille** constitue aussi un pigment laqué connu et fut employé par Michel-Ange. Il provient de la cochenille, insecte parasite des figuiers de barbarie. Le problème de ces pigments laqués réside principalement en leur instabilité à la lumière, et donc leur décomposition. C'est surtout le cas de la **laque géranium** (provenant non pas du géranium mais d'un colorant de synthèse, l'éosine, qui en a la couleur), employée par Van Gogh en 1890 et qui malheureusement "passe à la lumière" et s'affadit au fil du temps (Figure 19).

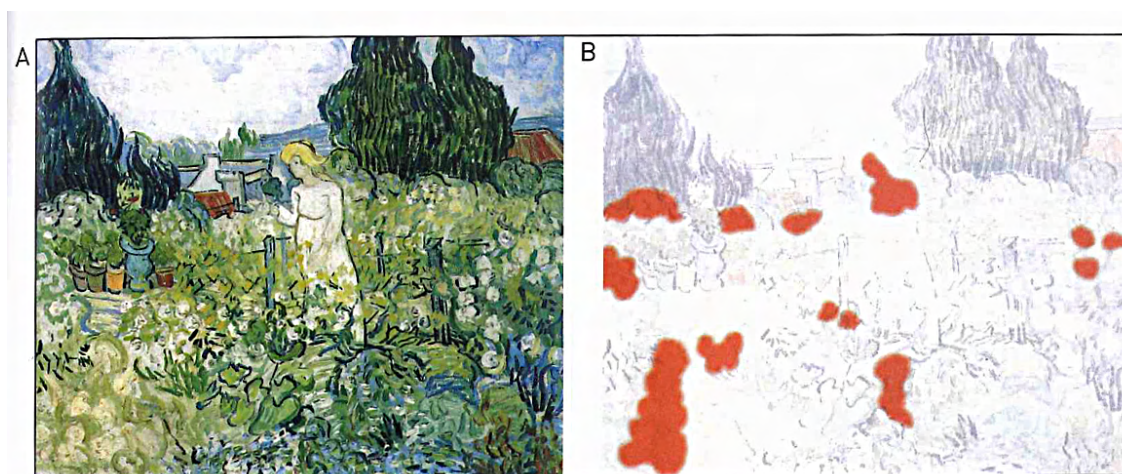


Figure 19 – Gauche : *Mademoiselle Gachet au jardin* de Vincent Van Gogh (1890),
Droite : Zones décolorées ayant contenu de la laque géranium avant qu'elle ne se dégrade avec le temps.
Source : La Chimie et l'Art, EP, Actualité chimique

Nous voyons ainsi les rôles importants que peut jouer la chimie dans l'apport de matières colorantes pour les peintres. Tout d'abord, elle permet de fournir par synthèses chimiques les composés colorés historiquement utilisés **plus facilement, en plus grosse quantité et à des coûts bien moindre** qu'en utilisant les procédés classiques d'extraction et de transformation de la matière naturelle dont on les tirait.

De plus, elle permet de fournir des **substituts intéressants à des pigments toxiques** (comme le jaune de Naples par exemple, à base de cadmium et utilisé un temps par Van Gogh, ou encore le blanc de plomb ou le rouge vermillon évoqués auparavant) qui ont été fatals pour nombre d'artistes peintres. Elle fournit également des **alternatives à des pigments qui s'avèrent se dégrader** et ne pas tenir dans le temps. Enfin, les chimistes répondent aux besoins des peintres, en **créant de nouveaux pigments et couleurs** (comme le bleu Klein discuté en introduction), dont les propriétés sont souvent ajustées et optimisées.

Le **bleu phtalo** et le **vert monastrial** sont ainsi et par exemple des purs produits

de l'industrie chimique. Leur découverte, pourtant accidentelle en 1938, a donné lieu à une utilisation fréquente de ce type de pigments, tant ils résistent à la lumière et aux fortes variations de température et d'humidité. De nature organométallique (c'est-à-dire constitués d'un ion métallique entouré de ligands organiques), ils permettent notamment d'imiter les pigments anciens pour réaliser des glacis et ainsi jouer sur la lumière au sein du tableau. Enfin, certains peintres modernes exploiteront la chimie jusqu'à utiliser des **pigments fluorescents**, c'est-à-dire des pigments qui émettent eux-mêmes leur propre lumière et couleur et permettent de créer des effets visuels nouveaux au sein des œuvres.

Le point commun entre tous ces pigments réside néanmoins dans le fait qu'il faut une autre espèce, liquide, qui puisse permettre leur application homogène et uniforme sur le support voulu. Le choix de cette espèce chimique et relativement important puisqu'il en découlera nombre d'effets visuels, de texture mais aussi de résistance à l'usure du temps, et nous allons ainsi parler par la suite de ces espèces dénommées liants.

II.2 Les différents liants utilisés en peinture

Les **liants** sont les garants de la tenue matérielle de l'œuvre et peuvent être de toutes formes, allant de l'eau à des huiles végétales en passant par la salive, l'urine ou des solvants organiques issus de la pétrochimie. Les pigments doivent tout d'abord être broyés, ce qui n'était pas forcément chose aisée auparavant et surtout pour les pigments noirs, à l'origine de l'expression "*broyer du noir*". Une fois broyés, les pigments doivent être suspendus dans un liant pour pouvoir être appliqués sur la toile ou le support artistique. Nous nous intéresserons tout d'abord au cas de l'**eau**. Les œuvres créées avec ce medium sont en majorité des **gouaches** ou des **aquarelles** : la différence entre ces deux types de peinture vient de la quantité de gomme arabique (sucres solubles dans l'eau) qui assure la dispersion des pigments et l'adhérence au support. Peu de gomme arabique est utilisé dans le cas de l'aquarelle (Figure 20), pour garder des effets de transparence, mais beaucoup de cette dernière est utilisé pour la gouache, afin d'avoir des couleurs mates et satinées.

En outre, à compter du XV^{ème} siècle, les artistes italiens développèrent un **procédé particulier, dit *a tempera***, qui assure une excellente conservation de leurs œuvres au cours du temps à condition qu'elles soient stockées dans une atmosphère sèche, en présentant un jaunissement nul et un temps de séchage très court. De plus, ce procédé permet de donner une certaine fraîcheur aux couleurs, qui tirent plutôt sur des tons pastels (Figure 21).

Le procédé *a tempera*, qui fait partie des procédés dit détrempe, a la particularité d'utiliser de l'**œuf**, qui est ajouté à l'eau avec d'autres ingrédients comme de l'huile, du vernis, de la cire ou du vinaigre. En effet, l'œuf contient une proportion importante de lécithine (30%), localisée dans le jaune d'œuf notamment. Le constituant principal de la lécithine, une phosphatidylcholine, permet ainsi de stabiliser les émulsions dans lesquelles les pigments sont dispersés, tout comme elle stabilise une mayonnaise. Cette molécule contient en effet une tête polaire (possédant une grande affinité pour l'eau) et une queue hydrophobe (insoluble dans l'eau mais qui a une affinité avec les huiles), et est à même de stabiliser les émulsions faites avec tous ces ingrédients de nature différente et donc de donner les propriétés évoquées précédemment pour ce type de peintures.

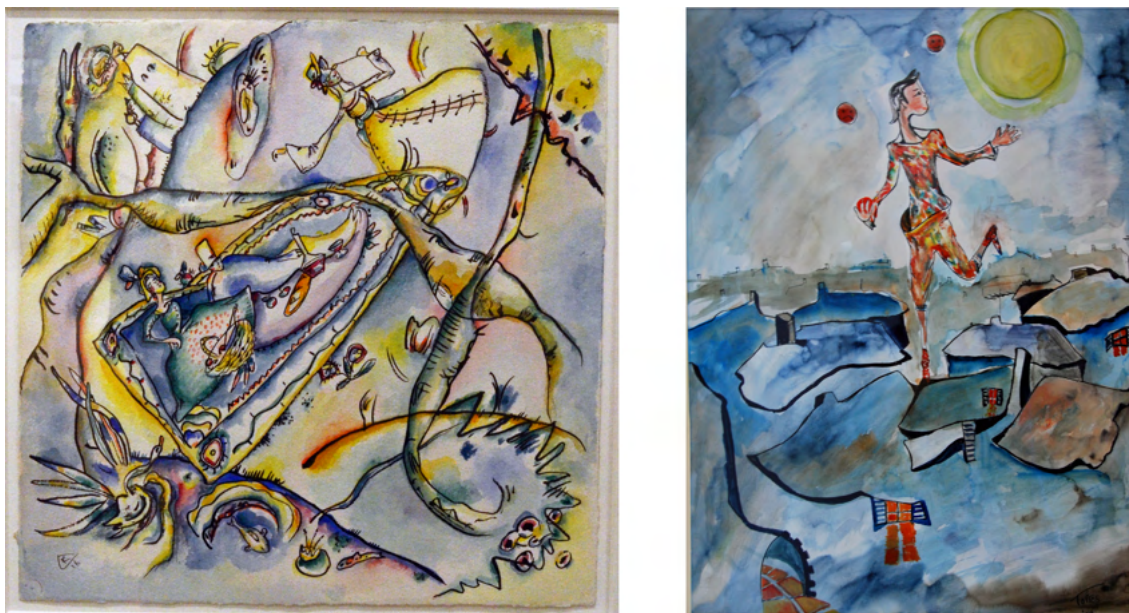


Figure 20 – Gauche : *Picnic* (1916), de Vasily Kandinsky, aquarelle exposée au musée Guggenheim de New York.
Droite : *Le jongleur de lune*, aquarelle, de Patrick Torrès
 Source : Lilian Guillemeney



Exemple de phosphatidylcholine
 (palmitoyl-oleyl-sn-phosphatidylcholine)

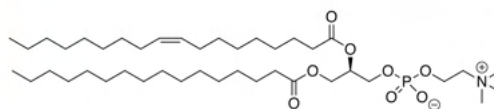


Figure 21 – *La naissance de Vénus*, de Sandro Botticelli (1485, procédé *a tempera*). A droite figure un exemple de phosphatidylcholine, un type de molécule que l'on retrouve dans le jaune d'œuf et que l'on utilise dans le procédé *a tempera* pour créer des émulsions, à l'instar d'une mayonnaise, entre l'eau et des composés comme de l'huile, du vernis, etc. qui ne sont pas miscible à l'eau.
 Source : *La naissance de Vénus* : Wikipedia / Lilian Guillemeney

On classera aussi les **peintures acryliques** dans la catégorie des peintures à l'eau, où des résines acryliques et autres composés chimiques sont ajoutés pour donner les propriétés voulues pour ces peintures (transparence, pureté des couleurs, viscosité, brillance, séchage court, élasticité, teinte, résistance au temps...)

Néanmoins, s'il est bien d'un liant incontournable dans le domaine des arts picturaux, c'est certainement l'**huile**. Jusqu'au XV^{ème} siècle, l'huile était vue comme un liant de peu d'intérêt, car elle était souvent longue à sécher (c'est-à-dire à former un film souple protecteur sur le support) et jaunissait à la lumière, altérant les couleurs. Les frères Van Eyck ont néanmoins donné ses lettres de noblesse à l'huile comme liant suite à une série d'évolutions techniques qu'ils ont mises au point à son propos. Tout d'abord, ils firent le choix de l'huile de lin, la plus siccative des huiles connues (c'est-à-dire celle qui sèche le plus vite). L'huile de lin est composée d'un mélange de molécules de triglycérides, dont les chaînes hydrocarbonées insaturées peuvent se lier entre elles par l'intermédiaire de ponts oxygénés, résultant d'une réaction radicalaire entre les nombreuses double liaisons C=C contenues dans les molécules de triglycérides et le dioxygène de l'air (Figure 22). Il se forme alors par réticulation un film souple et résistant à la surface du support peint qui protège les pigments du milieu ambiant et donne aux peintures à l'huile toutes leurs caractéristiques. En outre, les frères Van Eyck cuisèrent cette huile pendant plusieurs heures avant son application pour accélérer encore ce processus et rendre ainsi l'huile encore plus siccative. En l'exposant au préalable plusieurs semaines au soleil, ils trouvèrent également le moyen de supprimer la tendance au jaunissement de l'huile, tendance initialement due à la dégradation de résidus végétaux contenus dans l'huile qui s'en trouvèrent éliminés par cette exposition sous UV (photoblanchiment). Enfin, ils rajoutèrent à l'huile ainsi traitée un médium, probablement du baume de térébenthine de Venise ou de l'essence d'aspic et des résines pour ajuster la consistance de la pâte, sa solidité et ses propriétés optiques. Un vernis était ensuite et éventuellement appliqué pour protéger encore plus l'œuvre.

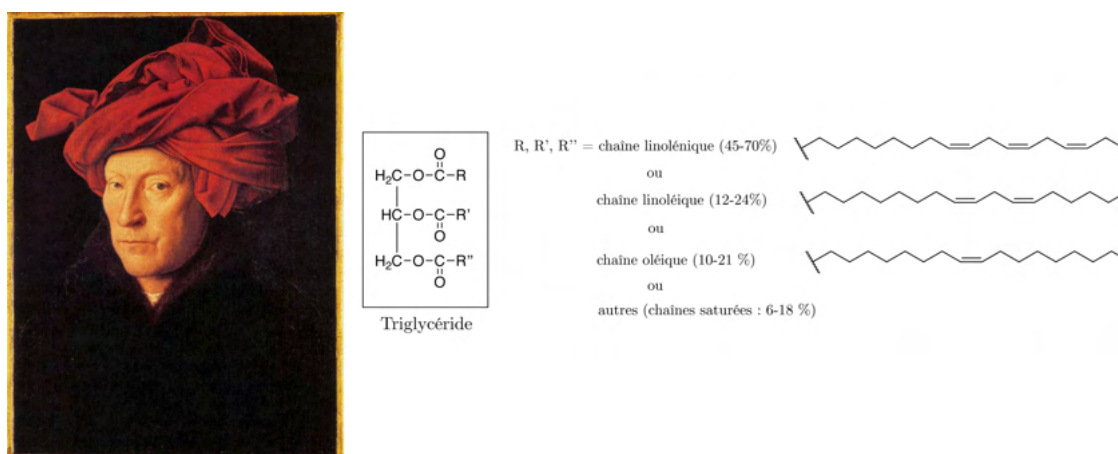


Figure 22 – Gauche : *L'homme au turban rouge*, autoportrait présumé de Jan Van Eyck, peinture à l'huile (1433).

A droite figure la formule chimique de constituants de l'huile de lin, utilisé comme liant. L'huile de lin est composée d'un mélange de triglycérides, qui sont chimiquement ce que l'on appelle des triesters, résultant de l'association par réaction d'estérification d'un trialcool unique, le glycérol, et des acides carboxyliques à chaîne hydrocarbonée longue et insaturée (des acides "gras") que sont l'acide linoléique, l'acide linoléique et l'acide oléique.

Source : *L'homme au turban rouge* : Wikipedia / Lilian Guillemeney

Nous voyons ainsi que les étapes de préparation à l'acte de création pictural pouvaient s'avérer longues et fastidieuses. Il faut attendre 1850 pour qu'un américain, J. Goffe Rand propose commercialement des peintures toute faites, dans des tubes dont l'enveloppe était faite d'une fine feuille d'étain : le **tube de peinture** était né. Il aura permis alors aux peintres de s'affranchir de ces opérations très chimiques de préparation et de mélange de substances, et aura libéré les esprits en termes de création, permettant aux artistes d'aller peindre et créer en dehors de leurs ateliers. Cette révolution technique n'est sans doute pas anodine dans l'explosion artistique que ce même siècle aura connue, dans la diversité des styles et des mouvements picturaux qu'il aura vus naître.

