

L'évolution des pigments organométalliques à base de cuivre pendant le vieillissement artificiel échantillons modèles

IV.1 Choix des modèles

Pour comprendre les mécanismes à la base du brunissement observé sur les pigments verts au cuivre, il est nécessaire d'essayer de reproduire sur des systèmes modèles les conditions qui l'ont provoqué.

Cette démarche présente le double avantage d'identifier les facteurs prépondérants dans la dégradation et d'étudier la modification de la structure chimique des composés en cas de brunissement.

Les systèmes modèles les plus simplifiés sont les carboxylates de cuivre, obtenus par la méthode de Laurianne Robinet (Annexe A-2). Ces composés représentent l'extraction du Cu(II) par les acides gras présents dans l'huile. La structure de certains d'entre eux est bien connue (heptanoate et octanoate de cuivre) et par extrapolation à partir de ces composés nous avons pu remonter à la structure des autres. Le vieillissement vise à reproduire les modifications successives. Ces composés, en particulier le palmitate, l'oléate, le linoléate et le linoléate de cuivre ont été soumis à un vieillissement thermique dans une étuve à 60°C, sous vide, et analysés avant et après traitement. Le linoléate et linoléate de cuivre, visqueux, ont été étalés sur lame de verre; l'oléate et le palmitate, en poudre, ont été vieillis dans un cristalliseur.

Ensuite des systèmes plus complexes obtenus en mélangeant différents pigments (vert de gris, résinate de cuivre et acétate anhydre) et liants dans des proportions variées, mais connues et bien définies ont été étudiés. Vingt composés ou mélanges ont été préparés et étudiés, comme décrit dans l'Annexe A (Tableau A.2). Tous les échantillons ont subi un vieillissement thermique (voir A.2.2.4.1) et une partie a été soumise aussi à un vieillissement à la lumière (voir A.2.2.4.2).

L'ensemble des carboxylates et des modèles pigment liants analysés est indiqué dans le tableau A.2, et reporté ensuite (tableau IV.1) pour rappel.

N°	Carboxylates ou sels de cuivre		liant	%	lumière	T °C
1	-		HL	-	x	x
2	-		HLC	-	x	x
3	acétate anhydre		HL	2 %w/w	x	x
4				5%w/w		x
5				10 % w/w		x
6			HLC	2% w/w	x	x
7			HN	2% w/w		x
8	Vert de gris		HL	2% w/w	x	x
9			HLC	2% w/w	x	x
10	Resinate		-	-		x
11			HL	1:2 V/V		x
12			HLC	1:2 V/V		x
13	CuCl		HL	2% w/w		x
14	CuCl ₂		HL	2% w/w		x
15	Cu-EDTA		HL	2% w/w		x
16	palmitate	C16 :0	-	-	-	x
17	stéarate	C18 :0	HL	2% w/w	-	x
18	oléate	C18 :1	-	-	-	x
19	Linoleate	C18 :2	-	-	-	x
20	Linolineate	C18 :3	-	-	-	x

Tableau IV-1 : Liste des échantillons qui ont subi un vieillissement. HL: Huile de lin ; HLC : huile de lin cuite, HN : Huile de noix

Le choix des échantillons est justifié par la diversité des composés constituant les couches picturales et tient compte de différents paramètres: le type de liant (huile de noix ou de lin, prépolymérisée ou non), le type de pigment et leur concentration respectives (2, 5 ou 10% de pigment dans le liant, ou pour les résinates 1:2 V/V de resinate dans l'huile).

L'huile de lin et l'huile de lin cuite ont été vieilles aussi en absence des pigments, pour étudier l'effet de ces derniers.

Plusieurs « pigments », ou plus exactement plusieurs composés, ont été testés en variant :

- i) Le type de complexe (chlorure, acétate, stéarate, résinate de Cu), pour voir si cela a un effet sur la stabilité et par conséquent sur la formation de savons métalliques et sur le brunissement.
- ii) L'état d'oxydation du cuivre (chlorures de Cu (I) et de Cu (II)).

Le stéarate a été mélangé à l'huile, car nous voulions savoir si une fois mélangé au liant le complexe pouvait se transformer ultérieurement.

Le choix du cuivre complexé avec l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique), bien qu'éloigné des conditions réelles présentes en peinture, est justifié par le fait que l'on voulait tester l'effet d'un ligand fortement complexé au Cu (II) (la constante de formation Cu-EDTA à 25°C est de $5 \cdot 10^{18}$). En partant de l'hypothèse selon laquelle un changement de structure du complexe de cuivre peut entraîner le brunissement, nous souhaitions voir si un brunissement était possible sur un complexe très stable tel que le Cu-EDTA.

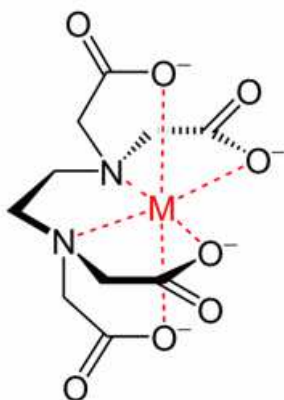


Figure IV-1 : Acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) complexé à un ion métallique (<http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Ligand>)

Cette hypothèse avait déjà été évoquée par Michelle Gunn [Gunn, 2002]. Selon celle-ci, la force de complexation des ligands explique pourquoi un brunissement est visible pour le vert de gris, mais non pour d'autres pigments à base de cuivre moins labiles, comme la malachite.

L'acétate anhydre, produit commercial fourni par Strem Chemicals, représente un « vert de gris » de composition connue et contrôlée, c'est à dire un vert de gris « neutre », mais il nous a semblé important d'analyser aussi un « vert de gris » obtenu par reconstitution d'une ancienne recette.

Le « vert de gris » a été donc obtenu par reconstitution d'une recette traditionnelle, grâce au travail d'une étudiante en L3 Préservation des Biens Culturels, à l'Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne [Menouer, 2011].

La recette choisie a été tirée du Manuscrit de Bologne, *Il libro dei segreti*. XV^e siècle, en traduction de Merrieffield²³ :

« Prendre des plaques de cuivres et les suspendre au dessus de vapeurs de vinaigre, dans une jarre recouverte d'argile et bien fermée de façon à être hermétique, puis mettre la jarre dans des fumiers ou dans du détritrus de raisin quand c'est la période des vendanges, pendant 15 jours. Au terme, ouvrir la jarre et gratter le vert-de-gris qui se sera formé sur la surface des plaques puis les remettre comme précédemment»

Pendant la reconstitution deux tubes en cuivre, polis (Figure IV-2.1) ont été partiellement immergés dans du vinaigre de vin à 7%, dans un pot en verre hermétique (Figure IV-2.2). Le pot a été placé «A une profondeur de 3 paumes dans le crottin de cheval » (Recette n° 83, Manuscrit de Bologne) et a été laissé au repos pendant 20 jours, au lieu des 15 préconisés (Figure IV-2.3). Enfin, une fois le pot sorti, les tubes ont été laissés à sécher et le vert de gris formé a été ramassé avec un ébauchoir (Figure IV-2.4).

²³ Original treatises on the arts of painting, Vol .II, Murray, London,1849. 2nd ed. Dover, N.Y, 1967, p.419, traduit en français par [Menouer, 2011]



Figure IV-2 : Reconstitution du vert de gris [Menouer, 2011].
1: les « ingrédients » : le tubes de cuivre polis et le vinaigre à 7%;
2 : le cuivre est mis dans le vinaigre;
3: le pot est posé dans le crottin de cheval pendant 20 jours;
4 : le pigment est obtenu en grattant les produits formés sur les tubes de cuivre.

Ce « vert de gris » a été caractérisé par UV-visible et IR, avant d'être mélangé aux liants.

Les signaux IR, notamment les pics à 3445; 3367; 3270; 1442 et 687 cm^{-1} , montrent qu'il s'agit d'un acétate de cuivre monohydrate [Kühn,1970], [San Andrés, 2010], [Salvado, 2013].

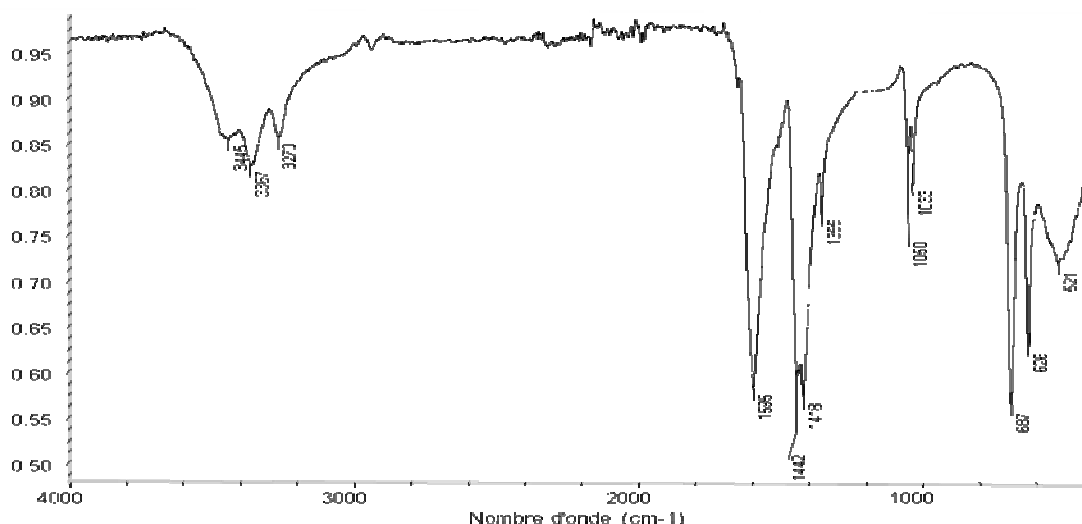


Figure IV-3: Spectre IR du vert de gris

La poudre, de couleur bleu-vert, présente les coordonnées colorimétriques $L^* = 50.9$; $a^* = -29.0$; $b^* = -5.2$.

En outre, il est important de remarquer que le résinate, obtenu par reconstitution de la recette de Turquet de Mayerne, [De Mayerne, 1958], comme décrit en A.2.2.3, a été synthétisé à partir de l'acétate commercial, et non du « *vert de gris* » ici décrit. Cela pour plusieurs raisons: la quantité plus importante du produit commercial, une meilleure connaissance de sa formulation, et aussi une stabilité plus grande. L'acétate anhydre commercial est en fait l'équivalent d'un « *vert de gris* » neutre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), considéré plus stable, c'est à dire moins sujet au brunissement, par rapport à un « *vert de gris* » basique ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), comme celui préparé par Aida Menouer.

IV.2 Choix des méthodes de vieillissement

Le choix des conditions de vieillissement est un point crucial pour essayer de reproduire les réactions qui ont eu lieu sur les œuvres anciennes. Cela demande toujours un compromis entre la nécessité de pousser les conditions pour réduire les temps de transformation, et l'exigence de ne pas trop s'éloigner de la réalité, tout en ayant un test significatif. En effet, R.P. Brown [Brown, 1991] affirme que « la corrélation entre les vieillissements naturel et artificiel est inversement proportionnelle au degré d'accélération », et D. Kockott [Kockott, 1989] propose comme bon compromis une accélération entre 5 et 10 fois des conditions naturelles. Quantifier le niveau d'accélération n'est pourtant pas évident, et demande de prendre en compte plusieurs paramètres.

Dans le cadre de cette thèse deux types de vieillissement différents ont été effectués: l'un thermique, l'autre à la lumière.

Plutôt que de définir une corrélation directe avec le vieillissement naturel, le but a été, dans les deux cas, de pousser au maximum les conditions pour induire une transformation de couleur (brunissement).

Le vieillissement thermique a été conduit à pression réduite, proche du vide (-30 inHg²⁴), afin de limiter la variation des paramètres à prendre en compte, notamment l'effet de l'humidité et de l'oxygène.

En particulier, l'humidité est influencée par la température et reste donc particulièrement difficile à maintenir à un niveau constant et reproductible au cours du vieillissement. Ce paramètre est cependant crucial, car l'humidité est responsable de l'hydrolyse des liaisons esters. En outre elle peut contribuer à la transformation des complexes de cuivre par hydratation [Montreff, 2012].

Par contre l'oxygène est à la base des réactions d'oxydation du film organique. Même à concentration réduite, ce paramètre semble avoir eu un effet significatif sur le film pictural, et avoir également participé à la formation des peroxydes et des produits de dégradations (comme décrit en IV.6.1).

La température choisie a été de 60°C, de façon à accélérer les processus, mais sans s'éloigner excessivement des températures qui peuvent être réellement atteintes dans les jours plus chauds de l'été. En outre une telle température a été déjà utilisée, dans des tests de vieillissement similaires [Boyatzis, 2002]

L'autre vieillissement a été conduit à la lumière, cela pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, la lumière est le paramètre auquel les œuvres, par leur nature même d'objets exposés, sont forcément soumis.

En outre, la lumière est un des facteurs primordiaux pour induire la réactivité des molécules, alors que la température ne fait qu'accélérer le phénomène [Burgot, 2009]. Il est important de tester séparément ces deux paramètres car ils peuvent avoir des effets différents. Par exemple G. Geusken [Geusken 1987], affirme que dans l'autoxydation thermique, la formation des peroxydes arrive à un maximum, et ensuite décroît, alors que dans la photoxydation l'augmentation de leur concentration est graduelle et constante.

²⁴ -30 inHg $\approx$ -1atm, en effet 1 atm correspond à 29.92 inHg (inch of mercure) à 0°C

L'autoxydation thermique est autocatalytique et atteint un certain niveau où les peroxydes se décomposent plus rapidement qu'ils ne sont formés; alors que la photoxydation avance de manière constante et les peroxydes s'accumulent. Mais la ligne de séparation entre ces deux phénomènes n'est au final pas si nette et souvent les effets de dégradation finissent pour être similaires.

Le rôle important de la lumière se traduit par des réactions très diverses qui peuvent conduire à des isomérisations, des cyclisations, des dimérisations ou encore d'autres transformations (voir chapitre II.3.1).

Les réactions qui peuvent avoir lieu et leur évolution sont influencées par la longueur d'onde et par l'intensité des radiations lumineuses. Le choix de ces paramètres est donc crucial.

Pendant cette étude, il a été décidé de travailler à un maximum de puissance de l'enceinte de vieillissement disponible pour exacerber, comme dans le cas du vieillissement thermique, les phénomènes de dégradation et obtenir un brunissement manifeste. Les échantillons ont donc été exposés pendant 600 heures, dans une enceinte de vieillissement Sun test XLS+ Atlas, en utilisant quatre lampes à Xenon, sans filtre, pour irradier entre 300 et 800 nm avec une puissance totale de 765 W/m². Malgré le système de refroidissement de l'appareil, la température atteint 35°C, ajoutant ainsi un effet partiel de dégradation thermique.

Comme pour le vieillissement thermique, même dans ce cas, il est extrêmement difficile de définir une corrélation exacte avec le vieillissement naturel. En effet le choix d'utiliser une fenêtre en longueur d'onde comprise entre 300 et 800 nm comporte déjà un décalage par rapport aux conditions naturelles : Feller [Feller, 1994] indique 315 nm comme valeur limite de longueur d'onde à laquelle les œuvres peuvent être exposées naturellement.