La chimie est donc une alliée essentielle à la création picturale, puisqu'elle accompagne pleinement les artistes dans leur création, en leur fournissant les pigments qui permettront de refléter pleinement leur imaginaire, ou encore en répondant à leurs besoins pratiques en termes de propriétés picturales et de conservation de leurs œuvres. Mais la chimie joue également un grand rôle dans la bonne santé de ces mêmes œuvres, en permettant leur restauration une fois l'épreuve du temps passée, ou encore leur identification et compréhension à l'aide de techniques d'analyses chimiques de pointe que nous présentons dans la partie qui suit.

III Identifier et préserver les œuvres picturales grâce à la chimie

Les plus anciens arts picturaux recensés au monde remontent à plus de 40 000 ans avant notre ère, et sont bien sûr le fruit d'œuvres d'hommes du Paléolithique. La grotte El Castillo en Espagne présente d'ailleurs les plus anciennes peintures de l'humanité connues à ce jour. De nombreux autres sites attestent bien évidemment de la représentation du monde selon les hommes à travers des supports variés et des lignes ou formes artistiques ingénues : nous penserons ainsi à la grotte de Chauvet (31 111 A.P.) ou celle de Lascaux (18 000 A.P., Figure 23), toutes deux situées en France.



Figure 23 – Peinture murale de la grotte de Lascaux représentant des aurochs, espèce aujourd'hui disparue de bovidé.

Source : Wikipedia

Les matériaux utilisés à l'époque étaient tirés directement de la Nature, des végétaux, animaux ou minéraux, et arboraient toute une palette de couleurs et de textures intéressantes à travailler. On aura ainsi recensé sur le site de Lascaux pas moins de 7 pigments différents utilisés pour les peintures murales : du dioxyde de manganèse MnO_2 , de l'oxyde de fer noir Fe_3O_4 , du carbone C pour le noir ; de l'hématite (Fe_2O_3) pour le rouge, de la goethite $\text{FeO}(\text{OH})$ et de l'argile pour le jaune (silicates (par ex. SiO_4^{4-}) ou aluminosilicates (par ex. Al_2SiO_5) hydratés) et de la calcite (CaCO_3) pour le blanc. Au-delà de la constitution de ces peintures, la Chimie se révèle une alliée utile à la préservation de ces dernières, en permettant la compréhension des processus physico-chimiques responsables de leur dégradation et en proposant des solutions innovantes pour y remédier (isolement des œuvres du milieu environnant, traitement chimique ou application de substances protectrices (vernis, résines, etc.)). En outre, les techniques d'analyse chimique mises en œuvre permettent de dépasser ce cadre, en donnant aux historiens de l'art des indices précieux pour la **compréhension d'une œuvre, sur sa composition, son âge, sur la technique artistique** adoptée pour la créer ou encore sur l'environnement de vie même de l'artiste. Par exemple, la détection de carbone graphite sur les fresques de grottes préhistoriques attestent que les tribus ayant créées ces œuvres maîtrisaient le feu ; la détection d'un pigment particulier sur une toile d'un artiste peut aussi permettre d'authentifier et de dater cette dernière, pour peu que l'on connaisse la méthodologie de travail d'un artiste et le matériel qu'il utilisait lors des différentes périodes de sa vie.

Nous allons donner des exemples approfondis de tout cela tout au long de cette dernière partie. Nous commencerons par discuter de la restauration d'une œuvre picturale soumise à l'épreuve du temps et des moyens physico-chimiques mis en œuvre pour détecter sa dégradation, la comprendre, et la traiter. Dans un second temps, nous montrerons que l'analyse chimique d'une œuvre permet de dépasser ce cadre et de révéler des secrets cachés dans l'œuvre, utiles à sa compréhension ou même à son authentification.

III.1 Évaluer par la chimie l'épreuve du temps sur une toile

Le premier exemple que nous souhaiterions arborer concerne le tableau des *Meules de foin en Provence* de Vincent Van Gogh (Figure 24). Terminé en 1888 et actuellement exposée au Musée Kröller-Müller au Pays-Bas, les conservateurs n'auront pu remarquer l'apparition de petites taches blanchâtres à la surface de la peinture (Figure 24), précisément à l'endroit où le pigment donnant le jaune des bottes était appliqué. L'aide des chimistes était alors précieuse pour comprendre ce qu'étaient ces taches blanches, et savoir de quelle manière elles pouvaient être corrélés à la présence du pigment jaune de la toile. Enfin, une fois cette dégradation identifiée, il restait pour ces derniers de trouver une manière de circonscrire le problème et de traiter durablement la toile pour la préserver.

Tout d'abord, des analyses au **microscope électronique à balayage** ont d'abord pu montrer que ces taches ne font bien pas partie du pigment jaune en soi, mais sont apparues à sa surface. Le principe de cette technique consiste à envoyer des électrons sur l'échantillon, qui en retour en réémet et sont analysés, permettant d'imager l'échantillon à une échelle d'une dizaine de nanomètres, soit sur des longueurs 100 à 1000 fois plus petites que le diamètre d'un cheveu.



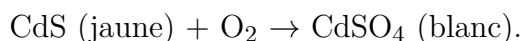
Figure 24 – *Meules de foin en Provence* de Vincent Van Gogh (1888)

Milieu : Détail d'une zone de pigment jaune avec présence de traces blanches.

Droite : Photographie d'un échantillon de peinture du tableau, observé sous microscope optique. Les analyses par microscopies et par rayonnements synchrotron ont permis l'élucidation de la composition chimique de la peinture jaune et de comprendre ainsi le processus de dégradation en jeu de cette dernière en taches blanches.
Source : Tableau : Wikipedia / *La Chimie et l'Art, le génie au service de l'homme*, EDP Sciences, 2010

Une analyse plus poussée a nécessité alors l'utilisation de **rayons X**, pour comprendre la composition et la nature du pigment utilisé et des taches blanches, ainsi que leur relation potentielle. Très pénétrant et en principe non destructif, ce rayonnement et son interaction avec la matière peut donner au scientifique de précieux indices quant à la composition chimique des composés analysés, leur structure cristallographique, et bien d'autres informations. Ici, en réalisant de la **fluorescence X** (c.à.d. *l'analyse de l'émission de rayons X par un composé qui en émet à la suite d'une irradiation par des rayons X*), les chercheurs du Centre de recherche et de restauration des musées de France ont montré que d'abord, le pigment jaune contenait du cadmium et du soufre, puis que le matériau blanc/transparent le recouvrant contenait également du cadmium et du soufre, et donc qu'il était potentiellement formé à partir du pigment jaune.

Par une analyse par **spectroscopie d'absorption des rayons X** (techniques XANES et EXAFS), ils ont ensuite déterminé que la partie jaune était de formule CdS et donc que le pigment utilisé était du jaune de cadmium, au passage très toxique. D'autre part, ils ont montré que les taches blanches étaient du sulfate de cadmium de formule CdSO₄. Ils en ont enfin déduit que ces taches blanches de sulfate de cadmium résultaient de l'oxydation du pigment jaune de cadmium par l'oxygène de l'air selon la réaction :



Pour éviter toute dégradation dans l'idéal, il faudrait conserver ces toiles à l'abri de l'air, ou pourquoi pas les recouvrir d'une couche de composé chimique (comme un vernis amélioré en somme) qui isolerait complètement la toile de l'air. Enfin, les chercheurs ont pu aller plus loin, en visualisant jusqu'à quelle profondeur l'oxydation du pigment a eu lieu et ont pu déduire ainsi une vitesse de progression de l'oxydation (dix micromètres en 80 ans), information très utile pour les conservateurs de musées.

Ces techniques, visant à déterminer la nature chimique d'un pigment, sont souvent employées dans la restauration de tableau, et nous nous proposons de visionner une courte vidéo à ce propos :

"Opération Ronde de Nuit", Arte Journal du 15/08/2019 disponible ici :
<https://www.arte.tv/fr/videos/091659-000-A/operation-ronde-de-nuit/>
En cas de problème pour accéder à la vidéo, me contacter pour que je vous la transmette par un autre moyen...

A propos : les rayons X

De tels rayonnements ont pour la première fois été isolés et mis en évidence en 1895 par Wilhelm Röntgen, qui reçut pour cette découverte des rayons X le Prix de Nobel de Physique en 1901.

De la première radiographie de la main de son épouse en 1895 aux scanners modernes, il n'y a pourtant pas qu'en médecine que ces rayonnements sont très utiles. Les rayons X sont utilisés en routine dans certains laboratoires de chimie pour déterminer la **structure cristallographique** des composés synthétisés, et de nombreuses informations comme la composition en éléments peuvent en être tirées.

À partir des années 50, les sources de rayons X se sont progressivement améliorées, permettant d'affiner les résultats des analyses et aussi le nombre d'informations que l'on peut en tirer. C'est ainsi que furent construits les **synchrotrons**, énorme machine circulaire permettant de produire des rayonnements (infrarouge, ultraviolets, rayons X, etc.) d'une manière très "pure" spectralement parlant et qui peuvent être très énergétiques.

III.2 Révéler par la chimie les secrets cachés d'une œuvre

Outre la compréhension des processus de dégradation d'une œuvre, ces mêmes techniques d'analyses chimiques par rayons X peuvent permettre de détecter des secrets cachés au sein des œuvres, tels que des éléments recouverts ultérieurement par l'artiste. C'est ainsi que des chercheurs ont pu s'apercevoir en faisant une cartographie des éléments chimiques sur la toile d'*Un coin d'herbe* de Van Gogh (1887) que celle-ci contenait du jaune de Naples Pb(SbO), pourtant non visible à la surface de la toile et non utilisé dans les dernières années de Van Gogh, durant lesquelles l'artiste a pu peindre ce tableau (Figure 25). Par la distribution spatiale de ce pigment caché, les chercheurs ont pu numériquement révéler le portrait caché d'une paysanne, ancien tableau de Van Gogh datant de sa période conventionnelle des Pays-Bas qui fut recouvert trois années plus tard, dans un style très différent de celui du *Coin d'herbe*.

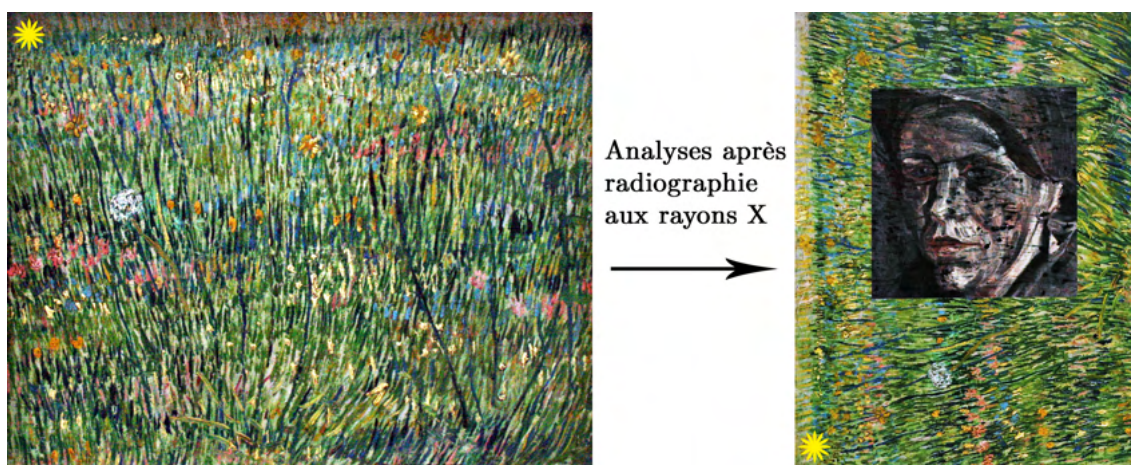


Figure 25 – *Un coin d'herbe* de Vincent Van Gogh (1887) ; à droite : Révélation numérique après cartographie à l'antimoine, au mercure et à l'arsenic : le portrait caché de la paysanne date probablement de la période néerlandaise de Van Gogh, période singulièrement différente de celle qu'il connut trois ans après, tant en terme de style que de couleurs et donc de pigments utilisés. L'étoile en jaune permet de repérer l'orientation du tableau dans chacune des images.

Source : *La Chimie et l'Art, le génie au service de l'homme*, EDP Sciences, 2010

De la même manière, le *Metropolitan Museum of Art* de New York a révélé le passé tout à fait étonnant du tableau de Jacques-Louis David qui représente le père de la Chimie moderne, *Portrait d'Antoine-Laurent Lavoisier et de Marie-Anne Lavoisier*. Lavoisier apparaît sur ce tableau en compagnie de sa femme (Figure 26.a.) en pleine rédaction de travail scientifique, sur une table de velours rouge, portant de nombreux dispositifs scientifiques de sa propre conception. Alors que le tableau ne devait être soumis qu'à une « simple » restauration où le vernis original devait se trouver remplacer, les conservateurs se sont rendus compte qu'il se cachait sous certaines craquelures de la peinture des pigments de couleurs différentes de celles apparaissant à la surface du tableau. Plusieurs techniques ont alors été entreprises pour analyser le tableau et essayer de comprendre ces éléments suspects.

Tout d'abord, le tableau a été soumis à une analyse par **reflectographie infrarouge** (Figure 26.b.). Cette technique consiste à irradier le tableau d'une lumière infrarouge et d'observer sa réflexion. L'utilisation de rayons infrarouges permet de sonder en profondeur le tableau, ces derniers étant absorbés par des éléments contenant notamment du carbone : il est alors possible de mettre en évidence les coups de crayon ou de mines de plomb, préparatoires à la peinture de la toile. En outre,



Figure 26 – *Portrait d'Antoine-Laurent Lavoisier et de Marie-Anne Lavoisier* par Jacques-Louis David (huile, 1788, 259,7 x 194,8 cm). b. Réflectographie infrarouge du tableau mettant en évidence des parties cachées et recouvertes de la toile. c. Carte de distribution des éléments suivants sur la toile : plomb en blanc (pigment blanc de plomb), mercure en rouge (pigment vermillon), obtenue après analyse de macrofluorescence de rayons X et mettant en évidence des parties cachées et recouvertes de la toile.
Source : MET Museum

l'empilement de couches de peinture absorbent aussi les infrarouges, et la réflectographie infrarouge permet alors de mettre en évidence les repentir d'une peinture, à savoir les zones de la toile qui ont été volontairement recouvertes par l'artiste pour en changer la nature ou le sujet. Une image en négatif de la toile est alors obtenue (Figure 26.b.), les zones sombres étant celles qui ont absorbé les rayons infrarouges, tandis que les zones claires sont celles qui les ont réfléchis. L'équipe scientifique du Metropolitan aura ainsi montré une toute autre facette du tableau, originellement beaucoup plus riche en éléments graphiques. Le bureau où est assis Lavoisier n'était originellement pas recouvert d'un drap rouge, mais était un pupitre néoclassique aux riches ornements d'acanthes trifoliées et rondes, sans doute dorées. La jambe droite du chimiste était également représentée, au côté d'une corbeille à papier en osier. Des formes rectangulaires sont également visibles sur la partie haute droite du tableau, témoignant de la présence d'objets ou de motifs différents du mur de marbre actuel que l'on peut percevoir aujourd'hui. Enfin, les coups de crayon montrent que les portraits ont été élaborés directement sur la toile, ce qui est cohérent avec le fait qu'il n'existe pas de dessin ou d'études préliminaires propres à ce tableau. Ces mêmes coups de crayon pour les dessins préliminaires montrent que David a changé plusieurs fois la position des jambes de Lavoisier, tout comme celle des doigts de la main droite de sa femme sur la table. Enfin, une étrange forme noire repose sur la tête de Marie-Anne Lavoisier, signalant la présence d'un objet originel sur sa tête qui a été recouvert par la suite.

Pour en savoir plus, les scientifiques ont réalisé des expériences de fluorescence de rayons X à l'échelle de la toile entière (**macrofluorescence X**). Une **carte de distribution en éléments chimiques** (plomb (Pb), mercure (Hg), fer (Fe) et calcium (Ca)) sur la toile a ainsi pu être obtenue après pas moins de 270 heures de scan (Figure 26.c. et Figure 27). Ils ont combiné cette analyse à une analyse par **spectroscopie Raman** - dont le principe repose sur l'interaction entre rayonnements infrarouges et matière (diffusion) - ainsi que par **spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie** (EDX) - dont le principe repose sur l'analyse en nombre et en énergie de rayons X émis par un échantillon soumis à un faisceau d'électrons,

générés dans la plupart des cas au sein d'un microscope électronique à balayage ou à transmission.

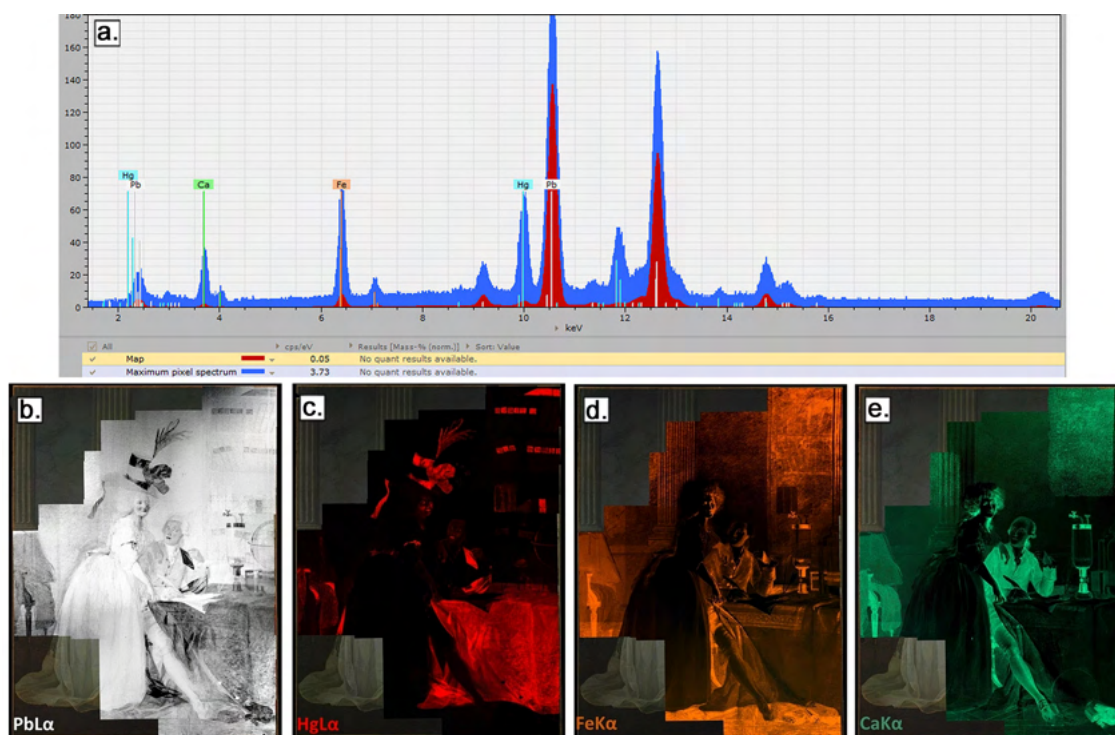


Figure 27 – a. Spectre de fluorescence X de la zone du tableau au-dessus de la tête de Mme Lavoisier, montrant les pics caractéristiques des éléments constituant les pigments localisés à cet endroit précis de la toile. La combinaison de ces spectres établis en tout point de la carte permet de réaliser des cartes de distribution en éléments : plomb (b.), mercure (c.), fer (d.) ou encore calcium (e.).

Source : MET Museum

Par cette **combinaison de plusieurs techniques analytiques**, la composition élémentaire des pigments et leur localisation au sein de la toile, tant en son plan qu'en sa stratigraphie, ont ainsi pu être déterminées. Les scientifiques ont ainsi montré que le mercure constituait le pigment rouge vermillon HgS , que le plomb était relié au pigment blanc de plomb $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ et au jaune de Naples (antimonié de plomb), tandis que le calcium était relié à du noir d'os ou d'ivoire et le fer à des ocres (hématite Fe_2O_3).

Il est alors apparu que la forme étrange repérée en réflectographie infrarouge au-dessus de la tête de Madame Lavoisier était un chapeau haut de forme, avec des rubans, un nœud et des brins de fleurs rouges (Figure 27.c.). Antoine Lavoisier portait lui en lieu et place de son manteau noir à 3 boutons un manteau plus long et marron (Figure 27.d.), bien moins sobre, avec 7 boutons peints en jaune doré ou cuivré et une étoffe rouge tombant de son épaule gauche jusqu'au sol. Les Lavoisier étaient alors initialement représentés dans le faste des nobles de l'époque, mettant bien plus en avant les Lavoisier comme de riches personnes à la mode de l'époque, du fait du travail d'Antoine de Lavoisier comme collecteur de taxes royales (fermier général), qui lui valut d'ailleurs la guillotine en 1794. Un changement drastique et rapide de la représentation de ce couple a donc été opéré par David entre 1787 (date de début de la création picturale et pour laquelle le chapeau est très évocateur) et 1788, à l'approche de la Révolution Française et des changements de mœurs opérés à l'époque. David a alors transformé en profondeur sa toile, tant dans le style, passant de rococo à néoclassique, que dans le message véhiculé et la représentation

symbolique du couple, les Lavoisier passant de riches aristocrates pratiquant les sciences à un couple éclairé de scientifiques dévoués l'un à l'autre et novateurs dans le domaine des sciences. La sobriété engagée par David se retrouve également dans les éléments du décor, qui a été épuré : en haut à droite du tableau figurait une grande étagère remplie de boîtes et de bouquins aux étiquettes rouges (Figure 27.c.) qui n'est plus présente dans la version définitive de l'œuvre. Après le rajout du drap de velours rouge sur la table, David a peint trois petits instruments scientifiques du laboratoire de Lavoisier ainsi qu'une boîte verte. Un objet beaucoup plus imposant avait été envisagé initialement par le peintre, un conteneur en verre cylindrique (Figures 27.b, 27.c., 27.d.), mais a été retiré par choix artistique (sans doute trop imposant et distrayant vis-à-vis du reste du tableau).

Enfin, les analyses chimiques ont permis de mettre en avant la grande technicité artistique de David : en effet, réaliser un tel **repentir** en peinture en laissant aussi peu de traces visibles dans le résultat final relève du génie artistique. Pour masquer le chapeau ou l'étagère, David a appliqué dessus de fines couches de blanc de plomb, avant de fondre astucieusement ces anciennes zones de couleurs chaudes à l'arrière-plan gris du mur en appliquant par-dessus de fines couches d'autres pigments (noir d'os ou d'ivoire, hématite, jaune de Naples). Le peintre aura indéniablement et brillamment su sélectionner et jouer sur les couleurs et pigments associés, qu'il aura appliqués sur l'ancienne toile d'une main de maître en connaissance parfaite du médium à l'huile.

Le portrait des Lavoisier n'est bien entendu pas le seul repentir en peinture qui a pu être mis en évidence et compris complètement par la chimie : un autre exemple impressionnant est celui de *L'Atelier rouge* de Matisse (1911), œuvre majeure de l'art moderne (Figure 28). Une exposition au *Museum of Modern Art (MoMa)* de New York City en 2022 lui a été consacrée, en retraçant en outre l'enquête que les restaurateurs ont fait sur elle et qui a permis de restituer l'aspect initial de l'œuvre, très similaire à *L'Atelier rose* que l'artiste avait fait auparavant dans un style bien moins abstrait. Nous invitons ainsi le lecteur curieux à visionner la vidéo explicative en langue anglaise faite par le MoMa à ce sujet à la note de bas de page suivante ^(f).



Figure 28 – Gauche : *L'atelier rouge* de Matisse (huile, 1911)

Droite : *L'atelier rose* de Matisse (huile, 1911), montrant la tonalité des couleurs pasteltes que devait avoir l'atelier rouge avant que Matisse n'entreprenne l'application du pigment rouge par-dessus.

Source : Lilian Guillemeney / *L'atelier rose* : Wikiart

(f). https://www.youtube.com/watch?v=SnvIv4bWW_w&ab_channel=TheMuseumofModernArt

III.3 Restaurer par la chimie une œuvre dégradée

Une fois les dégâts identifiés, la Chimie peut venir au secours et au soin de la toile, au sein d'un processus de restauration qui peut être plus ou moins compliqué selon la nature des problèmes à résoudre. Nous proposons le voisinage d'une vidéo d'un restaurateur, Julian Baumgartner (Baumgartner Fine Art Restoration - Chicago), restaurant un portrait d'Emma Gaggiotti (Figure 29).

Extraits vidéo "Restauration d'un portrait d'Emma Gaggiotti" de Julian Baumgartner (Baumgartner Fine Art Restoration - Chicago) disponible ici :

<https://youtu.be/3ht7JRPrmYI>

Vidéo-source : <https://youtu.be/ziybNY7Pxsc> - Extraits pertinents sélectionnés :
de 2' à 2'40 puis de 6'13 à 8'21



Figure 29 – Restauration d'un portrait d'Emma Gaggiotti par Julian Baumgartner

Cette vidéo permet de montrer l'importance du choix des composés chimiques pour l'opération de restauration à effectuer et les progrès significatifs que la Chimie a apporté dans ce domaine. Cela commence par le choix judicieux du **solvant** à utiliser **pour ôter l'ancien vernis** jauni de la toile : ce solvant doit être testé et adapté à chaque œuvre à restaurer. Puis le restaurateur entreprend une retouche minutieuse des zones abîmées ou décolorées, par application d'un premier vernis (pour sauvegarder l'œuvre d'origine des retouches immédiates et futures, et faire ressortir les couleurs d'origine), puis de mastic sur les zones à repeindre, et enfin de **peintures de restauration**. Ces dernières ne contiennent pas d'huiles, de sorte que leur retrait lors d'éventuelles futures restaurations soit plus aisé. En outre, elles ont la particularité de ne pas changer de couleur avec le temps. Enfin, un **vernis final** est appliqué et est choisi de sorte qu'il puisse être facilement solubilisé en cas de besoin par de futurs restaurateurs dans les 100 ans à venir. Les progrès de la chimie permettent d'avoir des vernis extrêmement résistant au temps et aux conditions ambiantes (ultraviolet, humidité), et qui contrairement au vernis d'origine ne jaunissent pas, ni ne s'assombrissent ou s'opacifient avec les années.

III.4 Authentifier par la chimie les œuvres

Le dernier point que nous souhaitons aborder dans ce dossier est celui de l'authentification d'œuvres d'arts grâce à des techniques d'analyses physico-chimiques. C'est ainsi que le *Centre de Restauration des musées de France*, installé au musée du Louvre, utilise depuis près de vingt ans un **accélérateur d'ions** nommé *Aglagé* (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire, Figure 30). Les ions sont des entités chimiques constituées d'atomes dont on a arraché ou ajouté un ou plusieurs électrons : protons H^+ , deutons D^+ , ions lourds comme ceux issus du chlore-35 ^{35}Cl , ou des particules α ($^4He^{2+}$). Ces ions (et donc la technique d'analyses associée) sont choisis en fonction de l'information chimique que l'on désire : ils interagissent ensuite avec la matière et le rayonnement résultant est analysé (rayons X, électrons, particules α ou même rayons γ selon la technique utilisée).

Les techniques faisant intervenir des faisceaux d'ions ne sont ainsi **pas destructives** pour l'œuvre, et de nombreuses informations peuvent en être tirées (dont certaines peuvent également être obtenues par d'autres techniques vues précédemment) : **compréhension des techniques picturales** employées (par exemple pour reconstituer la recette des fards égyptiens) ; **détermination des pigments** utilisés dans une œuvre ; traçage de leur **origine** et donc **authentification d'une œuvre** pour éventuellement repérer des faux ; **reconstitution** de l'aspect originel de ces œuvres, ou encore compréhension des **mécanismes de dégradation** des œuvres pour mieux les restaurer comme évoqué précédemment.

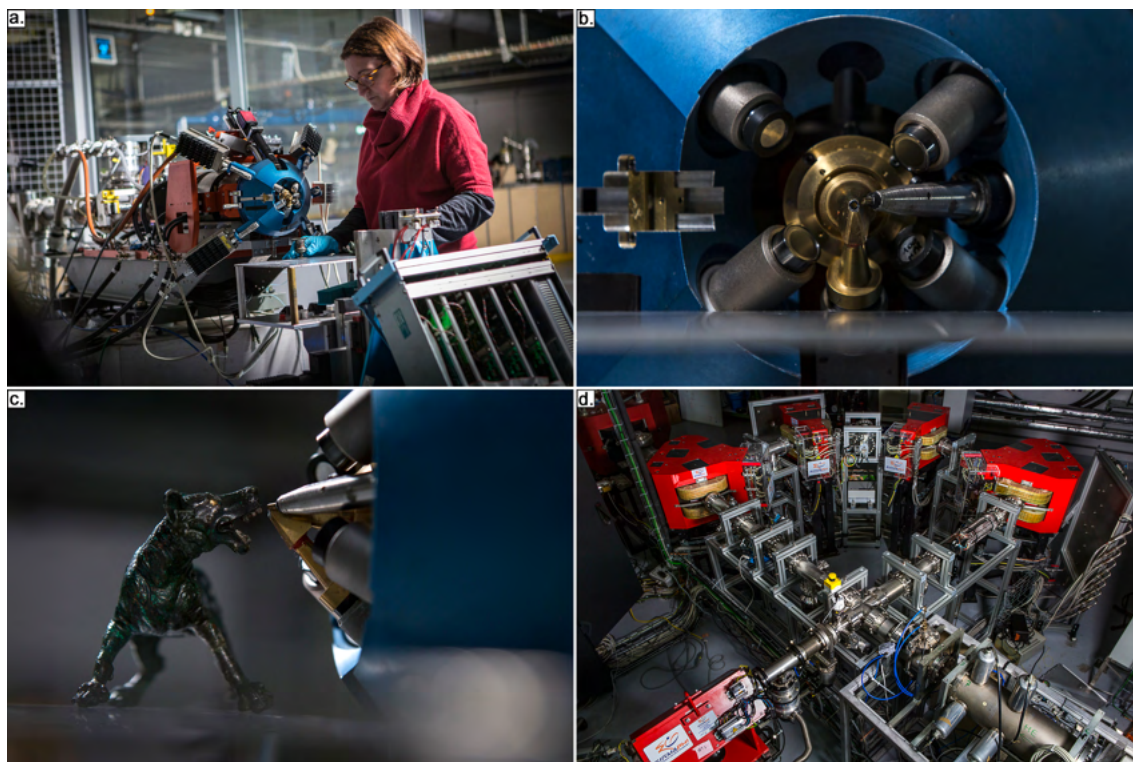


Figure 30 – a. Système AGLAÉ (Accélérateur Grand Louvre d'Analyses Élémentaires) dans les sous-sols du Louvre - b. Zoom sur le système d'analyse et de détection : arrivée du faisceau d'ions dans la zone d'analyse - c. Positionnement d'une statuette de chien en bronze dans la zone d'analyse - d. Quadruplet d'aimants permettant de stabiliser le faisceau d'ions d'AGLAÉ.