Les indications du constructeur de l'enceinte et les données indiquées dans la littérature [Kuhn, 1968 ; Johnston-Feller et al. 1984; Thomson, 1967; Van der Brink, 2000] nous permettent d'avoir au moins une idée générale de la correspondance entre nos vieillissements et le cas réel, mais restent à prendre « *Cum grano salis* ».

Le premier problème qui se pose est que la notion de « *journée ensoleillée* » n'est pas complètement objective; elle change selon la zone géographique et le moment de l'année. En outre il n'est pas toujours facile d'établir une corrélation exacte entre les

différentes unités de mesures (lux.h ou W/m²) qui sont employées dans les différentes publications²⁵. La conversion d'une mesure à l'autre dépend en fait de plusieurs facteurs comme la distance par rapport à la source ou la géométrie d'irradiation.

De plus, les notions de dose capable de provoquer une altération changent selon les auteurs et les molécules impliquées : l'ICH²⁶ (International Conference on Harmonisation)²⁷ recommande, pour induire un vieillissement, une exposition totale d'au moins 1.2 million lx.h (lux·heure) avec un rayonnement dont l'énergie ne sera pas inférieure à 200 W·h·m⁻² dans l'ultraviolet. Cette recommandation met encore une fois en évidence l'importance du choix de la longueur d'onde ou de la portion du spectre utilisée pour l'irradiation. L'effet peut changer de façon évidente et conduire à une réactivité complètement différente puisque le rayonnement UV est bien plus énergétique que le visible.

Pour comprendre où se situe le vieillissement que nous avons effectué par rapport aux valeurs exposées, on peut faire les considérations suivantes: selon les tables de conversions fournies par le fournisseur, pour l'enceinte utilisée, entre 300 et 800 nm :

$$1 \text{ klx} = 4.415 \text{ W/m}^2$$

dont seulement une partie réduite correspond à la radiation dans l'UV. En particulier :

$$\text{W/m}^2 (320-400 \text{ nm}) = \text{W/m}^2 (300-800 \text{ nm}) / 10.5$$

Cela correspond, dans le cas de nos échantillons à une exposition de 173 klx, dont 16 klx (ou 72.9 W/m²) dans l'UV.

Le fournisseur indique aussi que la valeur de 1.2 Mlx.h fournie comme référence par l'ICH correspond à 6.9 h d'exposition à notre puissance de 173.3 klx. et que la valeur d'irradiation à 200 Wh/m² est obtenue après 2.7 heures d'exposition.

²⁵ A titre d'exemple R.L. Feller [Feller, 1994] montre qu'en lisant les deux publications de H. Kuhn [Kuhn, 1968] qui étudie les décolorations des pigments en utilisant une irradiation de 800000 lx.h; et de R.M. Johnston-Feller, qui analyse le changement de coloration de l'alizarine suite à 350h d'exposition avec une lampe à xenon de 5500 kJ/m² at 420 nm [Johnston-Feller et al. 1984]; il n'est pas du tout évident que la deuxième publication utilise une exposition environ vingt fois plus intense que la première.

²⁶ ICH Harmonized tripartite guideline-stability and photostability testing of new drug substances and products. ICH Q1A(R2)(2003) et Q1B (1996).

²⁷ The International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use; c'est un projet unique qui relie les normes de réglementation en matière des aspects techniques et scientifiques sur la production des substances pharmaceutiques, en Europe, Etats Unis et Japon.

Nos tests ont donc été conduits dans des conditions extrêmement sévères, avec une irradiation correspondant à environ 100 fois celle indiquée comme le minimum nécessaire pour évaluer la photostabilité, (600h d'exposition, contre 6.9 nécessaires) et environ 10 fois supérieures à celles utilisées dans d'autres tests de vieillissement [Van der Brink, 2000].

Par exemple Van der Brink [Van der Brink, 2000], pendant ces tests de vieillissement sur pigments et liants déclare avoir soumis les échantillons à une exposition de 18000 lx, en utilisant un filtre pour les UV, alors que nous levonss a exposés à ≈ 173000 lux et sans filtre.

Si on considère les valeurs fournies par G. Thomson [Thomson, 1967] qui estime l'exposition moyenne annuelle de la National Gallery de Londres égale à 1.5 Ml.h, notre vieillissement peut correspondre environ à 70 ans d'exposition²⁸ (sans tenir compte de l'effet ajouté de la composante UV, qui dans les musées, serait partiellement filtrée par les vitres, ni de la température, qui a sûrement contribué à l'accélération des réactions).

Le vieillissement à la lumière a été effectué sans alterner phases d'exposition à la lumière et phases au noir. Ce choix, effectué pour des raisons pratiques, n'est pas sans conséquence sur le résultat final. Utiliser la lumière en phases alternées permet en fait à la température de descendre et à l'échantillon de se réhydrater grâce à l'humidité atmosphérique. Une illumination en continu ne permet pas ces cycles alternés d'hydratation et de déshydratation.

La dernière considération est le choix du moment du démarrage du processus de vieillissement. Les échantillons ont été séchés deux semaines avant d'être posés en étuve ou en enceinte, pour laisser le temps au film pictural de se solidifier, du moins partiellement. Cela a aussi permis d'avoir une idée de l'effet du vieillissement sur l'accélération des réactions (Voir IV.6).

²⁸ $(173 \text{ Klux} * 600\text{h}) / 1.5 \text{ Ml.h} = 69.2$

IV.3 Les techniques analytiques

La compréhension du procédé de brunissement demande de prendre en compte un grand nombre d'aspects différents.

Tout d'abord, il est nécessaire de définir ce que l'on entend par brunissement et de « quantifier » l'altération.

Ensuite, il est fondamental de caractériser le matériel vieilli et de le comparer avec la référence pour comprendre comment il a évolué et donc quels peuvent être les paramètres internes (composition de la matrice organique, évolution de l'environnement du cuivre), et externes (lumière, température, humidité) responsables du changement chromatique.

Pour ces raisons, dans le cadre de cette thèse, un grand nombre de techniques analytiques a été employé permettant d'étudier les échantillons à différentes échelles. L'ensemble des techniques utilisées ainsi que leur domaine d'application sont résumés dans le tableau suivant (Tableau III-2).

Chapitre IV: L'évolution des pigments organométalliques à base de cuivre pendant le vieillissement artificiel: échantillons modèles

	Type d'information recherchée	Technique utilisée	
Aspect visuel	Couleur/ Variations chromatiques	Colorimétrie (Cordonnés L*a*b*)	
		Table de Munsell	
		Photographie	
	Morphologie	Loupe binoculaire	
		Microscope optique	
		MEB-EDS (microscope électronique à balayage)	
Analyse des éléments présents et leur distribution	Analyse élémentaire et cartographie		
Informations sur le type de complexe	Environnement du cuivre	UV-Visible	
		XAS au synchrotron	XANES
			EXAFS
		RPE	
	Structure cristalline	XRD	
	hydratation	ATG-ATD	
		Spectroscopie vibrationnelle	Raman
	Type de liaison chimique		IR
Information sur la matrice organique			
	Type des acides gras présents	GC-MS	
Conditions du milieu réactionnel	Etude du pH	pHmètre en solution	
		pHmètre de contact	

Tableau IV-2 : Ensemble des techniques analytiques utilisées et but de leur utilisation.

Les caractéristiques des appareils et les conditions de mesure, ainsi que l'éventuelle préparation des échantillons ont été décrites dans la partie expérimentale (Annexe A.1).

IV.3.1.1 Spectres RPE

Les mesures en RPE ici reportées ont fait l'objet du stage semestriel de Karim Zarkout, étudiant en Master 2 Chimie à l'UMPC (Université Pierre et Marie Curie).

Pour expliquer les résultats qui seront présentés, il est important de donner une brève explication du principe de cette technique et de la signification des principaux signaux recherchés.

La Résonance Paramagnétique Electronique est une méthode spécifique de caractérisation des espèces magnétiques basée sur l'interaction entre un champ magnétique statique $\vec{B}_0$ et un moment magnétique électronique (l'effet Zeeman électronique) provenant d'un ou plusieurs électron(s) célibataire(s). On associe à l'électron un moment magnétique $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S}$$

g : facteur spectroscopique de l'électron ($g_e \approx 2.0023$ pour l'électron isolé)

β : magnéton de Bohr ($9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$)

$\vec{S}$: moment cinétique de spin

L'énergie d'interaction de ce moment magnétique avec le champ $\vec{B}_0$ est alors :

$$H_{\text{zeeman}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g\beta B_0 S_z$$

S_z étant la projection du spin selon la direction du champ magnétique statique quantifiée par deux valeurs propres $m_s = \pm 1/2$. On a alors deux niveaux d'énergie Zeeman.

Lorsque l'électron non-apparié est couplé avec un ou plusieurs noyau(x) de spin I , on parle de couplage hyperfin représenté par un terme $H_H = A \cdot S_z I_z$, où A est le couplage hyperfin. Ce terme s'ajoute à H_{zeeman} . Par exemple, si un électron célibataire couple avec un spin $I=1/2$, il existe quatre niveaux d'énergie correspondant aux nombres quantiques magnétiques électroniques et nucléaires $m_s = \pm 1/2$ et $m_I = \pm 1/2$ et deux transitions sont observées telles que $\Delta m_s = \pm 1$ et $\Delta m_I = \pm 0$ (Figure IV-4) :

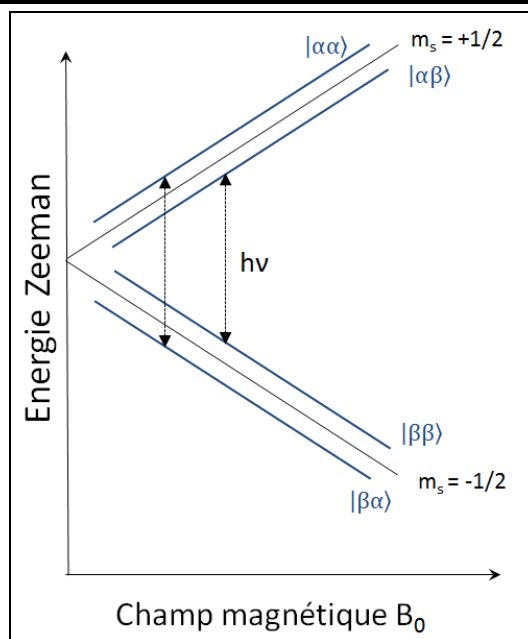


Figure IV-4 : Représentation des niveaux d'énergie Zeeman et du couplage hyperfin pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$ couplé à un spin électronique $S=1/2$ [Zarkout, 2013]

Un rayonnement électromagnétique peut alors induire des transitions entre ces deux niveaux Zeeman si : $h\nu = g\beta B_0 + A m_I$ (condition de résonance).

Nos échantillons présentent des signaux RPE de dimères et de monomères de cuivre II. Dans le cas des dimères, on observe deux transitions RPE satisfaisant à la règle de sélection $\Delta m_s = \pm 1$ et une transition de plus faible intensité ($\Delta m_s = \pm 2$) (Figure IV-5).

Dans le cas des monomères de Cu, on observe, pour une orientation donnée du champ magnétique B_0 par rapport à l'axe Z du champ cristallin, quatre raies hyperfines (Figure IV-5).

L'attribution des signaux du dimère et du monomère de Cu (II) est bien documentée dans la littérature [Spegt, 1965], [Bleaney, 1952], [Figgis, 1956], [Cahvan, 2000].

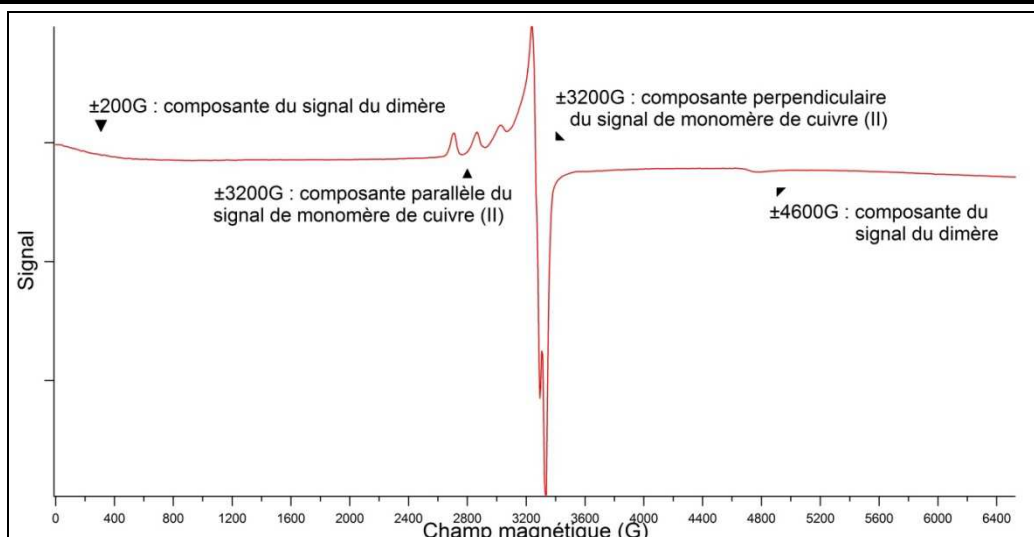


Figure IV-5 Attribution des signaux du monomère et du dimère dans le spectre RPE en bande X du mélange d'acétate de cuivre et d'huile de lin [Zarkout, 2013].

L'exploitation des spectres passe par leurs simulations pour en extraire les paramètres $g_{\parallel}$, $A_{\parallel}$, $g_{\perp}$, $A_{\perp}$ et D . Les symboles $\parallel$ et $\perp$ indiquent les orientations du champ magnétique B_0 parallèle et perpendiculaire à l'axe z du champ cristallin (Figure IV-6).

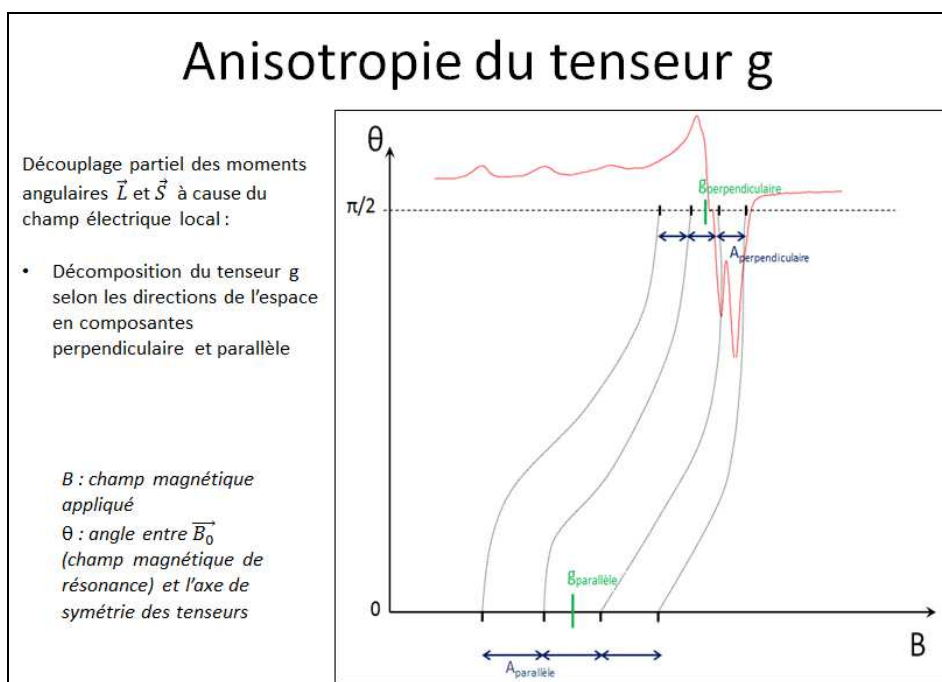


Figure IV-6 : décomposition des tenseurs [Zarkout, 2013]

Le terme « D », appelé terme d'éclatement en champ nul, représente l'écart entre les états $m_s = \pm 1$ et $m_s = 0$ [Fedin, 2013], [Delfs, 1997]. Ce terme mesure les interactions entre les deux cuivres à travers l'espace et surtout à travers le pont carboxylate.