Source : CNRS images

Toutes les techniques évoquées jusqu'à présent permettent de déceler en un clin d'œil les fausses œuvres d'art en circulation, ou au contraire d'assurer si une œuvre est bien originale ^(g). Parmi les supercheries les plus fameuses de l'histoire de l'Art figure sans doute celle de Han Van Meegeren, un des plus célèbres faussaires de tous les temps. Cet artiste a su profiter de l'engouement grandissant du début du XX^{ème} siècle autour des œuvres de Vermeer et de notamment d'hypothétiques toiles disparues du maître, qui auraient marquées un tournant artistique majeur dans sa carrière du XVII^{ème} siècle. *Le Christ à Emmaüs* (Figure 31), peint en seulement 4 ans par Van Meegeren, fut alors considéré comme un chef d'œuvre perdu du maître hollandais Vermeer, et dont l'authenticité avait été avérée par plusieurs critiques d'art de l'époque. Poursuivi en justice à l'issue de la guerre pour avoir vendu (entre autres) ce trésor national aux nazis, contre 200 autres œuvres volées par les nazis dans les musées, Van Meegeren a dû dévoiler par lui-même la supercherie et son statut de faussaire dupeur de nazis. Les juges mettant en doute sa parole et son talent, il a dû reproduire l'exploit en peignant un autre Vermeer dans sa cellule devant 6 témoins : son tableau *Jésus parmi les docteurs* (Figure 31) parvint ainsi à convaincre la justice et à transformer la peine capitale encourue par Van Meegeren à une peine minimale de seulement un an.

Une analyse chimique telle que l'on dispose aujourd'hui aurait immédiatement révélé le pot aux roses : si Van Meegeren a utilisé une toile du XVII^{ème} siècle et broyé ses couleurs comme à l'époque, il a pour autant dû utiliser une résine plastique artificielle, à base de bakélite, pour donner (une fois cuite) un aspect fendillé à la surface, tel qu'on peut le voir avec les vieux vernis. Ce vieillissement artificiel de la toile s'est accompagné d'un traitement des craquelures à l'encre noire pour vieillir encore plus ces dernières. Enfin, une analyse chimique aurait révélé que dans les touches bleues du tableau apparaissait le pigment de bleu de cobalt (ou bleu Thénard), dont la première synthèse est daté à 127 ans après la mort de Vermeer !

Plus récemment, de 1992 à 2006, les époux Beltracchi jouissaient d'une fortune tirée de la fabrication et de la vente de faux, proposant des œuvres retrouvées et inédites de plus de 50 peintres du XIX^{ème} siècle, allant de Georges Braque à Max Ernst. C'est en tout pas moins de 70 fausses œuvres qui ont ainsi été écoulées, dont plusieurs se sont négociées autour du million d'euros ^(h). D'une excellente qualité, la plupart se sont même vues authentifiées par des spécialistes et conservateurs de musées internationaux, qui ne se fondaient que sur une analyse stylistique de ces œuvres. Passé aux aveux en 2012, le peintre Wolfgang Beltracchi s'est fait démasquer par une analyse scientifique d'une de ses œuvres, qu'il prétendait de Heinrich Campendonk (*Tableau rouge avec chevaux*), mais qui contenait du blanc de titane, un pigment qui n'existait pas à l'époque de Campendonk. . . Il a reconnu son erreur, comme étant celle de l'utilisation, par manque de pigments bruts, d'un tube de blanc de zinc qui contenait malheureusement pour lui des traces de blanc de titane, non indiquées sur l'étiquette.

(g). Un premier exemple bien connu est celui d'une tête bleue égyptienne en verre. Depuis son entrée au Louvre en 1923, cette tête bleue était sensée provenir du tombeau de Toutânkhamon. Les techniques physico-chimiques menées grâce à Aglaé ont montré que cette dernière était fausse : en effet, le verre la constituant était en accord avec des techniques et compositions chimiques des verres du XIX^{ème} siècle, et le faussaire qui avait profité de l'engouement autour du pharaon redécouvert avait même utilisé des techniques chimiques (traitement à l'acide fluorhydrique) pour vieillir l'aspect de son œuvre !

(h). https://www.liberation.fr/culture/2013/04/02/les-beltracchi-faux-amis-de-l-art_893150/



Figure 31 – a. Christ à Emmaüs de Van Mergereen - b. Van Mergereen devant son tableau, Jésus parmi les docteurs, qu'il a dû refaire devant des témoins de la justice pour prouver ses habilités de faussaire.

Source : Wikimedia

Nous aurons ainsi vu qu'au-delà d'aider l'artiste dans sa création pictural, en lui fournissant les matières colorées nécessaire à l'expression de son art, la Chimie se révèle aussi comme un outil indispensable et puissant au service de la restauration des œuvres et de la compréhension de leur dégradation avec le temps. Elle permet de plus de faciliter la compréhension d'une œuvre en révélant les secrets cachés et enfouis en elle, tant sur sa constitution que sur le contexte artistique dans lequel elle a pu être créée. L'authentification des œuvres se trouve alors fortement améliorée par l'usage des techniques analytiques modernes en chimie, qui sont de ce point de vue plus que complémentaires aux analyses stylistiques menées usuellement par les historiens de l'Art.

Partie B :

La photographie, un pied de nez au temps

I Bref historique

Déjà au IV^{ème} siècle avant J.C., il fut énoncé par écrit par le philosophe chinois Mozi le principe de "mettre en boîte" la réalité perçue par notre œil à l'aide d'un instrument optique que l'on appelle maintenant chambre noire, ou en latin "**camera obscura**" (Fig. 32).

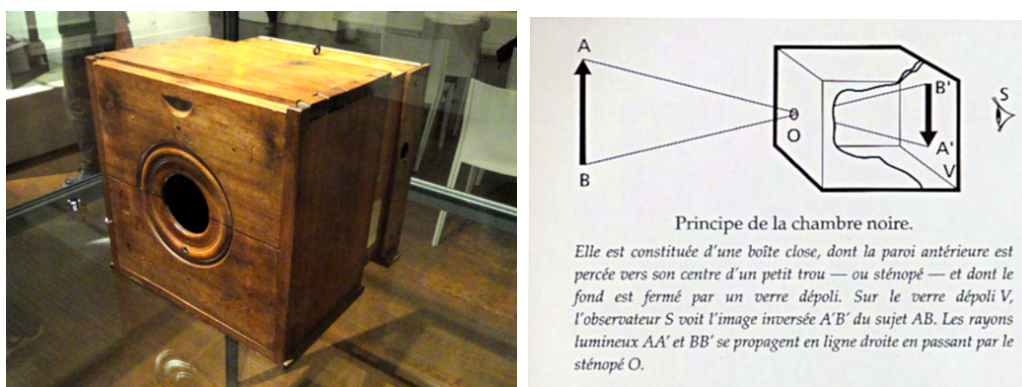


Figure 32 – *A gauche* : Chambre noire de Nicéphore Niépce de 1820 - *A droite* : Principe optique de la chambre noire

Ce concept sera ensuite par mainte fois repris et expliqué par les lois de l'optique géométrique (réflexion d'Aristote puis du physicien Ibn Al-Haytham (965 - 1040 après J.C.) : en perçant un trou de diamètre très petit (un sténopé) dans une chambre noire, il est possible de voir apparaître une image inversée en deux dimensions de ce que l'on voit dans le fond blanc de la boîte.

Il restait alors à pouvoir fixer cette image sur un support matériel, de surcroit photosensible. Un composé noircissant à la lumière fut naturellement utilisé en premier lieu pour cela : le **chlorure d'argent**, et Jacques Charles parvint ainsi, à l'aide de papier imbibé de chlorure d'argent fixé au fond d'une chambre noire à figer de manière fugitive une silhouette vers 1780.

Par la suite, de nombreux scientifiques se sont attardés sur ce problème sans pour autant réussir à fixer de manière définitive une image (Les anglais **Wedgwood** en 1802 puis Humphry Davy avec du nitrate d'argent, puis John Herschel en 1819 qui découvrit l'action du thiosulfate de sodium sur les sels d'halogénures d'argent autrement insolubles et son utilité en tant que fixateur et stabilisateur des images photographiques)

Mais il faut attendre 1816 avec **Joseph Nicéphore NIEPCE**, ingénieur français (Fig. 33), pour obtenir les premières images stables. Il utilisait d'abord du chlorure d'argent et stabilisait les photographie à l'acide nitrique. Puis il se tourna vers une autre surface sensible, le bitume de Judée. Il obtint ainsi des photographies de qualité moyenne et qui nécessitait plusieurs jours de pose, en utilisant des plaques d'étain recouvertes de bitume de Judée, sorte de goudron naturel qui possède la propriété de durcir à la lumière, rincées dans un bain d'essence de lavande. Le bitume de Judée, normalement soluble dans l'essence de lavande, devient insoluble là où il a fortement été impressionné par la lumière. C'est ainsi qu'est née la première photographie "Point de vue du Gras", tout premier cliché ou "héliograpie" réalisée en 1826 à Saint-Loup-de-Varennes près de Chalon-sur-Saône (Fig. 33).

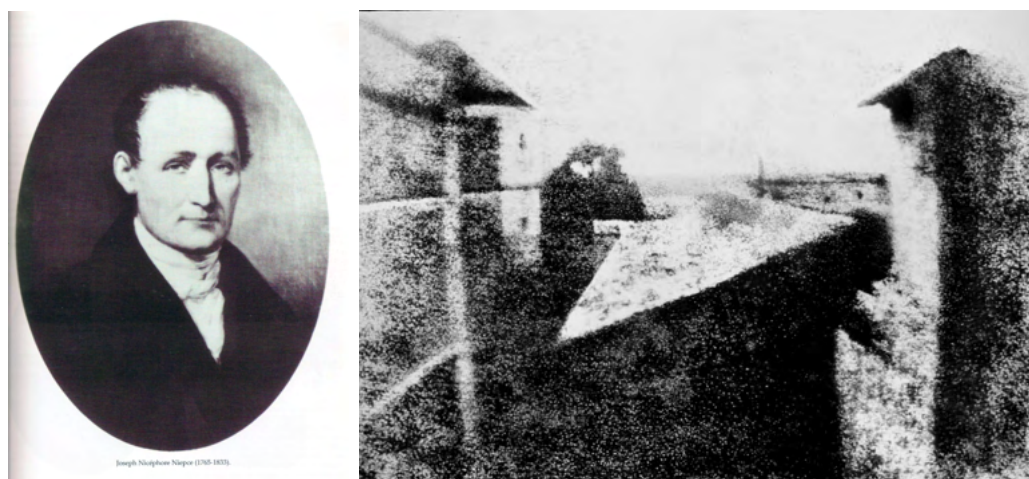


Figure 33 – *A gauche* : Portrait de Nicéphore Niépce - *A droite* : *Point de vue du Gras*, tout premier cliché réalisé en 1826 à Saint-Loup-de-Varennes

En 1829, Niepce s'associe au français Louis Daguerre pour perfectionner son procédé. C'est ainsi qu'est né dans un premier temps le procédé **physautotype** vers 1832 : pour obtenir une surface photosensible, de l'essence de lavande était chauffée pour donner après évaporation un composé brun. Ce dernier était dissout dans de l'alcool puis versé sur une plaque de verre ou d'argent avant d'être laissé à sécher dans le noir. La fine couche résultante blanchâtre était alors photosensible et devait être exposée entre 3 et 8 heures. Après exposition, on plaçait la plaque au-dessus d'un récipient d'huile de pétrole blanche, de sorte que la couche sensible reçoive les vapeurs de pétrole. Les parties qui n'ont pas reçu la lumière devenaient alors transparentes, tandis que les autres restent blanchâtres. L'image apparaissait en quelques minutes.

Cela donnera naissance un peu plus tard au **daguerréotype** (Fig. 35), en 1835, le premier procédé photographique diffusé et utilisé commercialement dès 1839 et répondant aux problèmes de pérennité des images (fixation de l'image) et de temps d'exposition (20 à 30 minutes contre plusieurs heures avant). Le daguerréotype est un procédé uniquement positif, qui ne permet donc aucune reproduction de l'image. Il est constitué d'une plaque, généralement en cuivre, recouverte d'une couche d'argent. Cette plaque est sensibilisée à la lumière en l'exposant à des vapeurs d'iode qui, en se combinant à l'argent, produisent de l'iodure d'argent photosensible. Lorsqu'elle est exposée à la lumière, la plaque enregistre une image invisible, dite «image latente».



Figure 34 – Physautotype attribuée à Niepce, qui représente une Table servie datée de 1832 ou 1833

Le développement de l'image est effectué en plaçant la plaque exposée au-dessus d'un récipient de mercure légèrement chauffé (75 °C). La vapeur du mercure se condense sur la plaque et se combine à l'iodure d'argent en formant un amalgame uniquement aux endroits où la lumière a agi proportionnellement à l'intensité de celle-ci. L'image ainsi produite était néanmoins très fragile et pouvait être altérée en la réchauffant, et en évaporant ainsi le mercure de l'amalgame formé précédemment... Il fallait alors la fixer, en plongeant la plaque dans une solution d'hyposulfite de sodium, puis la protéger contre tout contact ultérieur, cette dernière restant fragile.



Figure 35 – *A gauche* : Daguerreotype vers 1850. Probablement, Marie Guy-Stéphan, à Madrid. Photothèque, Institut du patrimoine culturel d'Espagne. - *A droite* : Boulevard du Temple, Paris, 1838, l'un des tout premiers daguerreotypes.

Les procédés se sont ensuite multipliés et améliorés pour conduire à plusieurs grandes avancées :

- 1847 **procédé négatif/positif sur papier**

- 1861 : Première pseudo-**reconstitution d'une image en couleur** par Thomas Sutton en utilisant la méthode des trois couleurs primaires, mise au point par James Clerk Maxwell en 1855 (combinaison de trois photos noir et blanc d'une même scène soumise à des filtres rouge, vert et bleu, puis projection et superposition de ces diapositives issues de ces photos par les mêmes filtres sur un écran)



Figure 36 – Première photographie couleur prise par Thomas Sutton en 1861 en utilisant la méthode des trois couleurs primaires, mise au point par James Clerk Maxwell en 1855. Le sujet de la photo est un ruban de Tartan.

- 1871 : Maddox et Burgess créent une émulsion sensible sèche qui aura un grand succès en photographie dite argentique : le **gélatinobromure d'argent**.

- 1881 : **Louis Lumière** met au point une émulsion photographique au gélatino-bromure d'argent bien meilleure que toutes les concurrentes. La famille Lumière se lance dans la fabrication artisanale de ces plaques sèches, dont l'essor débute en 1884.

- 1888 : George Eastman commercialise un appareil à main utilisant à la place des traditionnelles plaques de verres photosensibilisées un support souple et résistant en nitrate de cellulose recouvert d'une pellicule photosensible : naissance de **Kodak** et démocratisation de la photographie.

- 1891 : Thomas Edison et William Kennedy Laurie Dickson fabriquent la première caméra de cinéma, le kinétographe, puis le **kinetoscope** qui permet de visualiser les œuvres photographiques faites ainsi et animées d'un mouvement (Fig. 37). A la fin de 1889, Edison invente en effet un élément essentiel à l'avènement prochain du cinéma : la perforation du film. Elle permet l'enregistrement des images de manière régulière, clé permettant leur visionnement sans tressautement. Edison définit également son format de 35mm, standard toujours employé aujourd'hui. En revanche, il prend délibérément le parti de faire de son kinétoscope une visionneuse de film destiné à un spectateur unique. La vitesse (40 images par seconde) du défilement sans intermittence, associée à des obturations très brèves, suffit à restituer le mouvement. Ce dispositif est néanmoins inutilisable en projection, en raison de la faible luminosité rendue par la fréquence trop rapide de l'obturation. Edison apporte alors pour l'œil ce que son phonographe avait fait pour l'oreille en 1877.