Les contraintes expérimentales ont rendu difficiles des études quantitatives en bande X. Les échantillons récupérés sur les lames de verre étaient dans un état visqueux ; une grande partie de la matière est alors restée sur les parois du tube lors de leur introduction dans les tubes en quartz, rendant tout calcul de masse impossible. Les spectres ont donc été normalisés en prenant comme référence le signal intense du monomère de cuivre II [Zarkout, 2013]

Par contre il a été possible, à travers des expériences en bande Q, d'avoir des informations sur le rapport relatif de dimère/monomère. Dans notre cas [Zarkout, 2013] :

$$\frac{I_{\text{monomère}}}{I_{\text{dimère}}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{C_{\text{monomère}}}{C_{\text{dimère}}}$$

Il est alors possible d'obtenir le rapport de concentration des deux espèces en calculant les intégrales doubles de chaque signal.

IV.3.1.2 Définition du brunissement

Avant d'illustrer les résultats des analyses, il est important de définir quand un échantillon peut être considéré comme altéré. Le premier point à aborder est donc la définition du brunissement. Celui-ci s'avère compliqué par l'absence d'un réel modèle de référence. Dans le cadre de cette thèse, il n'a pas été possible en fait d'effectuer des mesures de colorimétrie sur un tableau contenant un pigment organométallique à base de cuivre.

En outre, une mesure sur une œuvre ancienne brunie n'aurait sans doute pas été suffisante, car le brunissement peut présenter des nuances très différentes, non seulement entre des œuvres d'artistes, périodes ou écoles différents, mais aussi au sein d'un même tableau.

Toutefois, ce qui sera ensuite défini comme « brunissement » sera une variation chromatique qui comporte le passage de valeurs de a^* négatives et b^* positives (bleu vert), vers des valeurs de a^* positives.

En ce qui concerne les variations chromatiques et structurales les résultats obtenus seront présentés dans les paragraphes suivants (IV.4-IV.6).

IV.4 Comparaison entre les systèmes modèles

IV.4.1.1 Observations à la loupe binoculaire et colorimétrie

Les différents systèmes étudiés ont montré des réponses différentes en fonction du pigment utilisé et du nombre d'insaturations présentes.

Les observations à la loupe binoculaire mettent en évidence des situations très variées, qui vont de matrices fortement brunies contenant des particules encore vertes et non complètement dissoutes (Figure IV-7), à la situation opposée: une matrice peu jaunie au sein de laquelle des agrégats brunis sont visibles (Figure IV-8).

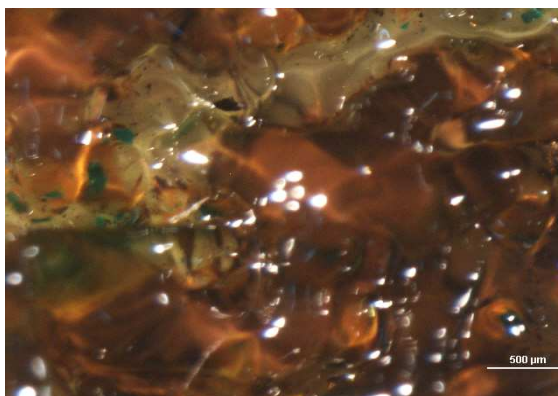


Figure IV-7 : Huile de lin contenant 2% (w/w) de vert de gris, après 25j de vieillissement à la lumière

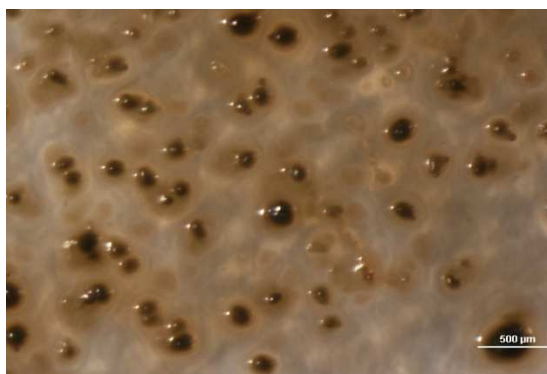


Figure IV-8: Huile de noix contenant le 2% (w/w) d'acétate, après 25j de vieillissement à la lumière

Les carboxylates de cuivre contenant des insaturations (linoléate et linoléinate) montrent par contre une matrice homogène et complètement brunie (Figure IV-9).

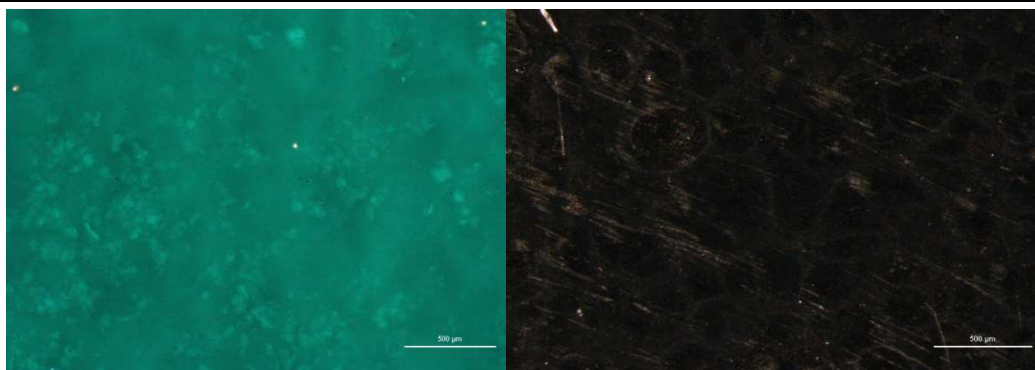


Figure IV-9: Linoléate (C18:2) avant et après 14 jours de vieillissement en étuve sous vide à 60°.

Des analyses colorimétriques ont été conduites sur tous les systèmes modèles au cours du vieillissement. Cela a permis de comparer les comportements des différents mélanges et de définir certaines tendances intéressantes.

Les coordonnées colorimétriques des échantillons séchés avant et après le vieillissement artificiel, ainsi que la variation correspondante de l'angle de teinte sont indiquées dans le tableau suivant (Tableau IV-3).

N°	Pigment		liant	%	t=0			Vieillessement thermique(21d)			Vieillessement à la lumière (21 d)			Variation de l'angle de teinte après vieillissement	
					L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	Température	Lumière
1	-		HL	-	76.7	-3.6	11.4	71.2	-2.2	37.0	85.2	-2.5	7.5	14	4
2	-		HLC	-	77.4	-1.9	7.8	75.6	1.6	72.5	86.0	-4.3	15.2	15	5
3	Acétate anhydre		HL	2 %w/w	62.4	-25.4	40.5	18.7	22.3	11.4	61.6	-4.6	30.8	95	23
4				5%w/w	34.8	-40.5	17.8	13.4	9.1	-8.8				112	
5				10%w/w	24.3	-35.8	6.9	13.6	7.6	-9.5				118	
6			HLC	2% w/w	50.9	-43.1	11	13.1	11.0	-6.0	43.2	4.7	30.2	137	75
7			HN	2% w/w	86.2	-9.8	14.8	70.2	-1.5	29.1				31	
8	Vert de gris		HL	2% w/w	64.0	-10.4	37.0	54.9	13.3	47.2	61.6	-4.6	30.8	31	11
9			HLC	2% w/w	71.3	-25.4	37.8	38.9	16.4	45.6	46.0	-6.1	16.4	54	26
10	Résinate		-	-	58.0	-43.8	4.5	35.2	-7.5	32.1				71	
11			HL	1:2 V/V	65.1	-21.9	26.7	24.2	27.2	12.5				106	
12			HLC	1:2 V/V	65.4	-26.8	9.3	19.6	23.4	8.6				141	
13	CuCl		HL	2% w/w	46.8	-16.9	28.0	24.0	15.2	3.3				109	
14	CuCl ₂		HL	2% w/w	51.5	-13.7	32.2	19.1	19.5	3.7				102	
15	Cu EDTA		HL	2% w/w	74.7	-18.2	8.8	44.8	9.7	42				77	
16	palmitate	C16 :0	-	-	71.8	-23.4	-13.3	74.9	-28.9	-11.2				9	
17	stéarate	C18 :0	HL	2% w/w	67.3	-14.3	12.1	45.55	20.5	27.3				87	
18	oléate	C18 :1	-	-	58.7	-31.2	-17.8	39.3	-22.3	0.4				29	
19	Linoléate	C18 :2	-	-	31.1	-53.1	11.0	15.15	6.1	-9.6				110	
20	Linoléate	C18 :3	-	-	23.3	-26.8	11.5	15.7	6.3	-6.8				110	

Tableau IV-3 : Ensemble des coordonnées colorimétriques et variations de l'angle de teinte pour l'ensemble des échantillons modèles avant et après vieillissement.

HL=Huile de lin, HLC= Huile de lin cuite, HN=Huile de noix.

Il est possible de remarquer que les huiles en l'absence de pigments jaunissent légèrement mais restent substantiellement stables.

Il est en effet évident que l'oxydation de l'huile toute seule, même si elle est très avancée, ne s'accompagne pas d'un brunissement (pas de passage de a^* à des valeurs positives) (Figure IV-10).

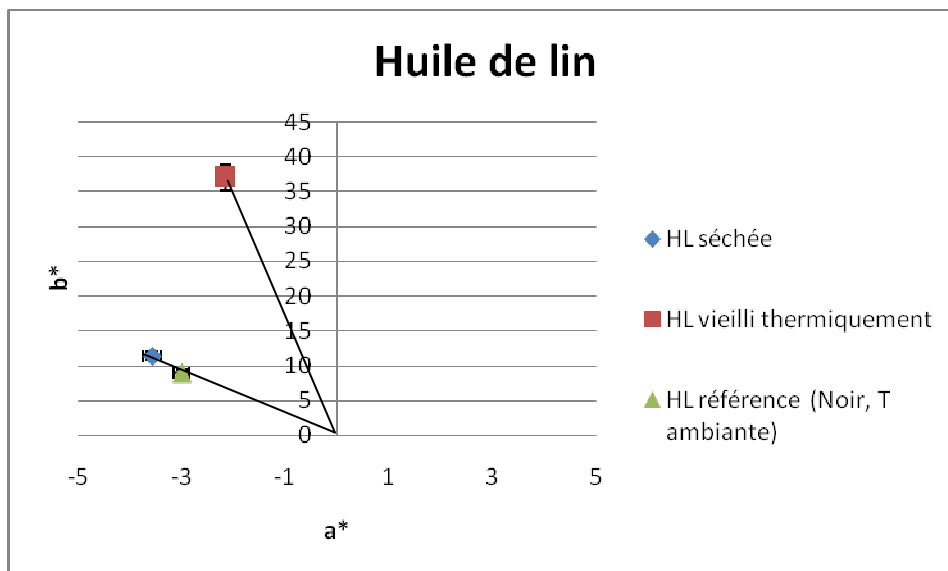


Figure IV-10: Variation de l'angle de teinte pour l'huile de lin en absence de pigment

Les variations de l'angle de teinte de 14° pour l'huile de lin vieillie thermiquement et de 15° pour l'huile de lin cuite, correspondent à une variation à peine visible (en effet une variation est considérée significative si elle est au moins de 10° - 15°). En présence d'acétate par contre, la variation devient très importante (entre 95 et 137°), particulièrement avec l'augmentation de la concentration du pigment ($10\% > 5\% > 2\%$).

Il est intéressant de remarquer que l'huile de lin cuite, donc partiellement prépolymérisée, montre des variations de l'angle de teinte plus grandes par rapport à l'huile de lin.

Cela peut sembler étonnant. En effet on pouvait s'attendre à ce qu'une huile prétraitée soit moins réactive par rapport à l'huile d'origine et que la variation colorimétrique soit donc moins importante.

Pour comprendre les données et éliminer l'apparente contradiction il faut regarder non seulement la variation de l'angle de teinte mais aussi les coordonnées colorimétriques.

En effet l'huile de lin cuite présente des valeurs de a^* moins élevées après vieillissement thermique, qui correspondent à un brunissement moindre. La variation de

l'angle de teinte est par contre plus grande par rapport à l'huile de lin, car les échantillons avec de l'huile de lin cuite présentent au départ une couleur légèrement différente, plus bleue que verte, comme observé pour l'acétate dans de l'huile de lin (Figure IV-11).

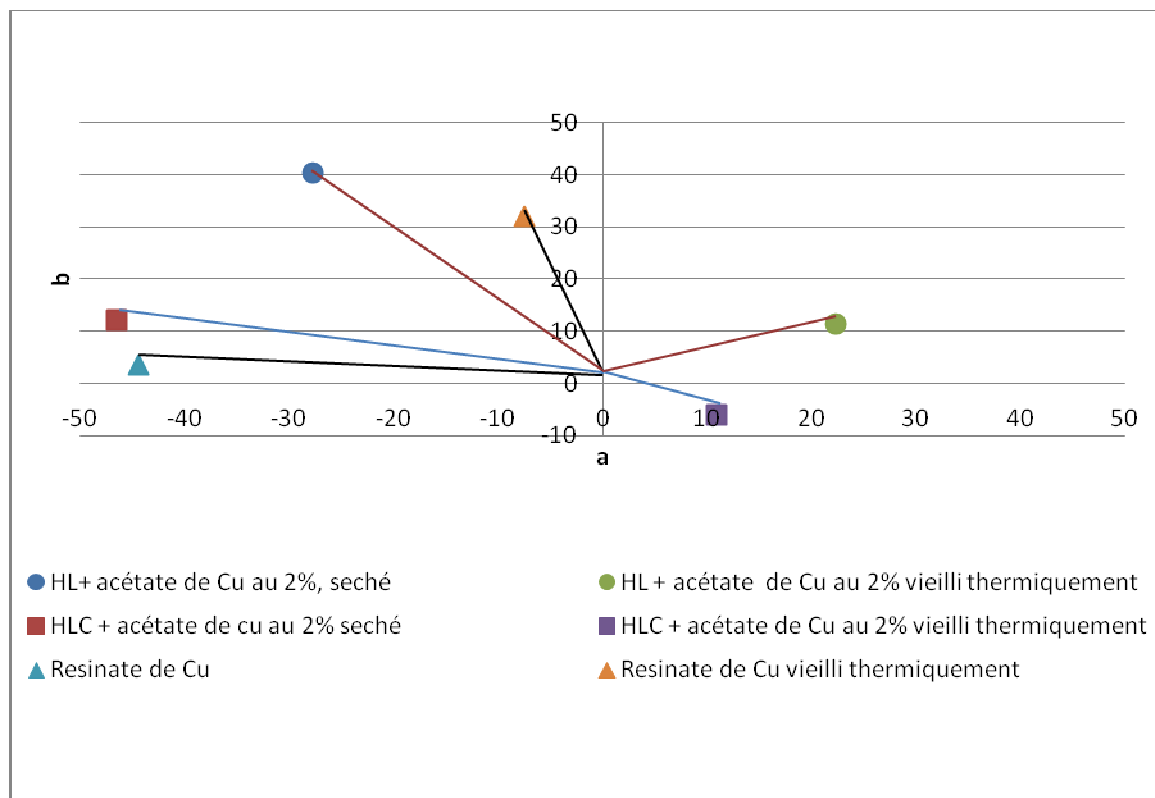


Figure IV-11 : Variation de l'angle de teinte pour certains composants modèles

Le résinate, s'il n'est pas mélangé à l'huile, présente une variation de teinte plutôt évidente (variation de l'angle de teinte de 71), mais pas un brunissement. Les valeurs de a^* ne deviennent pas positives; on peut donc parler plutôt d'un changement de type de vert.

Quand il est mélangé à l'huile siccative, prépolymérisée ou non, le brunissement devient par contre très évident.

Le brunissement semble donc être lié à la présence simultanée de cuivre et d'acides gras polyinsaturés.

Différents sels de cuivre donnent des variations de couleur comparables (variation de HL + acétate au 2% : 95, variation de HL + CuCl au 2% : 109, variation de HL + CuCl₂ au 2% : 102).

Cela montre que l'état d'oxydation initial n'a pas une grande influence. En effet, l'échantillon contenant un sel de Cu(I), CuCl, est rapidement oxydé à l'air pendant le séchage, en devenant vert.

Par contre, il est étonnant de noter que le vert de gris obtenu par reconstitution de la recette ancienne semble plus stable (Variation de l'angle de teinte seulement de 31°)

Curieusement le Cu complexé avec EDTA montre une variation de teinte plutôt forte (77°). On imaginait qu'une forte complexation du cuivre puisse empêcher, ou au moins fortement réduire, les transformations du pigment. Selon des études précédentes [Gunn, 2002] les réactions d'échange avec les acides gras des liants, sont plus lentes en présence de ligands moins labiles que l'acétate (par exemple carbonates). Des informations complémentaires à ce sujet nous sont fournies par des observations à la loupe binoculaire.

Le cuivre-EDTA montre des grains verts dans une matrice jaunie (Figure IV-12). La variation de teinte est due, dans ce cas, principalement à l'oxydation du liant organique conduisant à un jaunissement, alors que le cuivre a gardé sa couleur verte.



Figure IV-12: Huile de lin contenant 2% (w/w) de Cu complexé avec EDTA après 14 jours de vieillissement en étuve sous vide à 60°

Cela semble indiquer que le brunissement est bien lié à une variation du complexe, accompagnée d'une oxydation de la matrice, catalysée par le cuivre.

En ce qui concerne la partie organique, la présence de poly-insaturations joue un rôle fondamental. Cela est visible en étudiant les différents carboxylates de cuivre.

Le palmitate de cuivre, composé qui ne présente pas de doubles liaisons, est stable. La variation de l'angle de teinte mesuré, 9°, est difficilement perceptible à l'œil nu.

L'oléate, composé formé à partir d'un acide monoinsaturé, présente une variation d'angle de 29° , donc plutôt limité. Pendant le vieillissement thermique, ce composé passe de l'état de poudre à l'état liquide et d'une couleur bleu-vert au bleu sombre.

Les deux composants poly-insaturés : linéate et linoléate de cuivre sont déjà sous forme de film au départ du vieillissement. La variation de l'angle de teinte est pour les deux évidente et très élevée (110°).

Donc on peut affirmer que le brunissement est dû à la présence simultanée de cuivre et d'insaturations.

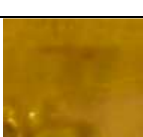
	Référence conservée au noir et à température ambiante	Echantillon vieilli thermiquement
HL		
HLC		
HL + acétate de cuivre au 2% W/W		
HLC + acétate de cuivre Au 2% W/W		
Résinate de Cuivre		
Résinate de Cuivre + HL		
Résinate de Cuivre + HLC		
Palmitate		
Linoléate		
Linoléate		
Linoléate		

Figure IV-13 : Exemples des variations chromatiques au cours du vieillissement

IV.4.1.2 Le rôle du pH

La mesure du pH à l'aide d'un pHmètre de contact a été effectuée sur différents échantillons à différentes étapes du vieillissement thermique (Figure IV-14).

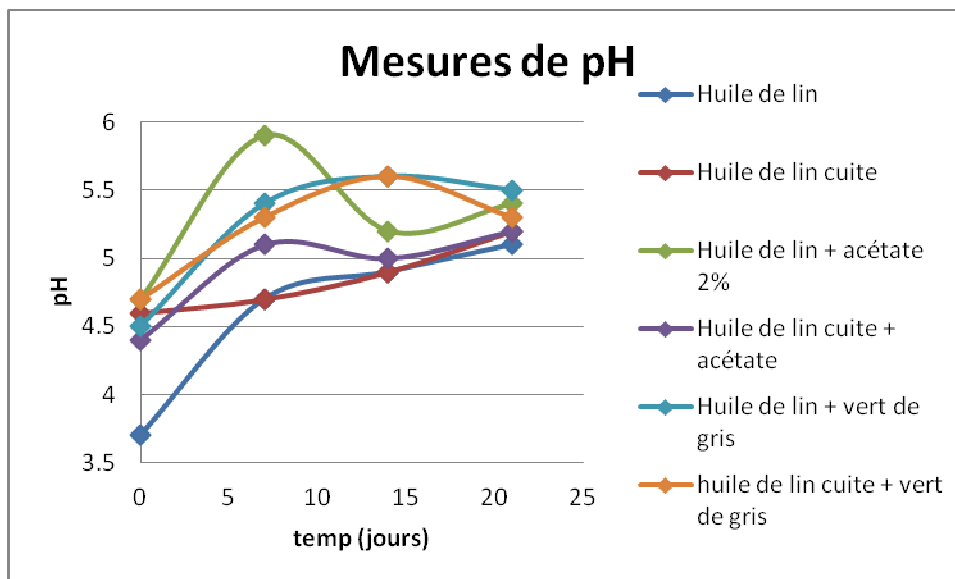


Figure IV-14 : Mesures de pH au cours du vieillissement

Les échantillons montrent tous une légère augmentation du pH au cours du temps. En présence de pigment le pH final est légèrement plus élevé. Il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre la variation de ce paramètre et le brunissement.

IV.5 Comparaison entre vieillissement thermique et lumière

Les effets du vieillissement thermique sont plus marqués, avec des variations de l'angle de teinte qui sont entre 2 et trois fois plus grandes que celles obtenues par la lumière (Voir Tableau IV-3). Ces résultats sont également confirmés par l'étude des profils des acides gras par chromatographie gazeuse (Figure IV-15; Tableau IV-4).

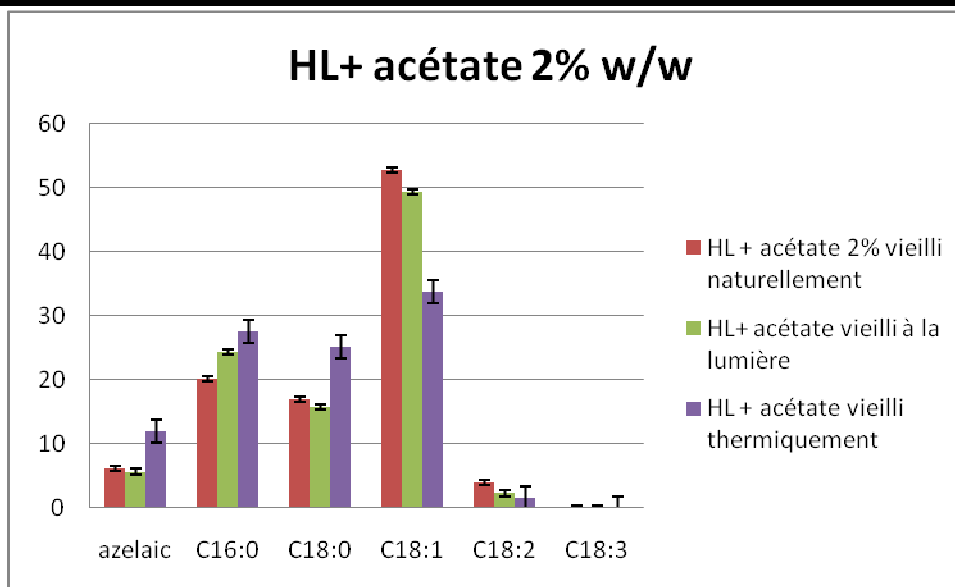


Figure IV-15: Profil des acides gras pour le mélange acétate au 2% dans l'huile de lin soumis à différents types de vieillissement.

	Azélaïque/ C16	C18:1/ C18:0	C18:2/ C18:0
HL + acétate vieilli naturellement	0.31	3.09	0.23
HL + acétate vieilli à la lumière	0.23	3.13	0.15
HL + acétate vieilli Thermiquement	0.43	1.34	0.06

Tableau IV-4 : Comparaison des rapports des aires des acides, pour le mélange acétate au 2% dans l'huile de lin en fonction de différentes conditions de vieillissement (C16 : acide palmitique, C18:1 acide oléique, C18 :0 acide stéarique, C18 :2 acide linoléique).

En ce qui concerne les rapports azélaïque/palmitique et oléate/stéarate, ceux-ci indiquent respectivement la fragmentation du film (une valeur du rapport d'acides azélaïque/ C16 élevée correspond à un élevé degré de fragmentation) et l'avancement de l'oxydation du liant (une valeur faible du rapport C18 :1/ C18 :0 correspond à un film fortement oxydé) [Boyatzis, 2001]. En regardant ces valeurs, on remarque que l'échantillon vieilli à la lumière est moins dégradé que celui vieilli thermiquement et qu'il semble aussi moins oxydé que celui vieilli naturellement.

En regardant le rapport linoléique/stéarique, qui tend vers zéro pour les échantillons fortement vieillis, la valeur de l'échantillon à la lumière indique par contre une dégradation légèrement supérieure à celui vieilli naturellement, mais encore une fois, nettement plus importante pour l'échantillon vieilli thermiquement.

Si ce dernier résultat peut être expliqué simplement par le fait que le vieillissement thermique est beaucoup plus intense que celui dû à la lumière, le fait que les valeurs des rapports C9/C16 et C18:1/ C18:0 soient « meilleures » pour l'échantillon à la lumière par

rapport à celui vieilli naturellement, peuvent être expliqués seulement par un effet photostabilisant du pigment, comme décrit par F. Rasti et G. Scott [Rasti, 1980 b], ou alors que ce résultat doit être considéré comme non significatif parce que les variations calculées sont de l'ordre de l'erreur de mesure.

En tous cas, afin de mieux comprendre les variations structurales liées au procédé de brunissement, la plupart des analyses (notamment celles en RPE et XAS), ont été effectuées sur les échantillons plus altérés, c'est à dire ceux obtenus par vieillissement thermique.

IV.6 Evolution d'un pigment au cours du temps : le cas de l'acétate

Pour comprendre les réactions qui ont lieu au cours du vieillissement, nous avons suivi l'évolution d'un pigment pris comme modèle: l'acétate de cuivre, en le caractérisant à différentes étapes. Ce pigment a été choisi non seulement car sa structure bimétallique pontée est bien connue [Figgis, 1956], [Kato, 1964], [Jotham, 1970], [Abied,1988], [Ibn-Elhaj ;1992], [Cartechini, 2008], mais aussi car il correspond au vert de gris neutre. En outre c'est un des exemples où le brunissement au cours de vieillissement est le plus évident.

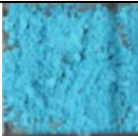
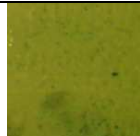
Acétate	Acétate dans l'huile frais	Acétate dans l'huile séché	Vieilli thermiquement (sous vide 21 jours, 60°)	Référence (Température ambiante, noir)
				

Figure IV-16 : Etapes de l'évolution du pigment au cours du temps

Tout d'abord, le pigment seul a été caractérisé par absorption des rayons X (XAS), UV-Visible et par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Ensuite, il a été mélangé à l'huile et étudié frais et après le processus de séchage.

Enfin il a été soumis à un processus de vieillissement artificiel de type thermique et analysé après l'apparition du brunissement. Un échantillon de référence ou de contrôle a été également étudié. La référence a été gardée au noir et à température ambiante pendant le vieillissement.

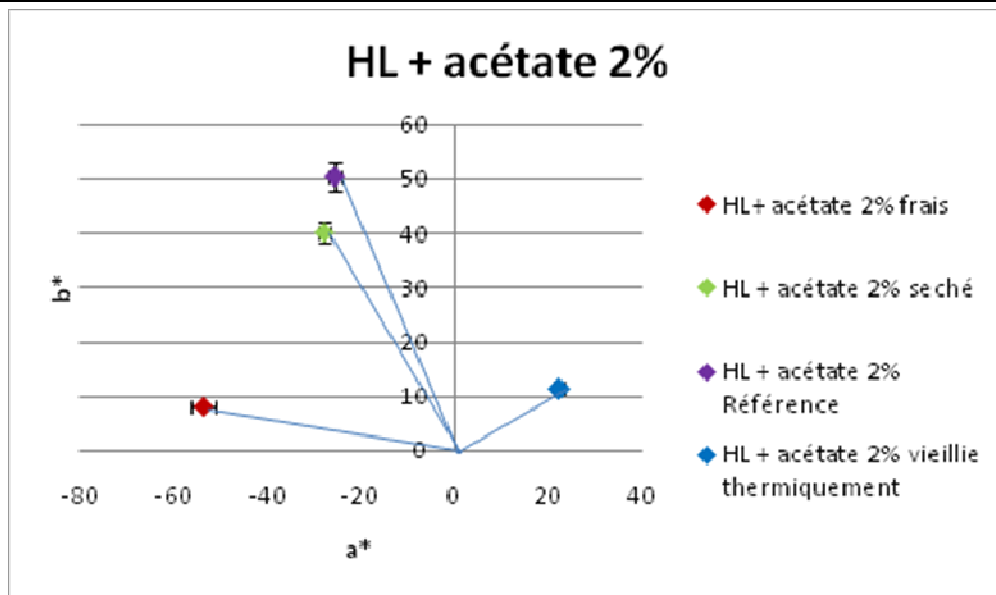


Figure IV-17 : Evolution des coordonnées colorimétriques de l'acétate de cuivre dans l'huile au cours du temps

Les mesures colorimétriques ont permis de mettre en évidence l'évolution du pigment au cours du temps.

Un changement significatif de la couleur, mais pas un brunissement, est déjà observé entre l'échantillon frais et celui séché (2 semaines à l'air) (Figure IV-17).

La référence, stockée dans l'obscurité, à température ambiante, reste plutôt stable, comme l'échantillon séché. Pour l'échantillon vieilli on observe par contre un décalage de valeurs de a^* négative à positive, correspondant au brunissement.

Ce brunissement est extrêmement rapide. En fait deux jours en étuve produisent un changement drastique de la couleur. Cela est évident si l'on regarde la variation de l'angle de teinte au cours du temps (Figure IV-18).