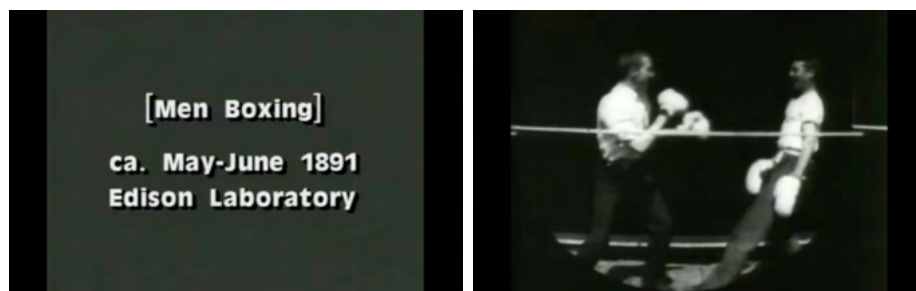


Figure 37 – Un des films d'Edison observable au kinetoscope : men boxing - 1891

- 1895 : Inspiré des travaux d'Edison, les frères Lumières font en janvier les premiers essais de tournage sur pellicule de papier sensibilisé, avec un premier prototype du **Cinématographe** (Fig. 38). Le 19 mars, Louis Lumière tourne la première des trois versions de la Sortie des usines Lumière à Monplaisir (Lyon), qui sera projetée le 22 à Paris, à la Société d'encouragement pour l'Industrie Nationale, première séance de projection parmi tant d'autres qui suivront (Paris, Lyon, Bruxelles, Louvain, Grenoble). Le 28 décembre a lieu la première séance publique devant 33 spectateurs.

Les frères Lumières enverront dans le monde entier des opérateurs chargés de récolter des images et films. Véritables documentaires de leur époque, 1422 titres de moins d'une minute ont ainsi été tournés. Louis Lumière et leurs opérateurs ont à travers ces derniers inventé : le travelling, le truquage, le gag, le film familial, le film d'épouvante, le film d'entreprise publicitaire, le film comique, le film d'actualité, le documentaire, et même, avec les versions multiples de plusieurs sujets : le remake.



Figure 38 – *A gauche* : Auguste et Louis Lumière - *A droite* : Le "premier" film : *La sortie de l'usine Lumière à Lyon.*

- 1903 : Louis Lumière trouve la solution pratique à la photographie couleur avec l'**autochrome** (Fig. 39), commercialisé fin 1907 sur plaques de verre. De fins grains de féculé de pomme de terre, teints en rouge, vert ou bleu (et servant en quelque sorte de filtres) sont saupoudrés sur une plaque de verre et fixés par de la résine ou un vernis, et dont les interstices pouvaient être remplis par de la poudre de carbone. Le tout est scellé par une laque qui protège ce film des opérations de développement d'une surface photosensible (émulsion classique, noir et blanc) qui était déposée sur l'ensemble. La plaque ainsi obtenue était prête à l'emploi et son développement, identique au procédé noir et blanc de l'époque, ne nécessitait en plus qu'une inversion en positif de l'image négative impressionnée. Au final, l'œil ne percevait ainsi à travers l'émulsion que les grains de féculé correspondant aux couleurs du sujet.

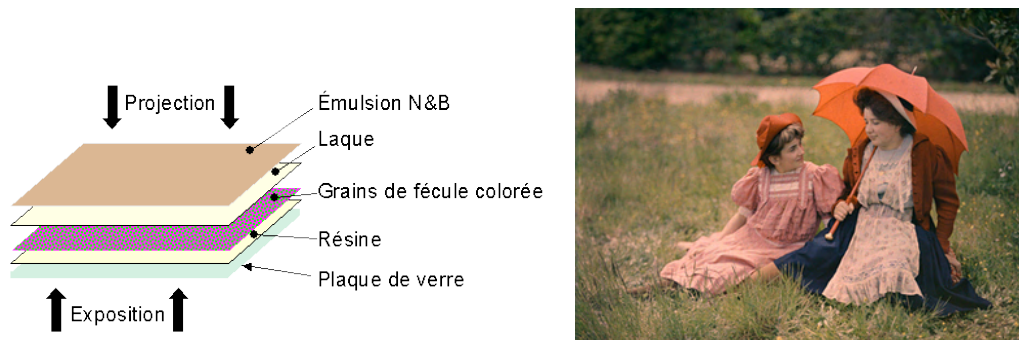


Figure 39 – *A gauche* : Principe de l'autochrome - *A droite* : *Madeleine et Andrée*, nièce et fille d'Auguste Lumière, en 1910, Plaque Autochrome Lumière 18x24 cm.

Les techniques n'auront de cesse cessé de s'améliorer, jusqu'au procédé argentique des années 70-80, au numérique dès 1981, en passant par le flash en 1940, l'auto-focus en 1977, etc...

II Le point de vue d'un photographe professionnel - 1^{ère} partie



Interview du photographe Jean-Louis Buttacavoli, disponible ici :

<https://www.youtube.com/watch?v=MZIBDAeBTek>

En cas de problème pour accéder à la vidéo, me contacter pour que je vous la transmette par un autre moyen...

Première partie, jusqu'à 9'58" :

Point de vue sur la photo et étapes de développement des films

Jean-Louis Buttacavoli nous parle dans cette première partie de sa vision de la photographie, des procédés argentiques, des étapes de développement des films noir et blanc ou couleur et de leur tirage sur papier, et enfin de la durabilité et conservation des photographies argentiques.

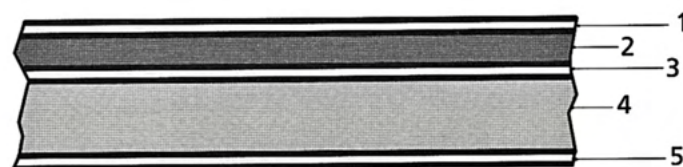
III Principe de la photo argentique Noir et Blanc

Nous nous proposons désormais de nous attarder plus en détails sur les grands principes de fonctionnement de la photographie argentique.

D'abord, la lumière provenant de la scène impressionne plus ou moins le film, qui est une surface photosensible constituée de particules d'**halogénure d'argent** en suspension, généralement du bromure d'argent, mélangé avec une faible quantité d'iodure d'argent qui accroît la sensibilité et le contraste de l'émulsion.

Les halogénures d'argent sont effectivement sensibles à la lumière et noircissent en sa présence ; cela forme l'**image invisible latente**, dont un développement permettra d'obtenir l'image noire visible.

Intéressons nous d'abord à la constitution d'un film au gélatinobromure d'argent (Fig. 40).



Coupe d'un plan-film.

1 Couche anti-abrasion – 2 Émulsion – 3 Substratum – 4 Support –
5 Couche non-curling + anti-halo.

Figure 40 – Coupe d'un film pellicule

L'émulsion de gélatinobromure d'argent est obtenue par mélange d'une gélatine (obtenue par transformation du collagène) dont les molécules protègent et lient les cristaux de bromure d'argent entre eux. Ces derniers sont formés d'ailleurs in situ suivant la réaction :



Cette émulsion est ensuite couchée sur un **support transparent de triacétate de cellulose** ou d'un polyester, comme le polytéréphtalate d'éthylène-glycol.

L'émulsion au gélatinobromure d'argent n'est normalement sensible qu'aux radiations de courtes longueurs d'onde (Fig. 41) : 'est-à-dire au violet, bleu et UV proches ($\lambda < 500 \text{ nm}$). En ajoutant des substances chimiques de la classe des colorants, des **sensibilisateurs chromatiques**, on la rend sensible aux diverses radiations du spectre visible : la sensibilité spectrale de l'émulsion a ainsi été successivement étendue au vert, au jaune, au rouge et même parfois à l'IR avec des sensibilisateurs particuliers. On parlera d'émulsion ordinaire si elle est sensible uniquement au bleu, d'orthochromatique si elle est sensible au domaine du visible sauf au rouge, ou de panchromatique si elle est sensible à tout le spectre visible et doit alors se manipuler dans l'obscurité totale (Fig. 41).

Cet ajout de sensibilisateurs chromatiques est réalisé lors d'une première cuisson de l'émulsion appelée **maturation**.

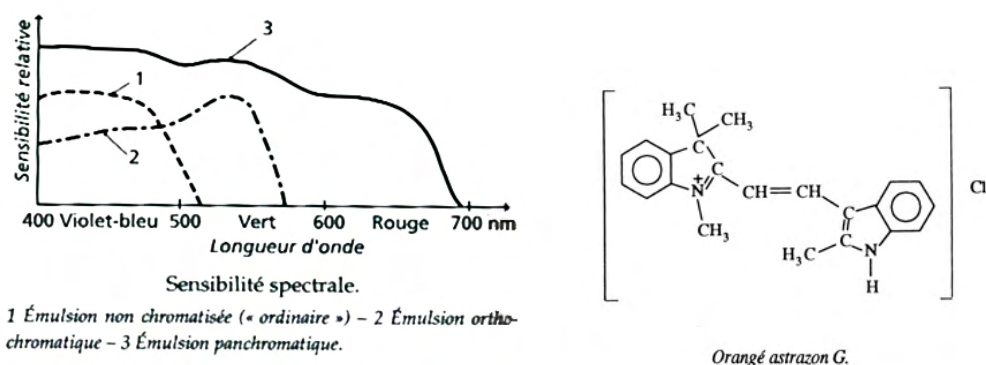


Figure 41 – *A gauche* : Sensibilité chromatique de différentes émulsions de gélatinobromure d'argent, selon les sensibilisateurs chromatiques ajoutés ou non ; émulsion ordinaire, orthochromatique ou panchromatique. - *A droite* : Exemple d'un sensibilisateur chromatique, une cyanine

L'aurothiocyanate d'ammonium $\text{Au}(\text{SCN})_2\text{NH}_4$, le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, le tétrathionate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ et la thiourée $\text{NH}_2\text{-CS-NH}_2$ peuvent être utilisés pour augmenter la sensibilité de l'émulsion.

Ces substances interviennent en quantités extrêmement faibles de l'ordre de 1/10 000 à 1/100 000 mole par moles d'argent.

De l'iodure d'argent peut également être ajouté à ce moment pour augmenter la sensibilité et le contraste de l'émulsion. D'autres colorants sensibilisateurs, pour augmenter la plage spectrale à laquelle la pellicule est sensible, peuvent encore être ajoutés : par exemple des cyanines qui sont essentiellement constituées par deux noyaux hétérocycliques reliés par une chaîne hydrocarbonnée (Fig. 41).

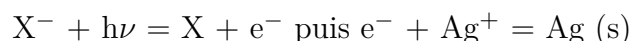
Une seconde cuisson de l'émulsion a ensuite lieu. C'est la **maturation de fonte**, où l'émulsion acquiert ses caractéristiques et sa sensibilité définitive.

Maintenue à l'état liquide, l'émulsion est **étendue** sur le support (lui-même recouvert d'une mince couche de substratum assurant l'adhérence de l'émulsion).

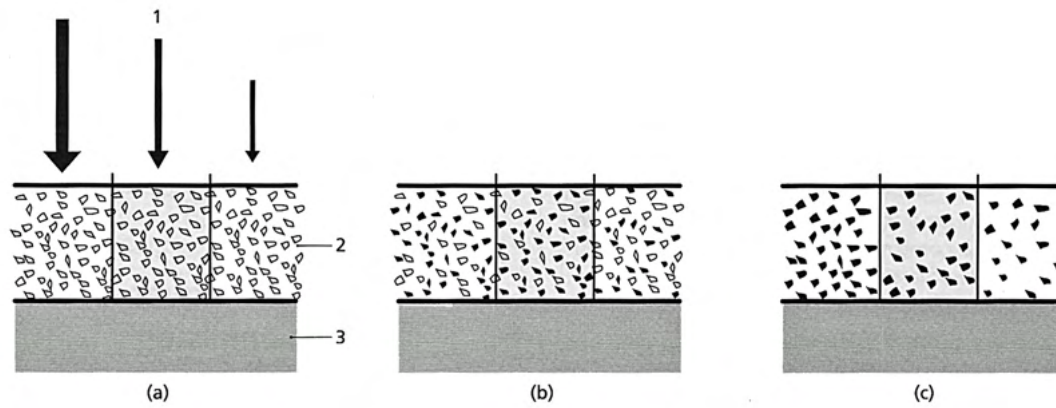
La sensibilité d'un film dépend également de la présence d'impuretés, provenant parfois de la gélatine elle-même, qui servent de sites de fixation des germes formant l'image latente, germes qui sont un dépôt submicroscopique et stable d'argent produit par l'exposition du film à la lumière.

Intéressons-nous maintenant à la création de l'image latente au sein d'un film impressionné à la lumière.

Au cours de la prise de vue, l'exposition à la lumière provoque la formation d'atomes d'argent aux points insolés de la surface sensible contenant les halogénures d'argent AgX , véritables capteurs de lumière, selon les équations :



Il y a alors modification à la lumière des cristaux de AgBr en des endroits très ponctuels du film. Même si la lumière l'a impressionné et changé son état physique microscopiquement parlant, le film exposé ne montre pourtant et en apparence aucune modification macroscopique : on dit alors qu'il s'est alors formée sur le film une image invisible, ou **image latente**.



▷ Cristal de bromure d'argent ◀ Grain d'argent métallique

Schéma de principe du procédé au gélatinobromure d'argent.

- (a) La lumière impressionne les cristaux de bromure d'argent en fonction de son intensité : les cristaux insolés sont développables (image latente).
 (b) Après le développement, seuls les cristaux insolés sont réduits en argent métal ; les cristaux non insolés restent présents dans l'émulsion.
 (c) Après le fixage et le lavage ne restent présents dans la gélatine de l'émulsion que les grains d'argent métal formant l'image négative.
 1 Faisceaux de lumière plus ou moins intenses – 2 Émulsion au gélatinobromure d'argent – 3 Support.

Figure 42 – Principe du procédé au gélatinobromure d'argent

Pour pouvoir rendre cette image visible, il faut amplifier cette réduction de quelques atomes d'argent à l'ensemble du cristal, soit 10 milliards de paires d'ions, ce qui est réalisé dans l'étape de développement ou de **révélation** du film, que nous allons maintenant traiter.

En effet, les germes formés catalysent, sous l'action d'une solution chimique appelée **révélateur**, la réduction complète des grains d'halogénures dont ils font partie : on comprend alors d'où vient la grande sensibilité de l'argentique, s'établissant à l'atome près. Il se forme alors progressivement une **image négative aux valeurs inversées**, c'est-à-dire dans laquelle les hautes lumières du sujet sont traduites par des plages sombres et les ombres par des plages transparentes, tandis que les demi-teintes sont représentées par différentes valeurs de gris (Fig. 43).

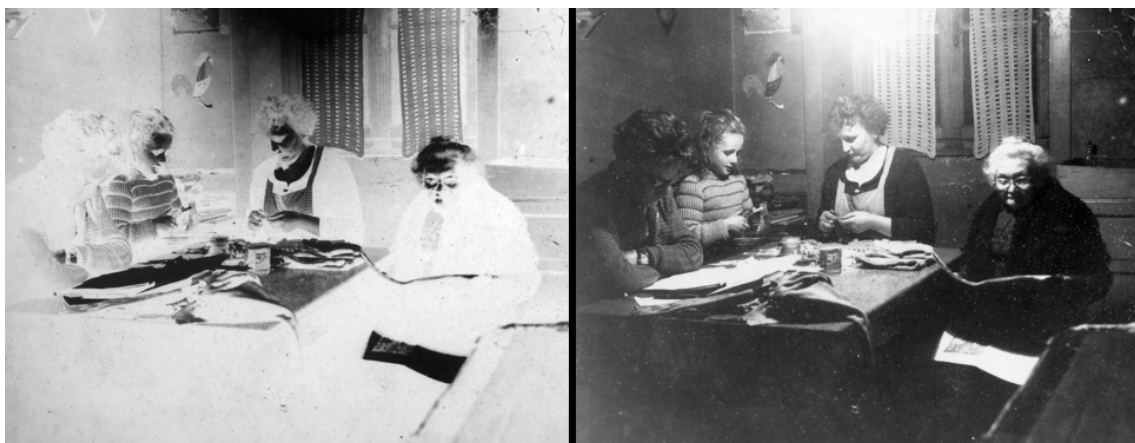


Figure 43 – L'utilité des traitements du révélateur, dans l'obtention d'un négatif (gauche) puis d'un tirage papier positif (droite)

IV La révélation, l'art d'imprimer la réalité sur négatif puis sur papier photo

Passer de l'image latente, imprimée à travers l'appareil photo sur le film photosensible de la pellicule, à l'image définitive négative nécessite donc de réduire les cristaux de bromure d'argent insolés en argent métallique, lors de différentes étapes intervenant au sein du **développement chimique** du film noir et blanc : la **révélation**, son **arrêt**, la **fixation** puis le **lavage** et séchage du film. Ces étapes se produisent au passage du support photosensible insolé dans différents **bains**, spécifiques à chacune des actions listées ci-dessus ⁽ⁱ⁾.

Le bain révélateur : Il se produit dans ce premier bain la réduction des bromure d'argent insolés en argent métallique, permettant ainsi de "révéler" l'image latente invisible. Il est alors composé :

- De **développeurs**, par exemple de l'hydroquinone associée à du génol (Fig. 44), pour réduire l'halogénure d'argent impressionné par la lumière selon l'équation :

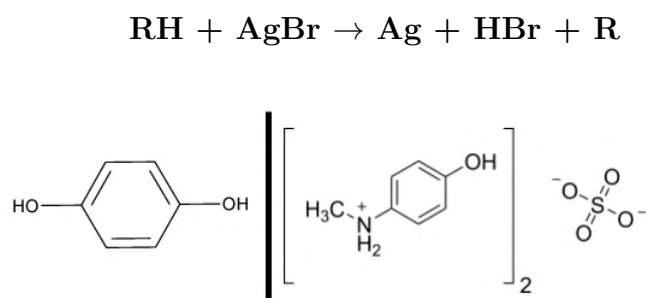
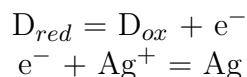


Figure 44 – Deux développeurs : l'hydroquinone (gauche) ou le génol (sulfate de monométhyl-paraaminophénol, droite)

D'un point de vue chimique, les développeurs sont des molécules organiques réductrices, c'est-à-dire qui réagiront avec les ions argent Ag^+ des cristaux de bromure d'argent AgBr insolés en leur fournissant un de leur électron selon les demi-équations suivantes, en notant D_{red} et D_{ox} les formes réductrice et oxydante du développeur :



Les développeurs sont généralement des composés aromatiques cycliques possédant deux groupes fonctionnels : soit deux groupes phénol, soit deux groupes amino, soit un groupe phénol et un groupe amino, placés dans tous les cas en ortho (1-2) ou para (1-4) du cycle benzénique (la position méta (1-3) n'est pas développatrice). Les formulations les plus fréquentes de révélation contiennent en général la combinaison de deux agents développeurs, pour une action réductrice combinée de ceux-ci permettant une révélation entre 5 et 12 minutes selon le type de film utilisé.

(i). Notez que nous ne parlons pour le moment que de film NOIR ET BLANC, nous ne parlerons du cas des films couleurs que dans la partie suivante. Le passage du négatif obtenu au papier photographique est traité à la fin de cette partie.

- Un **accélérateur** neutralisant l'acide bromhydrique HBr libéré lors de la précédente réaction. Il s'agit souvent d'une base, comme le carbonate de sodium, réagissant selon :



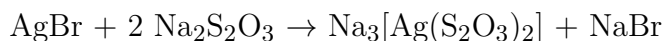
Sans l'accélérateur, l'acide bromhydrique empêcherait le développement de se poursuivre convenablement. En outre, l'accélérateur favorise le gonflement de la gélatine, en augmentant considérablement la pénétration de la solution révélatrice dans le film photosensible. Pour empêcher tout gonflement excessif de la gélatine, notamment lorsqu'il fait chaud, du sulfate de sodium Na_2SO_4 peut être ajouté.

- Un **conservateur antioxydant** : Les solutions basiques de développeurs s'oxydent très vite à l'air (au dioxygène de l'air), ce qui leur donne un aspect brunâtre à rougeâtre et diminue leur pouvoir réducteur. Pour retarder cette oxydation et donc la dégradation du bain, du sulfite de sodium Na_2SO_3 est ajouté.
- Un **antivoile** empêche la réduction de l'halogénure d'argent non insolé et l'apparition d'un voile sur l'image : du bromure de potassium KBr.

Le bain d'arrêt : Lorsque le photographe juge l'image latente suffisamment révélée, il peut stopper le processus de révélation en trempant les films dans un bain d'arrêt, pendant 15 secondes à une minute. Le révélateur n'agissant qu'en milieu basique, il est facile d'arrêter quasi instantanément le développement en le plongeant dans une solution légèrement acide (**acide acétique 28%** (vinaigre) dans l'eau, ou bisulfite de sodium NaHSO_3 , métasulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, acide chlorhydrique HCl).

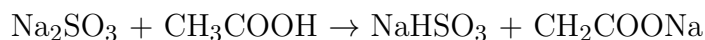
Le bain fixateur : L'image du négatif est constituée de minuscules grains d'argent métalliques opaques disséminés dans la gélatine. Cependant, le développement étant achevé, la gélatine contient toujours l'halogénure d'argent qui n'a été ni impressionné par la lumière, ni réduit en argent métallique du fait de l'antivoile : il est pour autant toujours sensible à la lumière et doit donc être éliminé, ce qui s'obtient en plongeant le négatif dans le bain fixateur.

Ce dernier contient du thiosulfate (ou hyposulfite) de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, qui permet de dissoudre les halogénures d'argent non impressionnés selon la réaction :



Le complexe métallique formé $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ est en effet très soluble dans l'eau du bain fixateur et pourra être également éliminé lors des étapes ultérieures de lavage.

Notons que du sulfite de sodium, provenant du bain révélateur ou nouvellement ajouté ici permet de protéger le thiosulfate de sodium contre les acides pouvant provenir du bain d'arrêt précédent ou entrant potentiellement dans la composition du bain fixateur, comme l'acide acétique CH_3COOH , selon la réaction acido-basique :



Bain de lavage puis séchage : Le complexe précédant $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ est alors complètement éliminé dans l'eau, et après séchage le film ne contient plus que de l'argent métallique : la stabilité de l'image négative à la lumière et au temps est alors assurée.

Sans cela, le négatif pouvait jaunir ultérieurement, du fait des produits des bains restés adsorbés sur le film. Le lavage pouvait être accéléré par l'ajout de bicarbonate de sodium Na_2CO_3 ou à nouveau de sulfite de sodium (solution à 2%). Enfin, si une goutte d'eau adhérerait trop longtemps au film, et donc par un lavage excessif, la migration des grains d'argent dans l'émulsion pouvait être favorisée, entraînant l'apparition de tâches indélébiles sur le négatif !

Toutes ces opérations étaient réalisées manuellement par le photographe, souvent en aveugle dans le noir complet (les émulsions étant pour la plupart panchromatiques), et ce dernier avait à jouer avec la bonne qualité des produits chimiques engagés, la température, ou encore la sensibilité des films qui conditionnaient le temps de développement.

Impression sur papier : Le négatif était alors placé dans un agrandisseur, pour imprimer ensuite une **surface papier photosensible** placée en dessous. Ce dernier contenait également à sa surface une couche de l'ordre de 0,01 mm d'émulsion à l'halogénure d'argent.

Ce transfert de lumière se déroulait en une fraction de seconde, et il fallait veiller au temps de pose, à l'ouverture du diaphragme de l'agrandisseur, etc., tout cela conditionnant également le rendu final de l'image.

Le processus de développement du papier photosensible était ensuite le même que celui décrit ci-dessus pour le film pellicule, à travers le passage dans les différents bains, de révélation, d'arrêt, de fixation puis d'eau, et pouvait néanmoins se dérouler en lumière inactinique (les fameuses lampes rouges des labos photos).

V Principes de la photographie couleur

Traitement du film couleur :

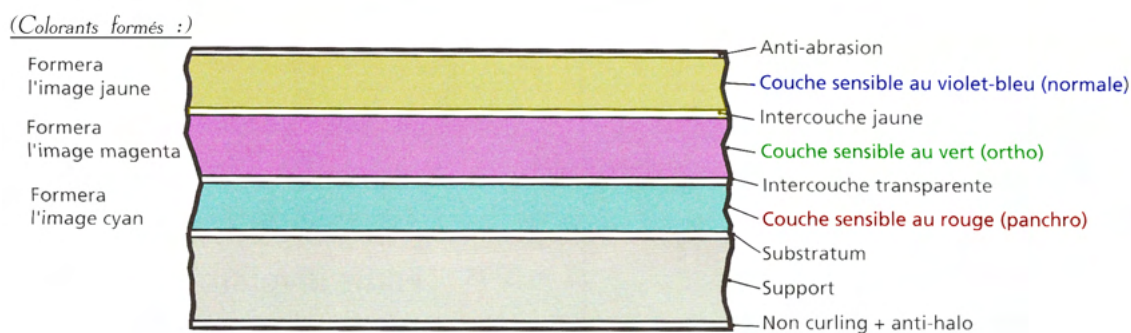
Le principe est identique à celui exposé précédemment, à la différence que le film contenait **trois couches d'émulsion** au gélatinobromure d'argent, sensibles respectivement au rouge, vert et bleu, et des inter-couches de gélatines, le tout n'étant pas plus épais qu'une couche unique en noir et blanc (10 à 20 μm).

Tout d'abord, le film est impressionné par la lumière traversant l'appareil photo, différemment selon la couche de gélatino-bromure d'argent sollicitée, (sensible, insistons dessus, soit à la lumière rouge, verte ou bleue).

L'obtention d'une image couleur lors du développement dit **chromogène** se fait alors par la formation au sein de chacune des couches sensibles de colorants : selon la couche, il se forme alors du magenta, du jaune ou du cyan là où le film a été impressionné par la lumière. La combinaison par notre œil de la perception de ces trois couches colorées, en accord avec les règles de trichromie explicitées en première partie et en Figure 3, permet alors l'obtention de l'image couleur.

Le procédé de traitement est le même que pour celui des films noir et blanc, seul un **bain de blanchiment** est ajouté.

Reprenons donc étape par étape, d'abord avec la révélation. Concrètement, au

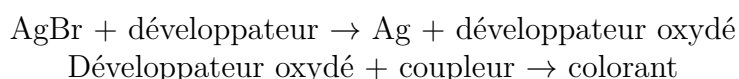


Film couleur à trois émulsions superposées.

Chaque couche d'émulsion au gélatinobromure d'argent contient un coupleur qui formera le colorant lors du développement chromogène.

Figure 45 – Coupe d'un film couleur

fur et à mesure que le développeur contenu dans le révélateur réduit le bromure d'argent impressionné en argent, ce développeur est lui-même oxydé et se combine alors avec un formateur de **colorant**, appelé coupleur ou copulant, et introduit dans les couches comme évoqué précédemment. Cela forme un colorant insoluble qui reste dans l'émulsion là où l'argent métallique s'est formé et dans les mêmes proportions que celui-ci, selon les équations de réaction :



En photo couleur, les développeurs chromogènes sont en général des N-alkylparaamnoanilines (Fig. 46).

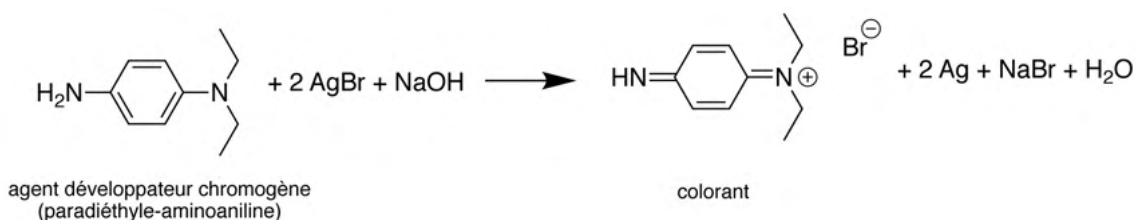


Figure 46 – Exemple d'un développeur chromogène et du colorant magenta qui se forme lors du développement chromogène

Une fois les colorants formés et l'ensemble trempé dans le bain d'arrêt, l'image argentique n'est plus d'aucune utilité et elle sera éliminée d'abord par le bain de blanchiment puis dans le fixateur. Le blanchiment consiste alors à stopper l'action du révélateur en reconvertissant l'argent métal en argent ionique.

La quantité de colorant jaune, magenta ou cyan formé est fonction d'une part de l'exposition du film ou du papier, mais aussi de l'activité chimique du révélateur, laquelle dépend de la durée du traitement, de la température, de l'entretien du bain, de son agitation, etc... Cette activité conditionne cette plus ou moins grande quantité de colorants formés et donc la densité de l'image formée.

La grosse différence avec le noir et blanc consiste principalement en la sensibilité des étapes de traitement avec la température, se jouant au dixième de degré près, nécessitant souvent un recours à des machines automatiques pour contrôler la multitude de paramètres nécessaires au traitement couleur.

Traitement du papier photo couleur :

Le passage du négatif au papier était réalisé de la même façon que celle décrite précédemment en noir et blanc, à l'aide d'un agrandisseur (Fig. 47), et les étapes chimiques demeurent les mêmes, avec toujours l'ajout d'un bain de blanchiment. Notons que pour le traitement papier, on pouvait utiliser un unique bain de blanchiment-fixage, dit *blîx*, au lieu de deux solutions séparées.

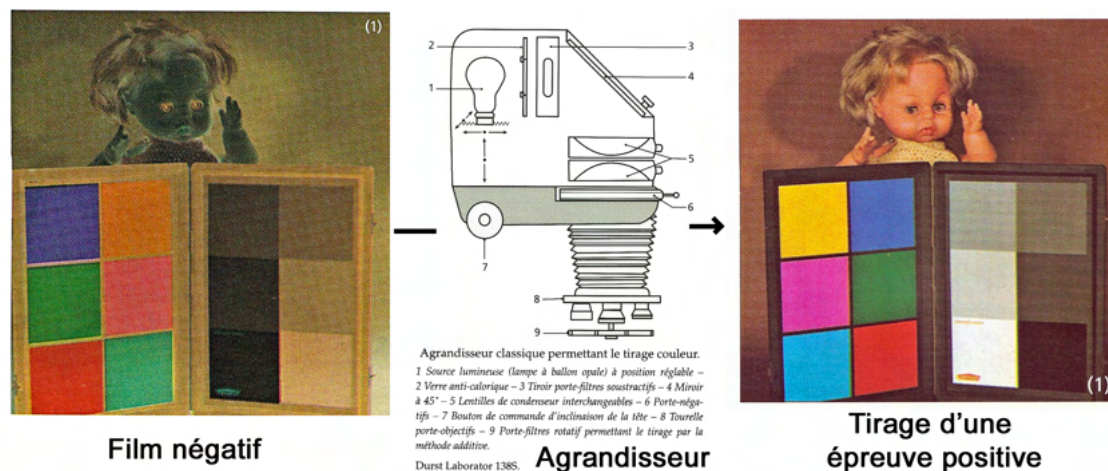


Figure 47 – Passage du négatif à l'épreuve papier positive, par l'utilisation d'un agrandisseur

Comme les films de prises de vue, les papiers et films de tirage couleur comportent trois couches superposées, respectivement sensibles aux trois lumières primaires rouge, verte et bleue. Ces couches photosensibles au gélatinobromure d'argent incorporent les coupleurs de colorants respectivement jaune, magenta et cyan. L'épaisseur totale de l'émulsion est de l'ordre de 0,03 mm.