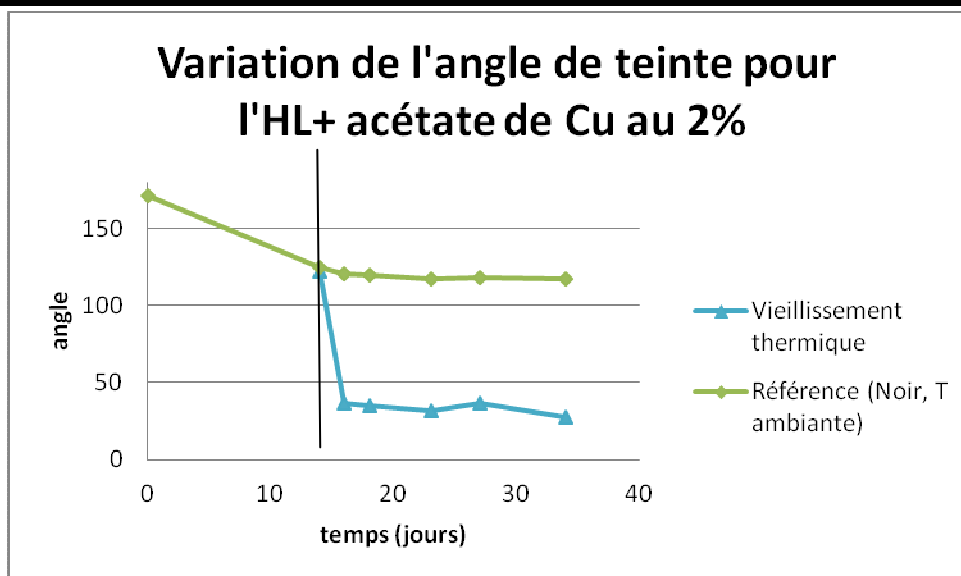


Figure IV-18 : Variation de l'angle de teinte au cours du temps pour l'huile de lin+ acétate de cuivre. La ligne noire représente le début du vieillissement thermique.

Les changements les plus évidents se produisent dans les 2 ou 3 premiers jours de vieillissement. Dans le paragraphe sur l'évolution de l'environnement du cuivre au cours de brunissement (IV.6.2.3), les résultats des analyses effectuées principalement pendant cette phase seront exposés.

Pour comprendre les différents mécanismes qui entrent en jeu, il est important de regarder d'un côté l'évolution du film du liant, caractérisé par IR et GC-MS, de l'autre celle du cluster de cuivre (XAS, UV-Visible, RPE).

Avant de passer à la discussion des résultats il est important de remarquer le fait suivant à propos de la réversibilité du procédé du brunissement :

- Après un certains temps (2 ou 4 semaines), on observe que certains échantillons commencent à perdre leur coloration brune pour retourner vers des teintes vertes

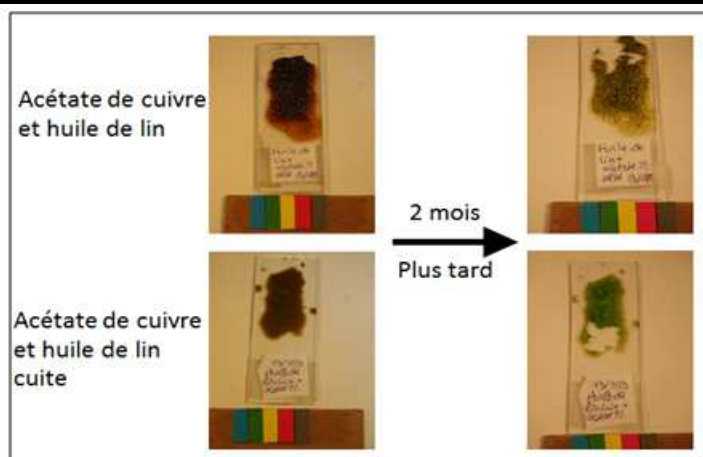


Figure IV-19 : Evolution de la couleur des échantillons après 3 jours de vieillissement thermique et deux mois à l'air [Zarkout, 2013]

- Ce phénomène de « réversibilité » chromatique n'est pas systématique, mais il est observé seulement pour des échantillons vieillis 3 jours.
- Si les échantillons ont été vieillis plus longtemps (21 jours de vieillissement thermique) le brunissement devient alors irréversible.

IV.6.1 Oxydation du film pictural

IV.6.1.1 Spectroscopie Infra Rouge

En IR, l'oxydation de la matière organique au cours du séchage est clairement mise en évidence. En accord avec les observations chromatiques, les principaux changements dans les spectres IR sont visibles pendant le processus de séchage et après deux jours de vieillissement accéléré. Au cours des phases successives de vieillissement on observe seulement une évolution de l'intensité relative des pics (Figure IV-20).

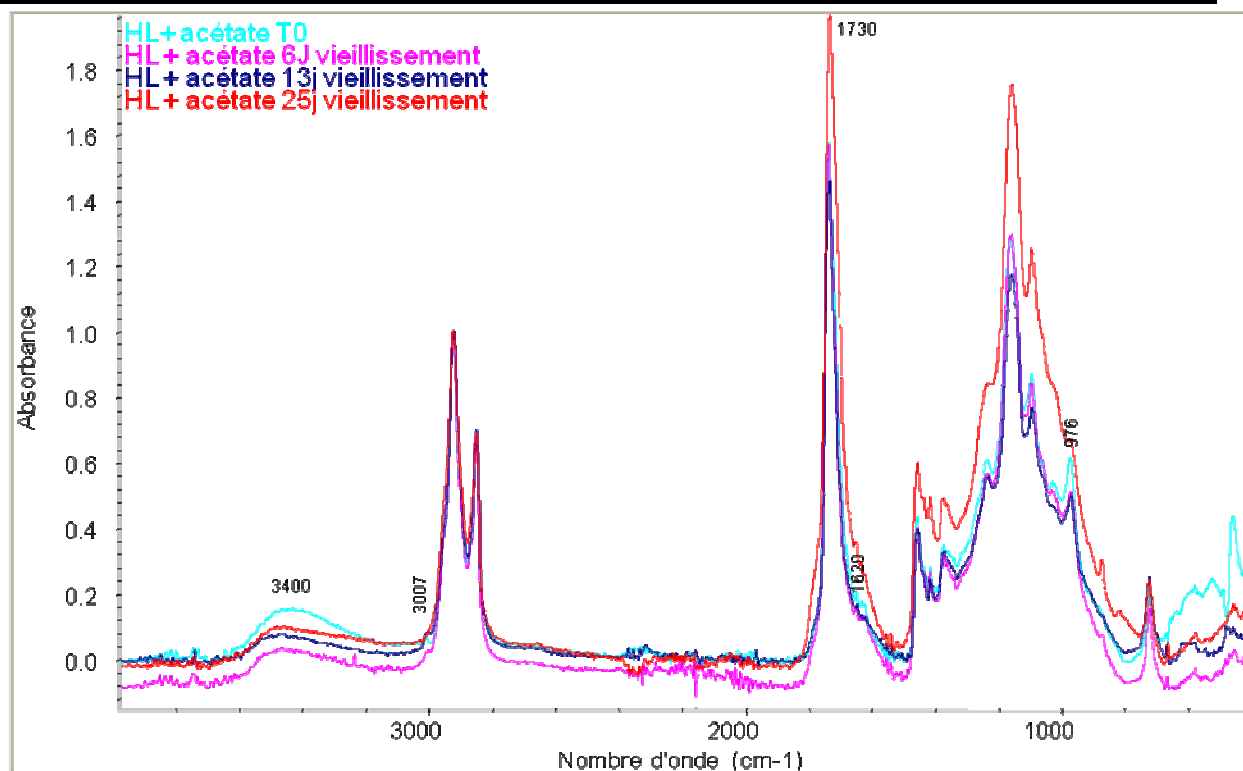


Figure IV-20 : Spectres IR de Huile de lin+ acétate au 2%, pendant différents temps de vieillissement thermique

Lorsque l'acétate est mélangé à l'huile, la bande à 3007 cm^{-1} , dû au $=\text{C-H}$ stretching *cis*, disparaît rapidement, après deux jours de séchage (Figure IV-21). En même temps, on observe une augmentation de la bande à 976 cm^{-1} due aux $=\text{C-H}$ *trans* et une augmentation de la bande des OH vers 3400 cm^{-1} . Cela est en accord avec les observations de E. Ioakimoglou [Ioakimoglou, 1999], qui indique comme signaux caractéristiques du processus de polymérisation et d'oxydation, la transformation de la forme *cis* des acides gras vers la forme *trans*, suivie par la formation des peroxydes. Les peroxydes évoluent ensuite pour former des produits jaunes contenant des groupes carboxyliques, comme des aldéhydes et des cétones. La formation de ces derniers est indiquée par l'élargissement du pic d'acide carboxylique à 1730 cm^{-1} .

La bande des OH à 3400 cm^{-1} peut être également liée à l'hydratation des complexes, car sa formation est accompagnée par l'augmentation de la bande à 1620 cm^{-1} , qui, pour F.Wypych [Wypych, 2005], est due à la vibration de déformation des molécules d'eau.

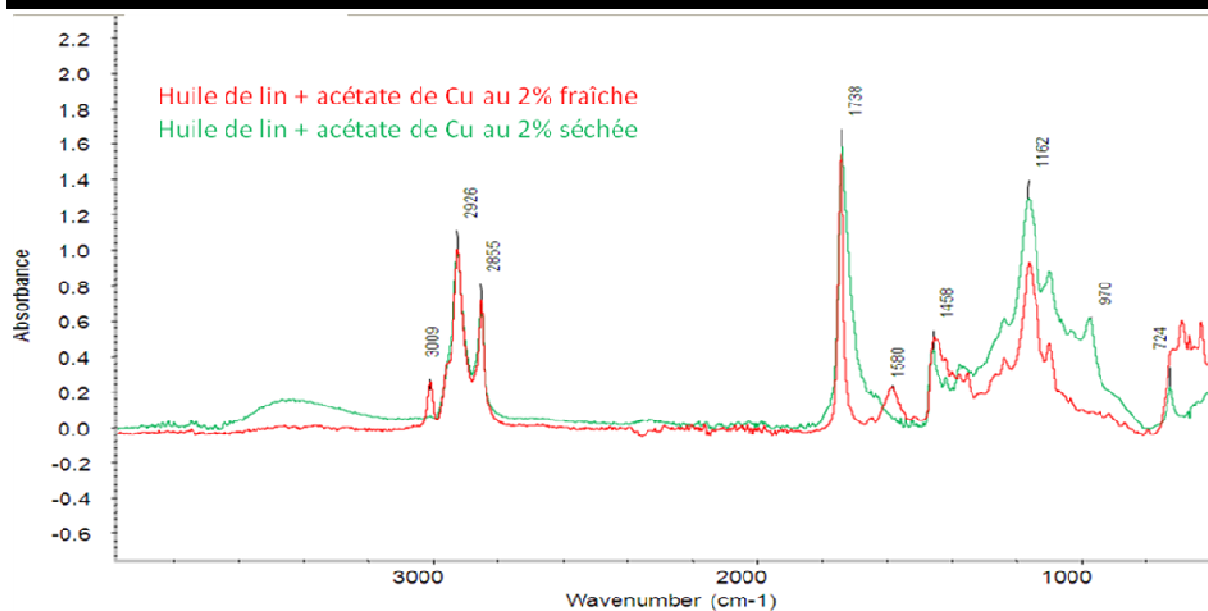


Figure IV-21 : Spectres IR de l'huile de lin + acétate au 2%, frais et après 14 jours de séchage

L'acétate de cuivre montre un effet catalytique évident. En effet si on regarde le spectre IR de l'huile de lin sans pigment (huile de lin séchée), au même temps de séchage que l'huile de lin contenant l'acétate (huile de lin + acétate au 2% séchée), on remarque que le spectre de l'huile après séchage est substantiellement équivalent à celui de l'huile fraîche (Figure IV-22), alors que l'huile contenant le pigment montre la transformation des acides gras de *cis* à *trans* et la formation de peroxydes déjà pendant le séchage, avant de commencer le vieillissement artificiel (Figure IV-21).

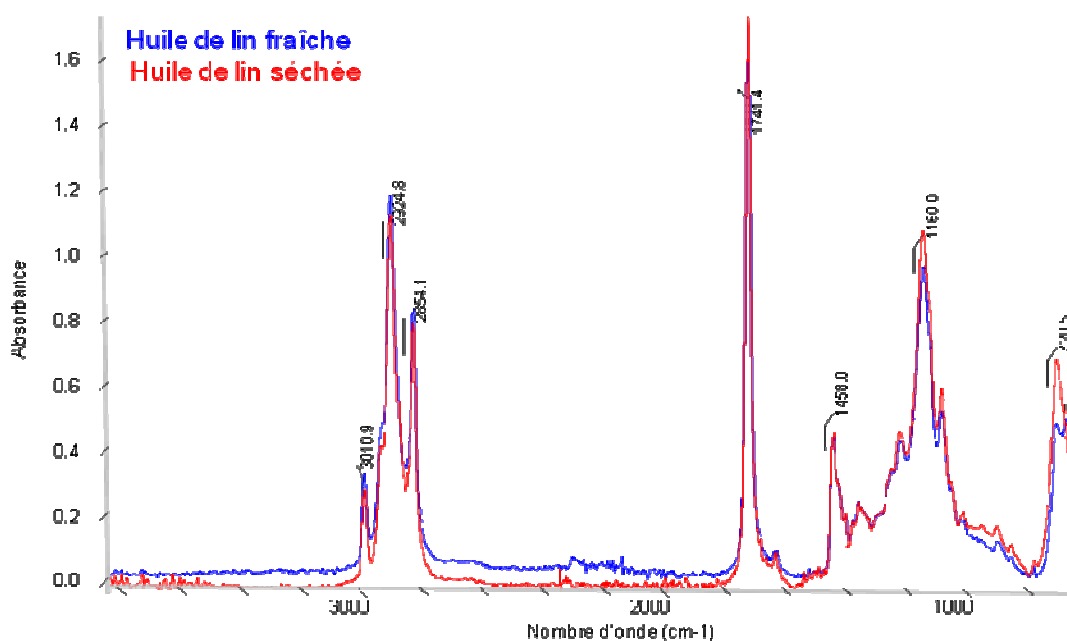


Figure IV-22: Spectre IR de l'huile de lin fraîche et séchée pendant 14 jours.

En absence de pigment, le procédé de séchage est donc différent.

IV.6.1.2 Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Si on regarde l'évolution du profil des acides gras au cours du temps pour l'huile de lin contenant l'acétate de cuivre, on peut remarquer la disparition presque complète de l'acide linoléique suite à 21 jours de vieillissement accéléré mais aussi suite au vieillissement naturel (Figure IV-23 Référence).