Lorsque l'on impressionne sous l'agrandisseur une feuille de papier couleur avec l'image projetée d'un négatif couleur, on pratique en fait une nouvelle **sélection trichrome** (cf Fig. 3) à partir des trois images monochromes superposées.

Donnons un exemple : l'image jaune de la couche supérieure du négatif (formée à partir de la lumière bleue réfléchiée par le sujet) impressionne les couches sensibles aux lumières verte et rouge du papier, dans lesquelles se formeront lors du développement chromogène les colorants magenta et cyan. La superposition de ces deux images colorées reconstitue la composante liée à la lumière bleue de la scène originale, puisque magenta + cyan = bleu.

De même, une plage de couleur cyan (cyan = bleu + vert) de la scène aura également impressionné les couches du jaune et du magenta du négatif : la coloration rouge de celui-ci (Jaune +magenta = rouge) impressionnera la couche du papier sensible à cette couleur rouge, où se formera ensuite le colorant cyan.

En résumé : Chaque densité et teinte du négatif donne sur le positif une plage de couleur complémentaire et de densité inverse.

Par exemple, une plage magenta clair du négatif se traduit par une plage vert foncé sur l'épreuve ; une plage jaune foncé par un bleu clair...

Néanmoins la forte densité général du premier masque jaune orangé du négatif ne permet pas d'apprécier visuellement ces couleurs. On pourrait croire qu'il suffit de projeter l'image du négatif sur le papier sensible, puis de le traiter pour avoir une épreuve positive aux couleurs de la scène originale : il n'en est rien. Pour obtenir une balance des couleurs correcte dans l'épreuve finale, il est toujours nécessaire de filtrer la lumière blanche émise par la lampe de l'agrandisseur, et ce au choix suivant l'une des deux méthodes suivantes :

- Méthode soustractive : le papier est exposé en une seule pose et on modifie le spectre de la lumière blanche de l'agrandisseur à l'aide de filtres de faible densité et à large bande passante.

- Méthode additive : Le papier est exposé en trois poses successives à travers des filtres primaires respectivement bleu, vert et rouge. L'équilibre des couleurs de l'épreuve s'obtient en variant la durée relative de chaque pose. Contrairement au filtre soustractif, les filtres additifs sont très saturés et à bande passante étroite : chacun d'eux impressionne sélectivement une seule couche sensible du papier.

VI De l'argentique au numérique, le point de vue d'un photographe professionnel - 2nde partie

Interview du photographe Jean-Louis Buttacavoli, disponible ici :

<https://www.youtube.com/watch?v=MZIBDAeBTek>

En cas de problème pour accéder à la vidéo, me contacter pour que je vous la transmette par un autre moyen...

[Seconde partie, à partir de 9'58" : De l'argentique au numérique](#)



Jean-Louis Buttacavoli nous parle de la transition entre l'ère numérique et l'ère argentique, tant en terme techniques (boîtier numérique, tireuse argentique ou imprimante numérique, etc.) qu'en terme de pratique photographique chez le photographe professionnel ou amateur.

Partie C :

L'art des verriers : de l'accident originel du 4^{ème} millénaires av. JC aux nanomatériaux du XXI^{ème} siècle

I De l'origine cocasse du verre

Le verre est sans doute l'un des matériaux les plus anciens du monde et des plus importants tant il a façonné les décors de civilisations anciennes tout comme actuelles.

Et pourtant, tout part d'une expérience accidentelle, réalisée par des marchands de natron en environ 3500 av. J.C. (Fig. 48). Ces marchands phéniciens vendaient alors à travers toute la Méditerranée un sel desséchant, du carbonate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{ H}_2\text{O}$, appelé **natron** ou nitre et principalement utilisé dans les processus de momification. Et c'est sur l'une des plages où ils firent escale en Mésopotamie que ces marchands, n'ayant que pour but premier de préparer leur souper, firent l'invention du verre, comme le décrit Pline l'Ancien (23-79 ap. J.C.) à travers ce texte : "*[...] un navire portant des marchands de nitre vint y aborder, et, comme les marchands dispersés sur le rivage préparaient leur repas et ne trouvaient pas de pierres pour réhausser leurs marmites, ils les remplacèrent par des mottes de nitre tirées de leur cargaison. Quand celles-ci furent embrasées, mêlées avec le sable du rivage, des ruisseaux translucides d'un liquide inconnu se mirent à couler et telle fut l'origine du verre*".



Figure 48 – Découverte accidentelle de la fusion de la silice du sable grâce au natron, et donc de la fabrication du verre, en Mésopotamie en 3500 av. J.C.

Le verre est issu de la fusion de la **silice** SiO_2 , principal constituant du sable, qui ne fond qu'à une température très élevée (1800°C), difficile à atteindre dans un four classique et encore plus à l'époque! Mais le natron joue le rôle de fondant, en abaissant la température de fusion de la silice à 1300°C , et permis alors d'obtenir ce phénomène à partir des feux des marmites!

A partir de là, les techniques de fabrication et de formulation du verre n'auront cessé d'évoluer.

Tout d'abord chez les Egyptiens (dès 3000 av. JC). Les égyptiens de l'époque pharaonique ne soufflaient pas le verre, qui est une technique apparue que bien plus tard au Moyen-Orient (1^{er} siècle av. JC). Pour faire des petits flacons (Figure 49), ils enrobaient donc de verre en fusion (entre 750°C et 1100°C) une forme modelée en argile sableuse. Les anses, pieds et cols étaient ensuite soudés à chaud. A la fin du travail, l'artisan devait vider le vase de son noyau sableux.

Les égyptiens maîtrisaient également l'art de la **faïence**. Pour définir ce terme, nous aurons besoin de définir ce qu'est tout d'abord une **céramique** : une céramique est un objet en argile cuite. On distinguera les céramiques poreuses (terre cuite, faïence qui est une poterie ensuite émaillée ou vitrifiée) des céramiques vitrifiées (grès et porcelaine^(j), à base de kaolin, quartz et feldspath). La faïence égyptienne est une faïence particulière, dans le sens où c'est un produit céramique siliceux, càd à base de quartz (sable) et non d'argile. Une fois cuit, l'ensemble était recouvert de **glaçure** (ou d'**émail**), qui est un enduit vitrifiable, à base de minéraux et d'oxydes métalliques, posé à la surface d'une céramique pour la durcir, la rendre imperméable ou la décorer.

La glaçure de la surface des objets égyptiens était principalement de couleur bleu-verte, obtenue à partir d'oxyde de cuivre. Au nouvel empire (1550-1069 av JC) apparaissent le jaune rouge et bleu au cobalt.

Enfin, les égyptiens sculptaient également de petits objets en stéatite, une pierre très tendre voisine du talc, et les revêtaient d'une glaçure siliceuse (Figure 49). C'est en effet une des rares pierres qui ne se rétractent pas à la cuisson et sur laquelle la glaçure adhère. Parmi toutes les couleurs utilisées à l'époque, nous noterons à nouveau celle du bleu. Le bleu égyptien est un composé obtenu par chauffage des mêmes matériaux que ceux utilisés pour la faïence siliceuse, mais à une température moindre qui est inférieure à celle de la vitrification (900°C) : quart, cuivre et calcaire, auxquels on ajoutait une petite quantité d'acalins (natron). Réduit en poudre, il est utilisé comme pigment dès l'Ancien Empire. Cette même poudre, liée à nouveau avec du quartz pilé et un peu de chaux, compactée dans un moule puis cuite, servait à fabriquer de petits objets. La couleur bleue était plus ou moins intense selon la taille des cristaux. La surface n'étant pas glaçurée, les vases sont poreux et finissaient par brunir au contact des onguents gras.

(j). On conseillera le visionnage de cette vidéo à propos des porcelaines et de l'émaillage : https://www.youtube.com/watch?v=pB3kbsRqdKc&ab_channel=IDF1

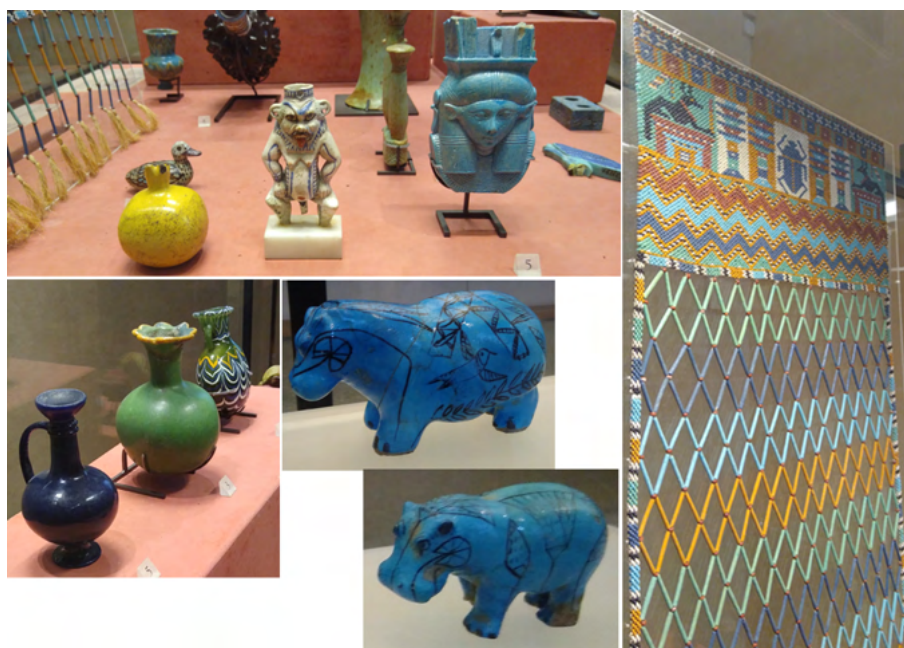


Figure 49 – Quelques objets égyptiens en verre ou faïence du musée du Louvre.

Source : Lilian Guillemeney

II De la complexification des techniques de verrerie jusqu'au nanotechnologies

La recette du verre ne s'en est trouvée qu'améliorée à la suite des siècles, selon l'ajout d'autres ingrédients à la silice de base (70% du mélange initial) pour abaisser sa température de fusion (le **fondant**, à hauteur de 15% dans ce même mélange), ou pour contrôler ses propriétés physiques et notamment optiques (transparence (Fig. 50), dureté, coloration, etc...). Les fondants utilisés peuvent être par exemple de la potasse KOH, qui crée des verres irréguliers s'altérant plus facilement et perdant leur transparence ou de la soude NaOH qui crée des verres plus résistants et plus purs. Des **stabilisants** peuvent être ajoutés, pour apporter résistance et cohésion au verre comme de la chaux (10% du mélange initial).



Figure 50 – *A gauche* : Verre phénicien : très coloré et peu transparent - *à droite* : (Euvres modernes de Stéphanie et Julien Pitrat, artisans verriers à Lyon

Les procédés ont aussi évolué, notamment pour mieux le mettre en forme : c'est notamment la technique du **verre soufflé** (Fig. 51) qui se sera imposée jusqu'à nos jours encore.

Vidéo du maître verrier Giuseppe à Murano (Venise), dans la technique du soufflage du verre.



Figure 51 – *A gauche* : Le verrier Giuseppe à l'ex-chiesa di Santa Chiara - *à droite* : Pigments, matériaux et oxydes métalliques du souffleur de verre

Mais pour en revenir à l'objet de ce cours, qu'en est-il de la couleur des verres ? Et bien depuis l'Antiquité, celle-ci est notamment obtenue par l'ajout d'ions métalliques à la matrice de silice (Fig. 51). Et plus précisément d'**oxydes métalliques**, ajoutés directement à la masse de verre en fusion (à 1500°C environ).

Le cuivre donne par exemple une teinte bleu au verre, tandis que le titane lui donnera une teinte violette, le vanadium une teinte verte tout comme le chrome qui peut également donner du jaune, ou encore le nickel qui donnera plutôt une coloration brune. La coloration obtenue dépend donc bien entendu de la nature du métal ajouté, mais aussi de son degré d'oxydation, qui représente le gain ou la perte en électron du métal dans l'environnement chimique considéré par rapport à son nombre d'électron lorsqu'il est isolé ou du moins pris comme élément neutre (Fig. 52).



Figure 52 – Quelques complexes de métaux de transition, montrant la dépendance de la couleur de ceux-ci avec le cation métallique ou la nature des ligands associés. De gauche à droite : $\text{Ni}(\text{et}_2\text{en})_2\text{I}_2$; $\text{Ni}(\text{eten})_2\text{I}_2$; $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{PPh}_3)_2$; $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2$; $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$

Mais introduire des complexes de métaux n'est pas la seule méthode utilisée pour obtenir des colorations intrigantes du verre : des colorations particulières du verre peuvent en effet être obtenues par l'ajout d'**agrégats métalliques de très petite taille**, de l'ordre du nanomètre (soit 1000 fois plus petits que le diamètre d'un cheveu). Ces nanoparticules sont ainsi responsables d'effets étonnants vis-à-vis de la lumière. La manifestation la plus célèbre de l'ajout de nanomatériaux au sein du verre réside en la coupe de Lycurge (Fig. 53), coupe du IV^{ème} siècle avant J.C. de 16,5 cm de haut. Cette coupe retrace un épisode de l'Illiade à propos de Lycurge, roi des Thraces au VIII^{ème} siècle avant notre ère, qui essaie de tuer Ambrosia, ménades (càd disciple) et mère adoptive du Dieu Dionysos. Cette dernière se transforma néanmoins en pied de vigne qui s'enroula autour du roi pour le contenir, tandis que Dionysos et deux autres disciples se moquent de lui... Mais là où cette coupe est fascinante, c'est lorsqu'elle est éclairée : éclairée depuis l'extérieure, elle apparaît verte, alors qu'éclairée depuis l'intérieure, elle apparaît rouge !

On obtient donc une coloration différente selon le mode d'observation adopté, et cela s'explique par les propriétés optiques du verre utilisé. Quand celui-ci est éclairé de l'intérieur, la partie verte du rayonnement est réfléchie et emprisonnée à l'intérieur, et il ne sort que le rouge, couleur complémentaire du vert et que nous voyons à l'extérieur. Le phénomène est inversé bien entendu si on l'éclaire depuis l'extérieur. Cet effet réside en la composition du verre, qui contient des agrégats de nanoparticules d'or et d'argent (50 à 70 nm), très probablement introduites accidentellement lors de la fabrication du verre et formées lors de conditions de recuits particulières du verre et qui permettent cette interaction si particulière avec la lumière.



Figure 53 – Coupe de Lycurge (IV^{ème} av. J.C.) : propriétés optiques différentes selon l'éclairage du fait de nanoparticules d'or et d'argent de 50 à 70 nm de diamètre.

De nombreux autres objets en verre font appel aux nanotechnologies pour leur donner une couleur particulière : c'est le cas notamment des objets en "verre ruby" (Fig. 54), d'un rouge très sombre et profond, développé d'abord par les verriers de Murano avant d'être perdu techniquement entre le IV et XVII^{ème} siècle puis retrouvé en Bohême et détaillé dans sa fabrication en 1612 par l'*Arte Vetraria* d'Antonio Neri, Bible des verriers. Une variante appelée "cranberry glass" (Fig. 54), plus rosé et claire fut développée au XIX^{ème} siècle et très prisée en Angleterre.



Figure 54 – À gauche : Verre "ruby" de Murano - à droite : Verre "cranberry".



Figure 55 – Flacon "Fahrenheit" contenant des agrégats de cuivre et dont la température de recuit est différente en haut et en bas.

Tout comme la coupe de Lycurge, de l'or a été ajouté dans la matrice verrière, fondue ensuite à 1300°C pour répartir de manière homogène le métal, préalablement traité à l'eau régale, dans le mélange. Le liquide obtenu est alors progressivement et lentement refroidi. Lorsque le verre atteint 600 ou 800°C, il devient visqueux et maléable, on peut alors le travailler et le souffler pour le mettre en forme. Cet état visqueux et maléable du verre est ensuite maintenu pendant un certain temps à température constante : c'est la phase de recuit. Sans cette étape, et si l'on trempait comme il peut se faire le verre

dans un liquide froid, on obtiendrait du verre dit "trempé", qui se casse facilement. Cette étape de recuit est ici nécessaire pour laisser le temps aux atomes d'or de diffuser dans le verre, de se rencontrer, de s'accrocher les uns aux autres pour aboutir après une croissance cristalline à des nanoparticules d'or puis des agrégats de nanoparticules de taille nanométrique (plusieurs centaines à quelques milliers d'atomes). Les conditions de recuit vont déterminer la taille des agrégats métalliques et in fine la couleur du verre : c'est ainsi que le flacon de parfum Fahrenheit (Fig. 55), fait d'un dégradé orange à rouge, fut élaboré, en jouant notamment sur la température du four. Constitué d'agrégats de cuivre, son étonnant aspect provient en fait d'une erreur des verriers de Saint-Gobain, qui avaient mal réglé le four, qui possédait une température en sa partie haute différente qu'en son bas, ce qui a conduit à des agrégats plus gros en haut qu'en bas d'une même bouteille, et donc un dégradé de couleur !

On notera qu'on fera appel aux nanotechnologies également pour donner d'autres propriétés au verre : translucidité, verre autonettoyant (couche d'oxyde de titane nanométrique), verre filtrant ou isolant, etc...

A propos : les nanotechnologies

Le domaine des nanomatériaux est un domaine aujourd'hui en plein essor, tant les applications potentielles pouvant en sortir son nombreuses : dans le biomédical par la conception de sondes fluorescentes biologiques, dans le domaine de l'optique et de la photonique (sources de lumières, cellule solaire, affichage numérique (Samsung vend ainsi une télé à base de quantum dots, permettant 64 fois plus de nuances de couleurs que les télévisions à chromophores traditionnels à base de terres rares) ou également de la chimie (catalyse de réactions par des nanoparticules, etc...)

On distinguera notamment les **nanoparticules métalliques** aux nanoparticules faites de matériaux **semi-conducteurs** (les **quantum dots** (Fig. 56) font partie de cette dernière catégorie, s'agissant de nanoparticules sphériques faites d'un ou plusieurs matériaux semi-conducteurs, et qui présentent des propriétés tout à fait intéressantes et intermédiaires entre celles des atomes et celles du matériaux "en masse").

A propos : les nanotechnologies (suite)

Dans les deux cas, les conditions de synthèses (température, stœchiométrie, impuretés, temps de réaction, etc...) déterminent pleinement la taille des nanoparticules. Or les propriétés optiques d'absorption et d'émission de ces nanoparticules dépendent de leur taille (Fig. 56). Il est donc aisé de régler précisément les propriétés de ces particules en ajustant leurs conditions de synthèse.

Dans le cas des nanoparticules semi-conductrices, la taille de ces dernières joue sur leur structure électronique, et plus précisément sur l'écart énergétique entre bande électronique de conduction et bande de valence du matériau, les deux bandes d'états où il peut y avoir après excitation une transition électronique : contrôlant la taille, on contrôle donc la couleur des nanoparticules et celle de la lumière qu'elles sont susceptibles d'émettre. Plus les particules sont grosses, plus elles absorberont ou émettront vers le rouge (cf loi de Brüs et loi de Planck).

Dans le cas de nanoparticules métalliques, le même résultat physique peut être observé (dépendance entre la taille et la couleur des nanoparticules), bien que trouvant son origine dans un phénomène bien différent. D'une part, un agrégat d'atomes de métal reste un métal et à ce titre absorbe la lumière d'une manière particulière, dite par **absorption interbandes**, qui a lieu dans le volume de l'agrégat (on retrouve en fait une absorption entre bandes électroniques de valence et de conduction du matériau, à la différence que ces bandes se chevauchent contrairement au cas des semi-conducteurs où il y a un gap énergétique entre les deux). Les types d'ondes absorbées ainsi par le métal se situent dans le domaine des ultraviolets. Le second type d'absorption à prendre en compte est celui dit par **résonance plasmon**. Les agrégats étant petits, le nombre d'atomes en surface est important par rapport à celui à l'intérieur du volume de la nanoparticules, et ce phénomène sera d'autant plus marqué. Il s'agit alors d'une absorption d'une onde électromagnétique, guidée à la surface du nano-objet, par les électrons libres, ou du moins ceux qui forment ce qu'on appelle un gaz d'électrons libre à la surface du métal. Si cette onde possède une énergie et donc une longueur d'onde bien particulière, elle peut en effet créer une oscillation collective de ces électrons et les mettre en résonance à l'absorption de cette onde. Il en résulte les couleurs si particulières par exemple des verres ruby ou cranberry.

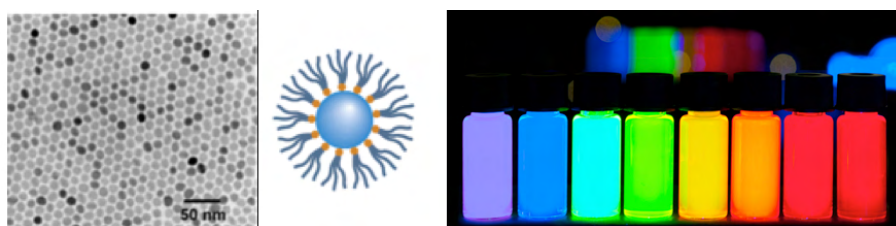


Figure 56 – De gauche à droite : Image par microscopie électronique à transition de quantum dots (QD) de CdSe, schéma d'une telle nanoparticule, émission pour des nanoparticules de CdSe de tailles différentes et donc de "couleurs de fluorescence" différentes.

III Du côté de l'atelier : les arts verriers à l'Art-elier de Lyon

Interview des artisans-créateurs verriers Stéphanie et Julien Pitrat, disponible ici : https://www.youtube.com/watch?v=_WgQsya_KH4

En cas de problème pour accéder à la vidéo, me contacter pour que je vous la transmette par un autre moyen...



Stéphanie et Julien Pitrat, artisans-créateurs de l'Art-elier de Lyon nous parlent de leur savoir-faire et des arts du verre (Fig. 57).

Tout d'abord est présenté les différents types de verre travaillés à l'atelier (soufflé, imprimé, float, de Murano, etc.), puis les techniques de montage utilisés pour faire des vitraux (méthode traditionnelle au plomb ou méthode moderne "**Tiffany**" au cuivre). Dans un second temps, il est question de la peinture du verre, entre grisaille et émail.

La **grisaille** est utilisée pour faire les ombres et peut être noire ou de couleur et est opaque. Il s'agit alors de silicate de plomb, que l'on applique sur le verre en liant cette poudre avec par exemple de l'essence de térébenthine, ou encore un mélange eau, vinaigre, gomme arabique.

La méthode classique de peinture consiste alors à appliquer la grisaille pour créer l'ombre, puis à faire le tracé et à arracher la grisaille par endroit pour faire apparaître la lumière : l'artiste peint alors vraiment avec la lumière. L'ensemble est alors cuit (à 640°C pour du verre soufflé bouche, 700°C pour du verre flotté (càd un verre obtenu par le procédé "float", où un mélange de matières premières est chargé en continu dans le four de fusion, d'où sort ensuite le verre fondu sous forme d'un ruban venant flotter à la surface d'un bain d'étain en fusion. La surface de l'étain fondu étant parfaitement lisse, le verre déposé l'est alors tout autant avec une épaisseur contrôlée très précisément une fois refroidi, durcit et recuit)).

L'émail lui est toujours de couleur et est transparent. Il s'agit de poudres de verre (donc une matière fondante composée de différents minéraux comme la silice, le feldspath, le kaolin...), additionnée de cadmium ou de plomb. Sa couleur est donnée par l'ajout d'oxydes métalliques (jaune avec l'ajout d'oxydes de sélénium Se ; bleu, brun ou noir avec le fer Fe ; rose ou vert avec du chrome Cr ; vert, rouge, bleu avec du cuivre Cu ; bleu ou vert avec du cobalt Co ; mauve avec du manganèse Mn ; rouge avec de l'or Au, etc.)

L'émail est appliqué sur le verre à l'eau, sans liant et au goutte à goutte. L'ensemble est alors cuit, après la grisaille. Email et grisaille sont peints sur des côtés différents du verre, ou du moins séparément.

Dans un dernier temps, il est question de la cuisson du verre, des **tempérages** réalisés (rampe de température et point d'aspect du verre, etc.) et du **recuit**, opération nécessaire pour durcir le verre.

Enfin, Stéphanie et Julien nous présentent également leur travail du verre de Murano, principalement dans la technique de fusion de verres de même coefficient de dilatation, et la coupe de ceux-ci.

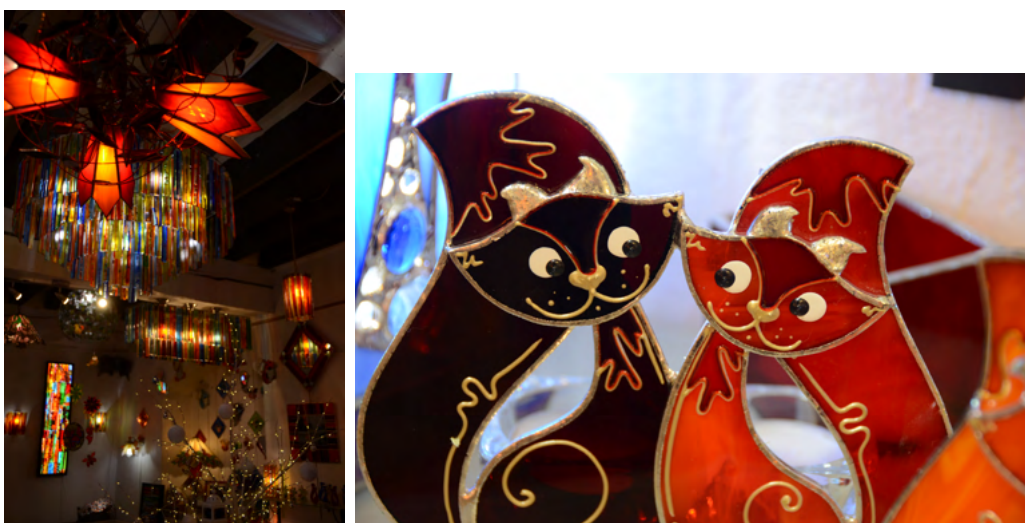


Figure 57 – Quelques œuvres de Stéphanie et Julien Pitrat.

Nous aurons ainsi parcouru plusieurs arts picturaux - la peinture, la photographie, les arts verriers - et pu démontrer l'apport ou l'existence de la chimie fondamentalement au sein de ceux-ci.

La Chimie au service des arts et de la création

Cours dispensé à l'ENS de Lyon

Ne pas hésiter à me contacter pour toute information ou supports pédagogiques.

Lilian Guillemeney-Guyennot

lilian.guillemeney@ens-lyon.fr

lilian.guillemeney@gmail.com

ENS de Lyon

chimie-et-arts.ens-lyon.fr

Bibliographie

• Ce cours s'est inspiré en partie et entre-autres par les travaux présentés dans les ouvrages suivants :

★ *La Chimie et l'Art, le génie au service de l'homme*, EDP Sciences, 2010, ISBN : 978-2-7598-0527-3 : nous aurons utilisé les rapports des conférences de Bernard Valeur (*La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre*), Jean-Claude Lehman (*L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité*), Koen Janssens (*Matériaux du patrimoine et altération, analyse par rayonnements synchrotron*), Philippe Walter (*Aglaé ou la beauté vue par la science*), articles tous disponibles gratuitement en ligne sur www.mediachimie.org

★ *Chimie et expertise*, EDP Sciences, 2015, EAN : 9782759816552 : rapports des conférences de Gérard Soucis (« *L'expert, l'œuvre d'art et la chimie* »), Jean-Claude Lehman (« *L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité* »), Koen Janssens (« *Matériaux du patrimoine et altération, analyse par rayonnements synchrotron* »), Philippe Walter (« *Aglaé ou la beauté vue par la science* »), articles tous en libre accès sur www.mediachimie.org

★ L'ouvrage "*Noir et blanc : de la prise de vue au tirage*", de Philippe Bachelier, ed. Eyrolles.

★ Les informations à propos de la photographie argentique apportées par ce dernier bouquin ont également été complétées par le "*Cours de photographie*" de René Bouillot, ed. Dunod.

• Les interview réalisées de Patrick Torrès, Jean-Louis Buttacavoli ou Stéphanie et Julien Pitrat, mises en lignes sur youtube auront également étayé le contenu de ce document :

★ *Lien vers l'interview du peintre Patrick Torrès* : <https://youtu.be/I5uffI5e1-M>

★ *Lien sur la restauration d'un tableau* : <https://youtu.be/3ht7JRPrmYI>

★ *Lien vers l'interview du photographe Jean-Louis Buttacavoli* :

<https://youtu.be/MZIBDAeBTek>

★ *Lien vers l'interview des artisans-verriers Stéphanie et Julien Pitrat* :

https://youtu.be/_WgQsya_KH4

★ *Lien vers la vidéo du MoMa de New York sur l'Atelier Rouge de Matisse* : https://www.youtube.com/watch?v=SnvIv4bWW_w&ab_channel=TheMuseumofModernArt

★ *Lien vers la vidéo sur l'émaillage et la porcelaine de Sèvres* : https://www.youtube.com/watch?v=pB3kbsRqdKc&ab_channel=IDF1

★ *Lien vers l'"Opération Ronde de Nuit", Arte Journal du 15/08/2019* : <https://www.arte.tv/fr/videos/091659-000-A/operation-ronde-de-nuit/>

• Lien vers l'article de Libération sur les époux Beltracci : https://www.liberation.fr/culture/2013/04/02/les-beltracchi-faux-amis-de-l-art_893150/

★ Liens vers les articles portant sur l'analyse du tableau des Lavoisier par David : <https://www.metmuseum.org/perspectives/articles/2021/9/david-lavoisier-conservation> et <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-021-00551-y>

• Lien vers le cours de Lilian Guillemeney autour de la Chimie et des arts (pdf et web'expo) : <http://chimie-et-arts.ens-lyon.fr/index.php/support-pedagogique/>

Les images et photos proviennent soit de ressources personnelles, soit des bouquins sus-cités, soit de sites internet tels que : wikipedia (tableaux et verres), ESA.int, institut-lumiere.org, youtube (restauration, kinetoscope et premier film).