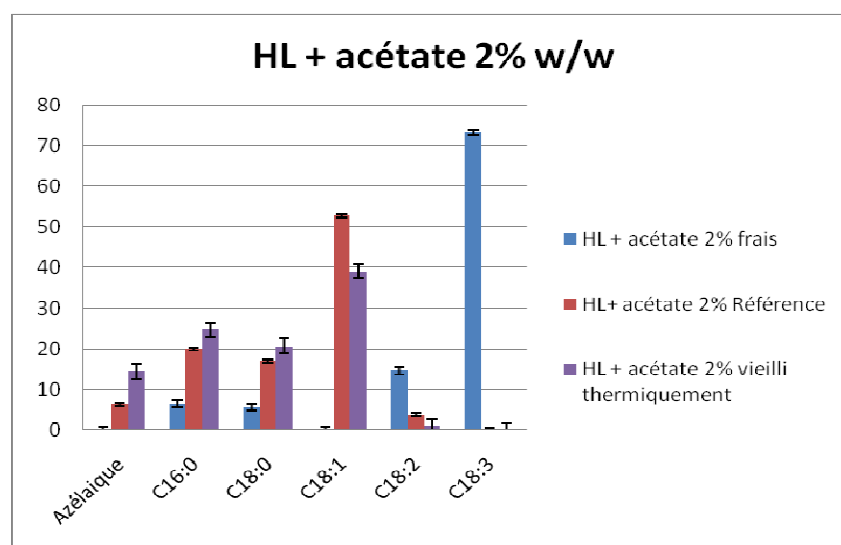


Figure IV-23: Profil des acides gras des échantillons d'huile de lin+ acétate au 2% à différentes étapes de vieillissement (frais, séchée 35 jours et vieilli en étuve 21 jours après 14 jours de séchage). Aires en % sur le total.

On observe également une forte diminution de l'acide linoléique, plus marquée pour l'échantillon vieilli thermiquement.

La formation d'acide azélaïque, produit typique de l'oxydation des huiles est visible, mais pas très marquée. Probablement les produits de dégradation principaux sont des produits volatils difficiles à mettre en évidence avec le type de colonne utilisée (Voir partie expérimentale A.3.1.3), plus adaptée pour la détection des acides gras à chaîne longue.

Ce qui pourrait apparaître étonnant est l'augmentation relative de l'acide oléique au cours du vieillissement (C18 :1). Mais comme suggéré par S. Boyatzis [Boyatzis, 2001] il est important de regarder la concentration de cet acide par rapport à l'acide stéarique, car le rapport C18:1/C18:0 peut fournir des indications sur le degré d'oxydation (un rapport élevé correspond à une oxydation faible).

La valeur de ce rapport pour l'échantillon vieilli de façon naturelle est 3,1. Cette valeur est très similaire à celle trouvée par S.Boyatzis dans ses tests de vieillissement. Il indique un taux d'oxydation plutôt faible.

Pour l'échantillon vieilli thermiquement par contre cette valeur est de 1,3, indiquant une oxydation beaucoup plus importante, comme attendu.

De même, ce rapport est plus élevé pour l'huile de lin seule (2,6) que pour l'huile de lin avec acétate (1,35). En outre, la proportion d'acide azélaïque est plus élevée en présence d'acétate.

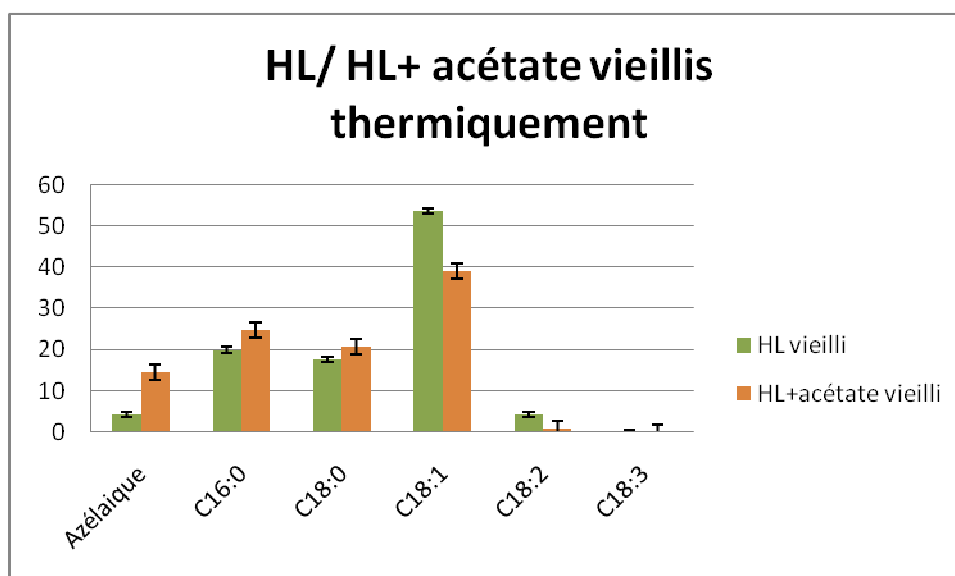


Figure IV-24: Profil des acides gras pour l'huile de lin et l'huile de lin contenant acétate vieillis thermiquement pendant 21 jours.

Ces données semblent confirmer le rôle catalytique de l'acétate de cuivre dans l'oxydation des huiles siccatives.

La formation des produits jauniss peut être partiellement responsable du changement chromatique observé. Cependant, l'aspect principal à considérer reste la modification de l'environnement de cuivre.

En effet la seule oxydation de l'huile, n'explique pas pourquoi dans certains cas la modification de la couleur observée semble réversible.

IV.6.2 Evolution de « l'environnement » du cuivre

IV.6.2.1 L'acétate de cuivre

L'autre aspect important à considérer est l'évolution au cours du temps de l'environnement de l'ion métallique. Pour étudier cela il est nécessaire tout d'abord de caractériser le pigment de départ.

La structure bimétallique pontée de l'acétate de cuivre est bien connue (Voir 1.3.1.1.2) et elle est confirmée par les analyses en RPE et en UV-Visible. Les analyses RPE ont été effectuées en mode onde continue, en bande X ($\nu_0=9,5$ GHz, $B_0=0.339$ T), à température ambiante. Les deux signaux à 400 et 4800 G (Figure IV-25) indiquent une structure dimérique [Chavan, 2000] (même si ce dernier indique des valeurs légèrement inférieures, c'est-à-dire 260 et 4600G).

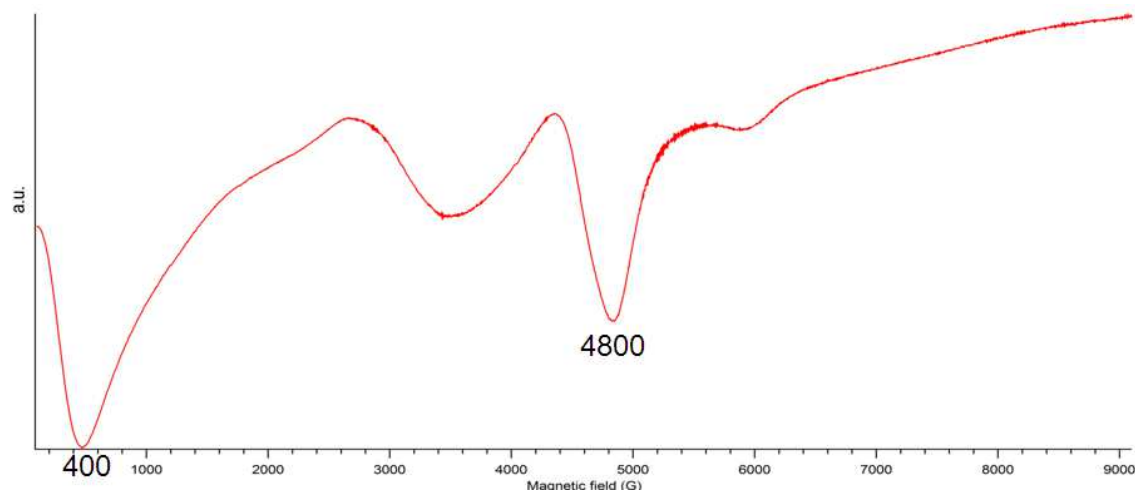


Figure IV-25 : Spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre en poudre

En UV-visible, le spectre de l'acétate de cuivre est caractérisé par trois bandes (Figure IV-26) : la plus large est située à 648 nm, et les deux autres à 332 et 385 nm respectivement. La bande à 648 nm est attribuée aux transitions d-d du Cu(II) [Burrows, 1982], alors que les deux bandes à 332 et 385 nm sont relatives à des transitions liées à la paire d'ions cuivre [Tsuchida, 1955],[Dubicki,1966], [Cartechini, 2008]. Selon L. Cartechini, les deux bandes à plus basse longueur d'onde, sont attribuées au transfert de charge métal-ligand, c'est à dire carboxylate-cuivre, et en particulier celle à 385 nm, qui est caractéristique des complexes bimétalliques. En outre L.Cartechini, en indiquant pour la bande due aux transitions d-d une valeur plus élevée que celle trouvée pendant cette étude (705 nm) affirme que cela est typique des complexes de cuivre à pyramide carrée. Le fait que la bande due aux transitions d-d,

interdite par symétrie, soit plus intense que celle due au transfert de charge, peut sembler surprenant. La présence d'un centre de symétrie entre les deux cuivres de la structure bimétallique augmente la probabilité de transition et peut expliquer ce phénomène. En effet, l'interaction entre les deux ions cuivre produit deux fonctions d'onde, l'une paire (g), l'autre impaire (u) pour chaque état de la paire. La règle de sélection sur la parité ($g \leftrightarrow u$) est donc automatiquement satisfaite, ce qui n'était pas le cas pour un complexe de cuivre monomérique.

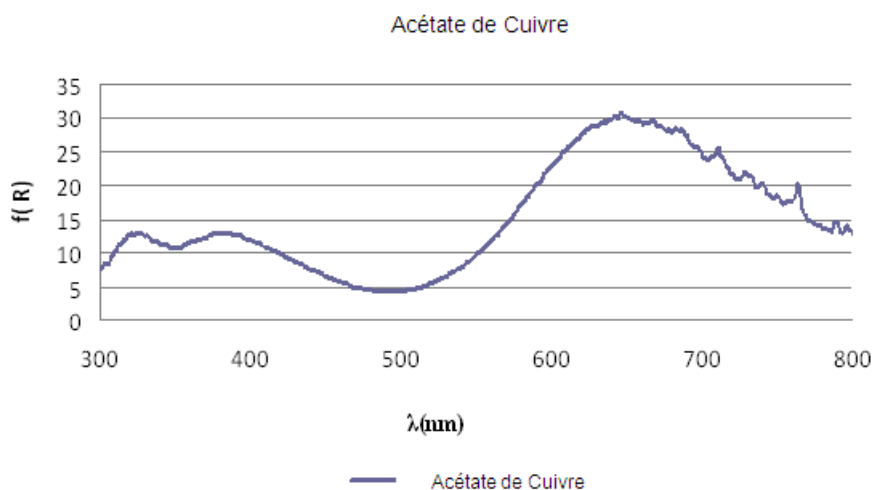


Figure IV-26 : Spectre UV-Visible de l'acétate de Cuivre

En XAS le spectre de l'acétate est caractérisé par six signaux principaux (Figure IV-27).

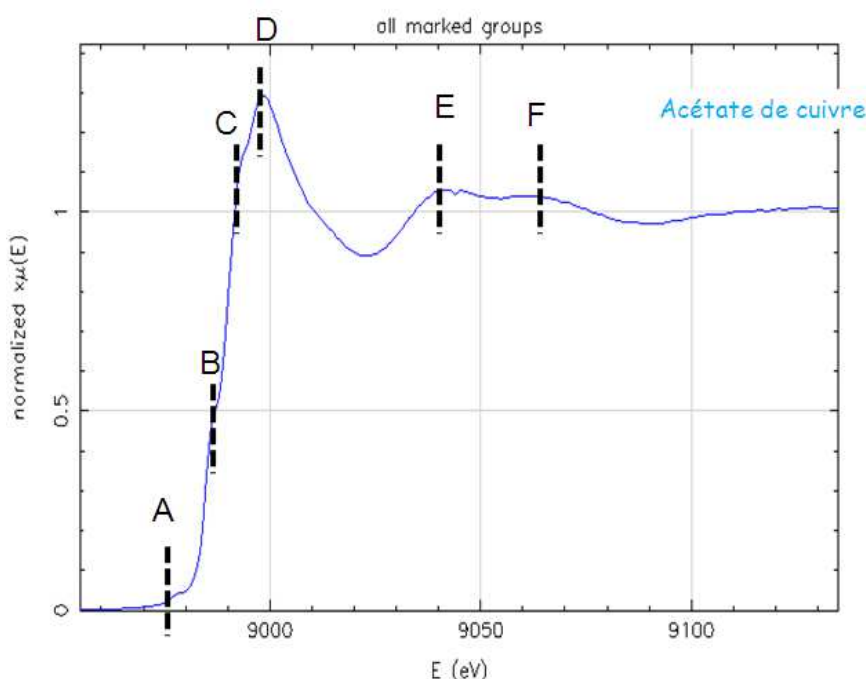


Figure IV-27: Spectre XAS en Fluorescence de l'acétate de cuivre

Le premier signal (A) est un pré-pic faible à 8979 eV, dû à la transition $1s \rightarrow 3d$ [Kau, 1987]. La raie blanche (D), correspondant au maximum d'absorption, est située à 8998 eV, et présente deux épaulements au cours de la montée : le premier (B) à 8986 eV et le deuxième (C) à 8994 eV. Le signal à 8994 eV (C) est attribué à une transition $1s \rightarrow 4p$, alors que celui à 8986 eV (B) est lié à une excitation multiélectronique qui inclut une transition $1s \rightarrow 4p$ en concurrence avec un transfert de charge ligand-métal (LMTC) [Dubois, 2000 ; Smith 1985]. Ce signal (B) et le pré-pic (A) sont indiqués par L. S. Kau [Kau, 1987] comme caractéristiques du Cu(II).

Ensuite deux autres signaux à 9040 (E) et 9068 eV (F) sont visibles.

IV.6.2.2 L'acétate de Cuivre dans l'huile de lin: frais et pendant le séchage.

Quand l'acétate est mélangé à l'huile le spectre XAS est légèrement-modifié (Figure IV-28; Figure IV-29). Pour des raisons pratiques il n'a pas été possible d'enregistrer le spectre de l'échantillon frais mais nous disposons, pour la comparaison, de celui obtenu sur l'échantillon séché.

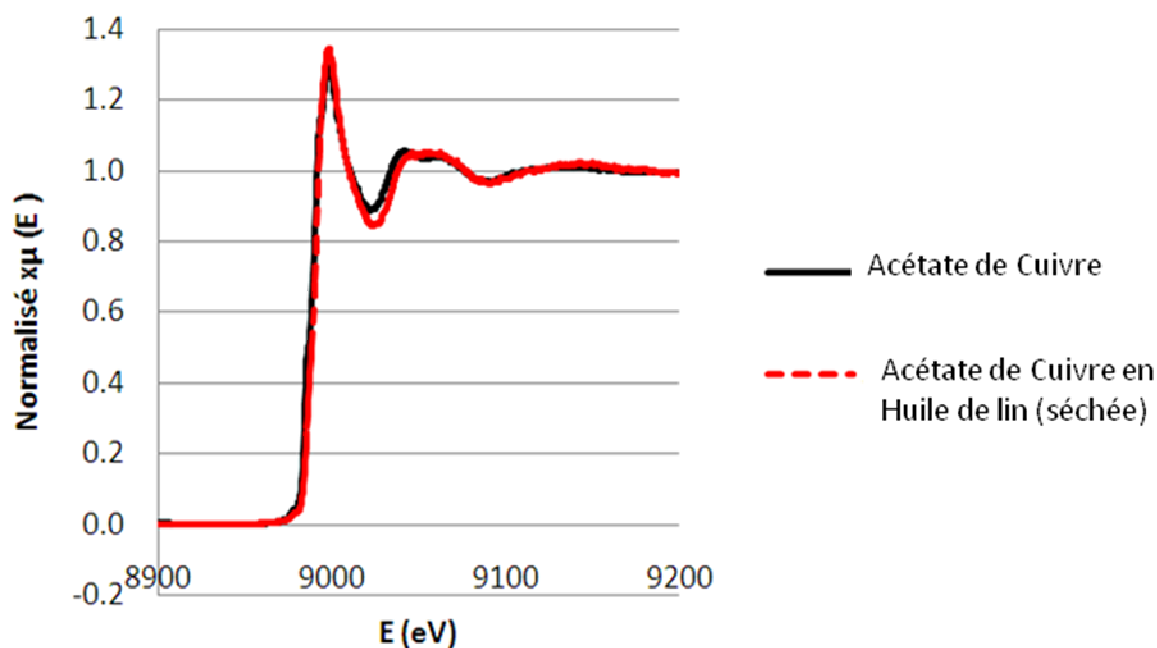


Figure IV-28 : Spectre XAS de l'acétate de Cuivre et de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée 14 jours

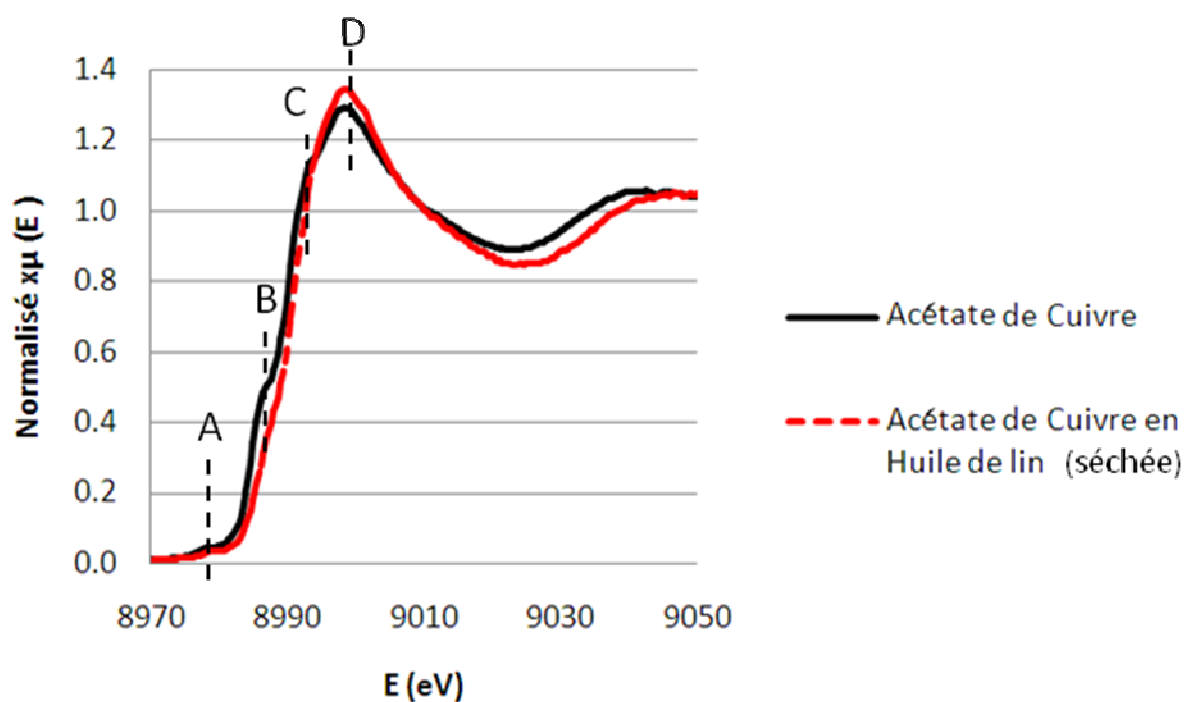


Figure IV-29 : Spectre XAS de l'acétate de Cuivre et de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée, zoom entre 8970 and 9050 eV.

Avant de traiter les résultats obtenus, il est important de préciser deux aspects. Le premier est qu'avant d'effectuer les acquisitions des spectres, des tests ont été effectués pour

vérifier que la puissance du faisceau ne dégrade pas l'échantillon par photoxydation ou photoréduction (comme observé dans d'autres études [Yang, 2011]).

Le deuxième est que la même analyse sur différents points du même échantillon a fourni parfois des signaux légèrement différents. Cela est dû au fait que les échantillons, malgré la plus grande attention utilisée pour les obtenir, sont des systèmes hétérogènes.

Quand l'acétate est mélangé à l'huile, on observe une légère diminution du signal pré-seuil (A) et un aplatissement des deux signaux après la raie blanche, avec un déplacement de celui à 9040 vers 9045 eV. La raie blanche garde la même position et le pré-pic est encore visible mais les deux épaulements à 8986 et 8994 eV (B et C) disparaissent.

Cela semble suggérer un changement de géométrie. L'interprétation est difficile, mais des informations complémentaires sont fournies par les spectres RPE.

Les mesures RPE ont été collectées « *in situ* » sur un même échantillon d'acétate de cuivre dans l'huile de lin, fraîchement préparé et mis à sécher en étuve. Les mesures ont été collectées après 2, 3 et 4 heures de séchage.

Sur le spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin, l'apparition d'un signal du Cu(II), magnétiquement isolé, dû à des complexes monomériques de cuivre [Motreff, 2009] est visible, entre 3200 et 3600 G, et tend à augmenter au cours du temps (Figure IV-30; Figure IV-31).

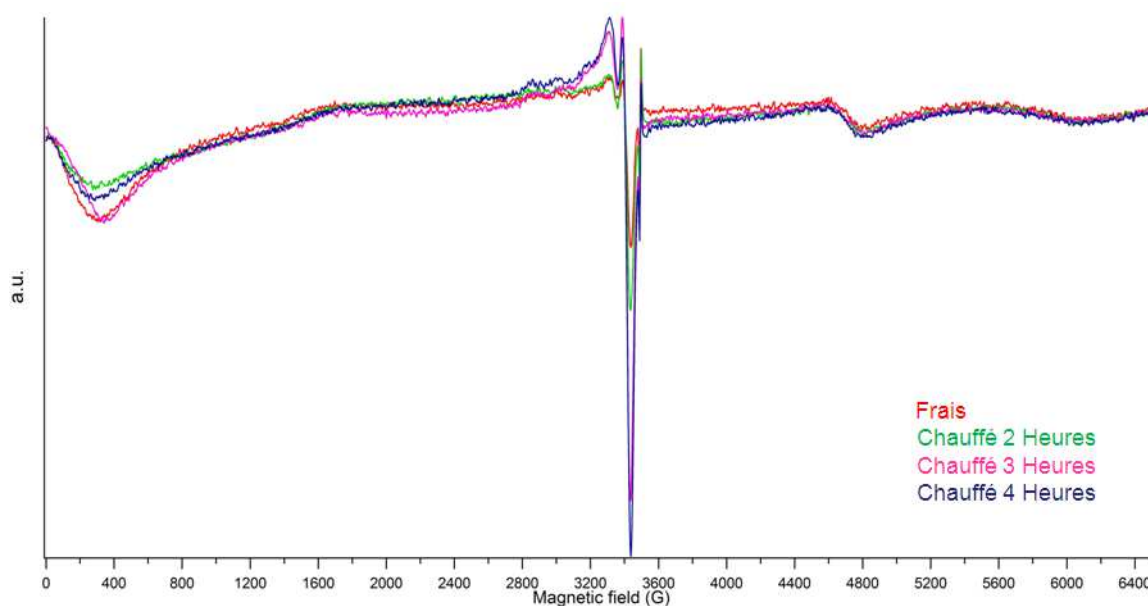


Figure IV-30 : Spectre RPE bande X de l'acétate de Cu dans l'huile de lin pendant le séchage.

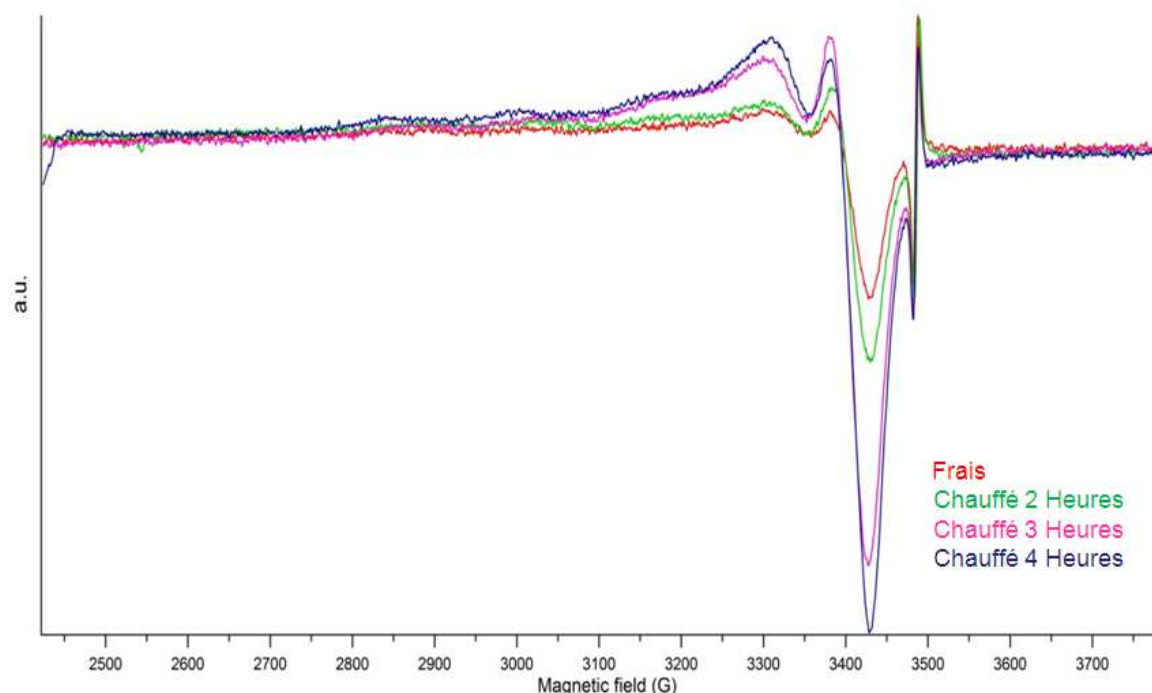


Figure IV-31 : Spectre RPE bande X de l'acétate de Cu dans l'huile de lin pendant le séchage.

Le signal du Cu(II) monomérique sera par la suite appelé « monomère ». Des mesures successives effectuées en RPE bande Q, ont permis de calculer le rapport respectif monomère/ dimère au cours du temps, à travers des simulations qui prennent en compte les paramètres g , A et D obtenus de façon expérimentales. Ces simulations indiquent qu'au cours du séchage le monomère devient le composé majoritaire. Le rapport monomère/ dimère passe en fait de 0,6 pour l'échantillon frais, à 9,7 pour l'échantillon séché (voir tableau IV-5).

La transformation du système bimétallique comportant l'apparition du signal monomérique a déjà été observée sur des systèmes similaires. A.Montreff [Montreff, 2009 et Montreff, 2012], en travaillant sur des carboxylates de cuivre fluorés, a remarqué que ces derniers pouvaient évoluer, suite à l'hydratation. En outre, un équilibre entre différentes espèces dimérique-monomérique a été observé aussi pour des acétates de cuivre liés par des ligands phosphoramidates pontants [Stephens, 2001] et pour des acétates d'argent [Bazhanova, 2010].

L'apparition du monomère peut expliquer les légères différences observées en XAS dans le spectre de l'acétate en huile par rapport à l'acétate tout seul. Le signal est en fait le résultat de la somme des deux espèces dans le système pigment+ liant.

Il est important de remarquer que les variations enregistrées en XAS et l'apparition du signal du « monomère » en RPE, bien qu'accompagnées par une variation chromatique, ne correspondent pas à un brunissement, mais plutôt à un changement de tonalité du vert.

Cette réaction est donc une étape préliminaire, éventuellement nécessaire pour déclencher le brunissement, mais elle n'en est pas sa cause directe.

Cependant des variations sont observées dans les spectres UV-Visible.

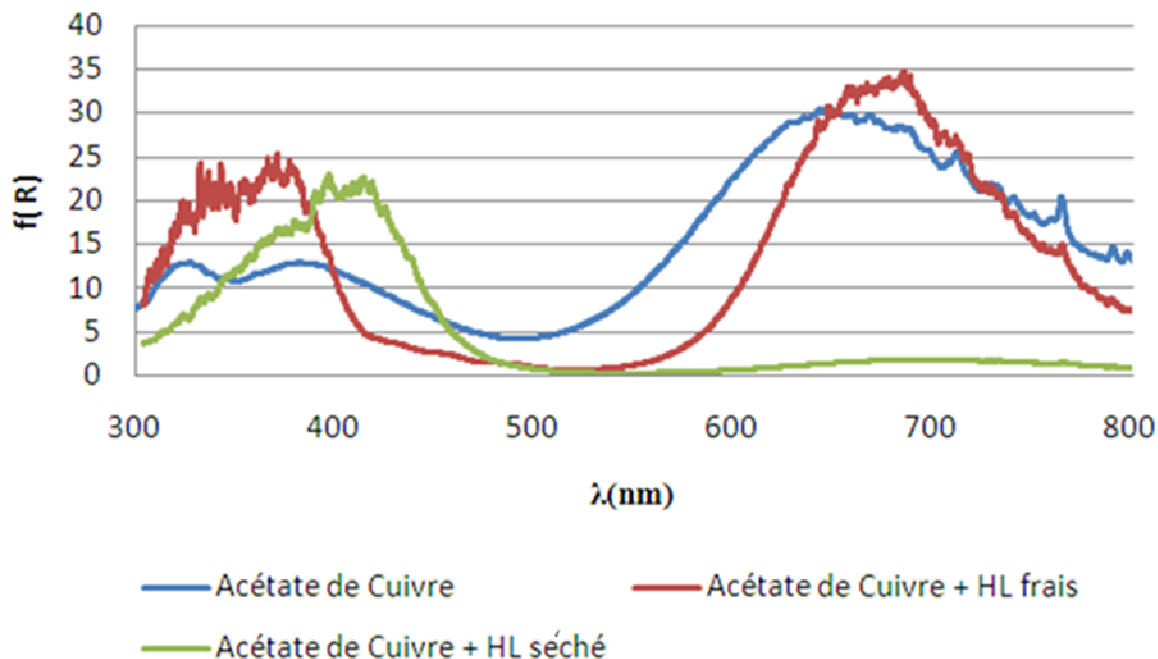


Figure IV-32 : Spectres UV-visible de l'acétate de cuivre et de l'acétate dans l'huile, avant et après 14 jours de séchage.

Quand le pigment est mélangé à l'huile, le maximum d'absorbance pour le signal des transitions d-d est déplacé à une longueur d'onde légèrement plus élevée (de 648 à 687 nm), alors que les deux bandes dues au transfert de charge restent relativement stables. Le spectre reste donc plutôt similaire à celui de l'acétate de cuivre pur. Par contre, pendant le séchage des modifications importantes ont lieu. L'absorbance de la bande à 648 nm diminue fortement et les deux bandes à 339 et 379 nm sont déplacées à des longueurs d'ondes plus grandes (380 et 419 nm respectivement). Ces modifications peuvent être dues à une très forte variation de l'environnement du cuivre, avec une diminution de la concentration de Cu(II), indiquée par l'aplatissement de la bande des transitions d-d. Mais une telle explication ne semble en accord ni avec les données XAS ni avec celles de RPE. Une hypothèse à prendre en compte est plutôt que l'absorbance de bandes observées dépend de la polarisation de la lumière, comme indiqué par P.K.Ross [Ross, 1989]. Cet auteur, en étudiant des acétates de cuivre fonctionnalisés avec

une pyrazine en lumière polarisée, a montré que les bandes des transitions d-d peuvent absorber la lumière pour une polarisation xy, c'est-à-dire lorsque le champ électrique E est perpendiculaire à la direction Cu-Cu ; alors que celles dues au transfert de charge sont polarisées le long de cette direction (z).

Les pigments en poudre présentent une distribution aléatoire des complexes, sans orientation particulière, qui persiste légèrement modifiée dans l'échantillon fraîchement préparé. Pendant le séchage de l'huile, par contre, les structures des carboxylates peuvent s'organiser selon une direction préférentielle, qui va donc modifier l'absorbance pour effet de polarisation, en influençant donc l'intensité relative des bandes (aplatissement de la bande due aux transitions d-d).

La diminution d'intensité de la bande à 648 nm dans l'échantillon séché peut être expliquée aussi par l'augmentation du monomère. En effet dans le monomère les transitions d-d sont interdites par parité, alors que l'interaction entre les dimères peut générer une combinaison d'orbitales symétriques (g) et antisymétriques (u) qui rendent les transitions permises. A parité de concentrations en cuivre, l'augmentation du monomère par rapport au dimère peut s'accompagner d'une diminution de l'intensité de la bande.

Le décalage de la bande de 648 à 687 nm une fois que le pigment est mélangé à l'huile, peut être dû en partie à la formation de monomère, et en partie de nouveau à un effet de polarisation. Les bandes observées sont, en effet, constituées de plusieurs « sous-bandes » différemment polarisées. Si les acétates de cuivre mélangés à l'huile commencent à se réorganiser cela peut modifier le signal d'absorbance.

IV.6.2.3 L'acétate de Cuivre dans l'huile de lin pendant le vieillissement

A partir de 2 jours de vieillissement, le brunissement commence à être visible et de nouvelles modifications sont visibles sur les spectres XAS de l'acétate en huile.

En particulier un nouveau point d'inflexion apparaît à 8982 eV (Figure IV-33; Figure IV-34). Pour expliquer ce signal deux hypothèses peuvent être formulées.

La première est que le signal est dû à une diminution de la symétrie du complexe, comme observé pour les complexes de fer, pour lesquels une augmentation de l'intensité du pré-pic correspond au passage d'un complexe octaédrique → à penta-cordonné → à tétraédrique [Sarangi, 2013]. Mais le point d'inflexion est déplacé par rapport au pré-pic, et semble vraiment être un nouveau signal. Cette hypothèse est probablement donc à écarter.

Une autre explication est que le signal est dû à l'apparition d'une certaine concentration de Cu(I).

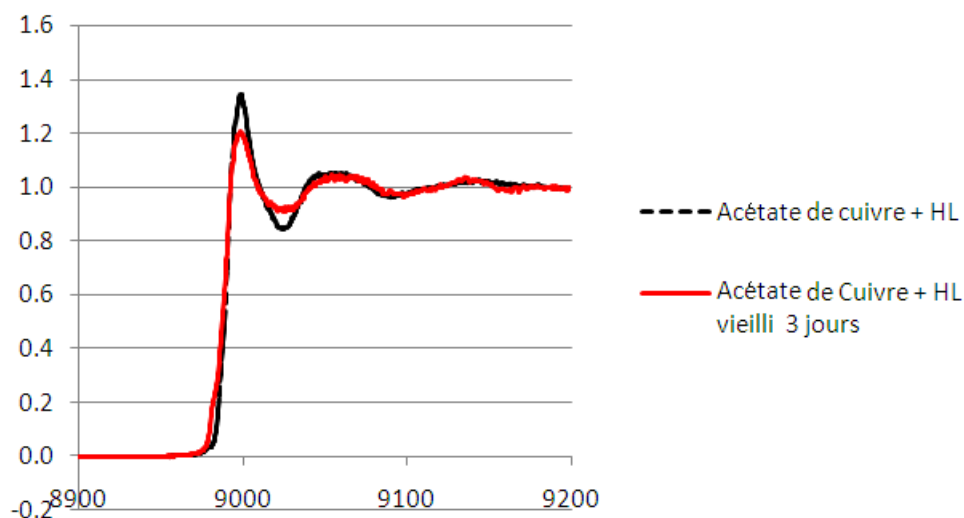


Figure IV-33 : Spectre XAS de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée et après 3 jours de vieillissement

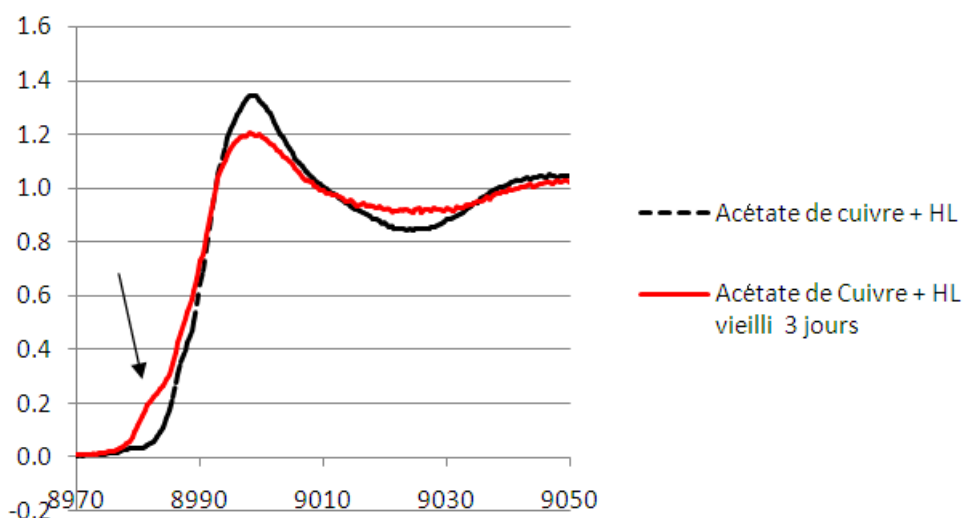


Figure IV-34 : Spectre XAS de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée et après 3 jours de vieillissement, zoom entre 8970 et 9050 eV.

En effet, selon P.Sarode [Sarode, 1983], le signal à 8982 eV correspond à la transition $1s \rightarrow 4s$ du cuivre (I). E.I. Solomon [Solomon, 2004] et L.S.Kau [Kau, 1987] suggèrent une valeur légèrement différente, en situant une telle transition plutôt à 8984 eV, alors que A. Itadani [Itadani, 2007] la situe plutôt à 8983 eV. En tout cas, les auteurs s'accordent sur le fait qu'aucun complexe de Cu (II) ne présente de pics à une valeur plus basse que 8985 eV.

L'interprétation des spectres XAS est complexe et incertaine, car le signal résulte de la moyenne de toutes les espèces éventuellement présentes. Pour des mélanges complexes comme les échantillons considérés, il est difficile de trouver une référence parfaite et de réussir aussi à mettre en évidence la contribution de chaque espèce.

De plus, le Cu (I), n'étant pas paramagnétique, il n'est pas détectable par RPE. Pour qu'une espèce soit paramagnétique, elle doit contenir au moins un électron non apparié; cela est vérifié pour le Cu (II) (d^9) mais pas pour le Cu (I) (d^{10}).

Pour mettre en évidence le Cu(I), il aurait fallu faire des mesures quantitatives avant et après vieillissement, ce qui n'a pas été possible sur les échantillons considérés.

En ce qui concerne le vieillissement, les spectres RPE de l'échantillon avant et après brunissement, sont relativement identiques. La présence simultanée des espèces monomérique et dimérique continue à être observée (Figure IV-35). Le rapport monomère/dimère dans l'échantillon vieilli est 7,6. Il est légèrement inférieure à celui qui avait été calculé pour l'échantillon séché (9,7)(voir tableau IV-5). La variation est imputable plus à un erreur de mesure que à une modification réelle.

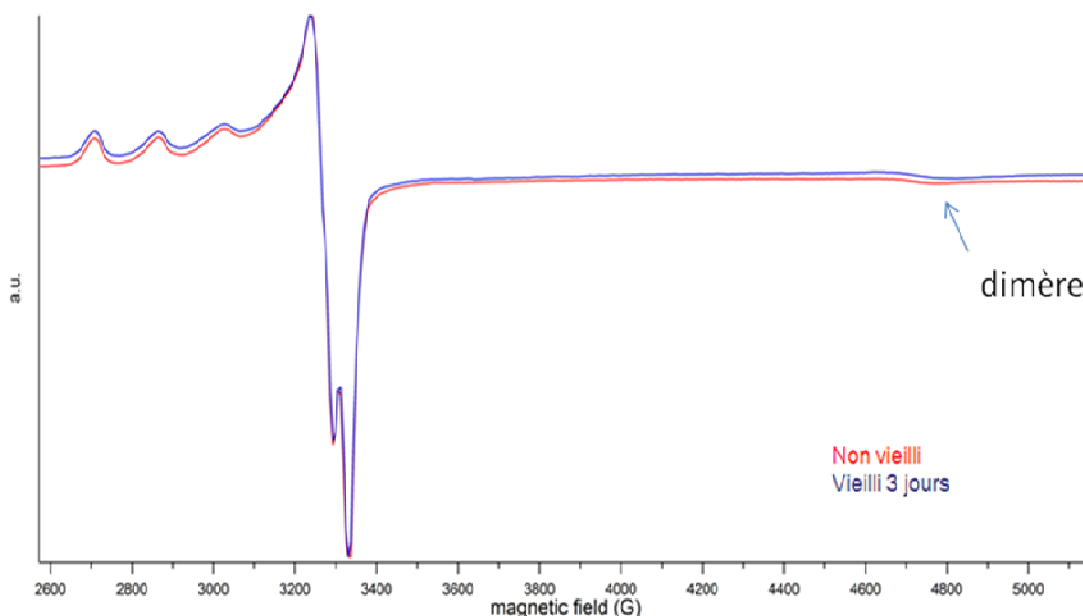


Figure IV-35 : Spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée, avant et après 3 jours de vieillissement thermique.

Le fait qu'en RPE aucun changement ne soit observé semble indiquer un changement d'état d'oxydation, plutôt qu'un changement de géométrie. En outre il indique que le nombre d'espèces concernées est très faible.

Des informations complémentaires sont fournies par le spectre optique (Figure IV-36).

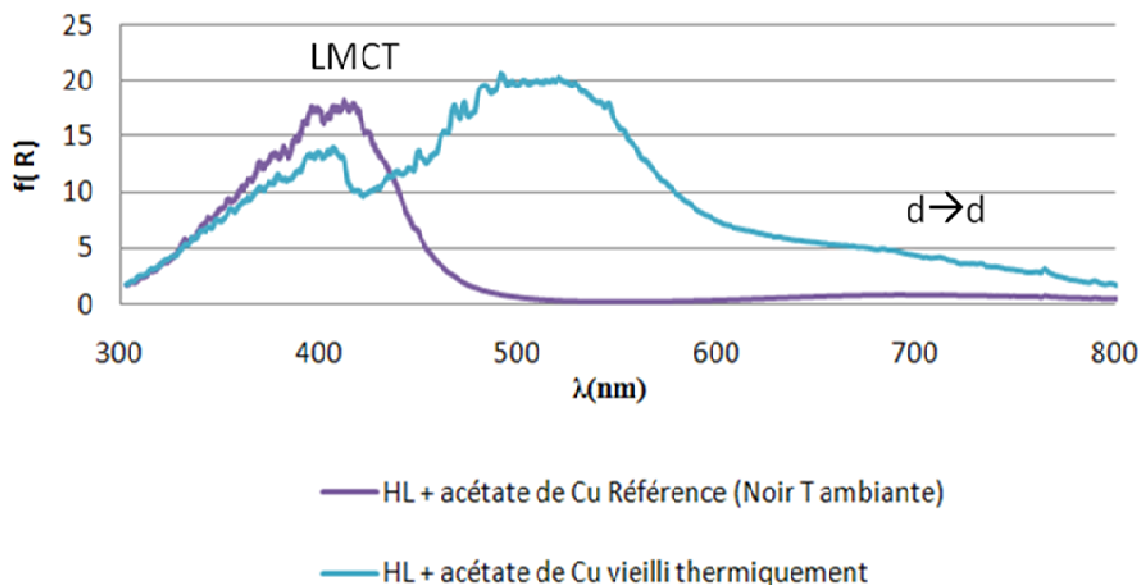


Figure IV-36 : Spectre UV –visible de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin vieillie naturellement et soumise à 21 jours de vieillissement thermique.

L'acétate dans l'huile vieillie naturellement (Référence, noir T ambiante) est pratiquement identique à l'échantillon séché (bandes dues aux transitions de charges à 419 et 380 nm, et bande très aplatie de transition d-d à 648 nm) (Figure IV-32).

Le vieillissement artificiel montre par contre l'apparition d'une large bande à 510 nm (Figure IV-36).

Pour expliquer la formation d'une telle bande, plusieurs hypothèses ont été formulées :

- 1) Cette bande pourrait être due à un transfert de charge oxygène-métal, due à une molécule de dioxygène pontant les deux cuivres, qui peut venir s'insérer au cours du vieillissement, avec la formation d'un ligand peroxyde qui prend la place d'un des carboxylates. Un tel mécanisme a été observé par E.I.Solomon [Solomon, 1994] en travaillant sur des systèmes transporteurs d'oxygène dans le sang d'arthropodes et de mollusques, dont les centres actifs sont des paires Cu(I)-Cu(I) ensuite reoxydé à former des systèmes Cu(II)-(O₂)₂-Cu(II).
- 2) Cette bande pourrait être due à une transition d'intervalence, c'est-à-dire un transfert de charge métal-métal au sein du dimère, suite à la formation de systèmes à valence mixte Cu(II)-Cu(I) [Kroneck, 1988],[Long, 1983], [Sigwart, 1968],[Yang, 2012],[Toledo, 1997].

Mais en effet, cette hypothèse semble moins probable car I.Toledo [Toledo, 1997] affirme qu'une telle espèce absorbe plutôt dans le violet.

Ces hypothèses seront reprises et discutées en détail dans les conclusions (IV.9).

IV.7 Evolution du Résinate

IV.7.1.1 Résinate et Résinate de Cu dans l'huile de lin

Par analogie à ce qui a été observé pour l'acétate de Cu, le résinate de Cu est fortement modifié quand il est mélangé à l'huile.

Il est important de souligner que le résinate en absence de liant lipidique, change de tonalité de vert, en devenant plus sombre, mais ne brunit pas (variation de l'angle de teinte de 71° , mais les valeurs de a^* restent négatives). Le brunissement est observé seulement pour l'échantillon mélangé à l'huile siccative vieillie thermiquement (Figure IV-37).

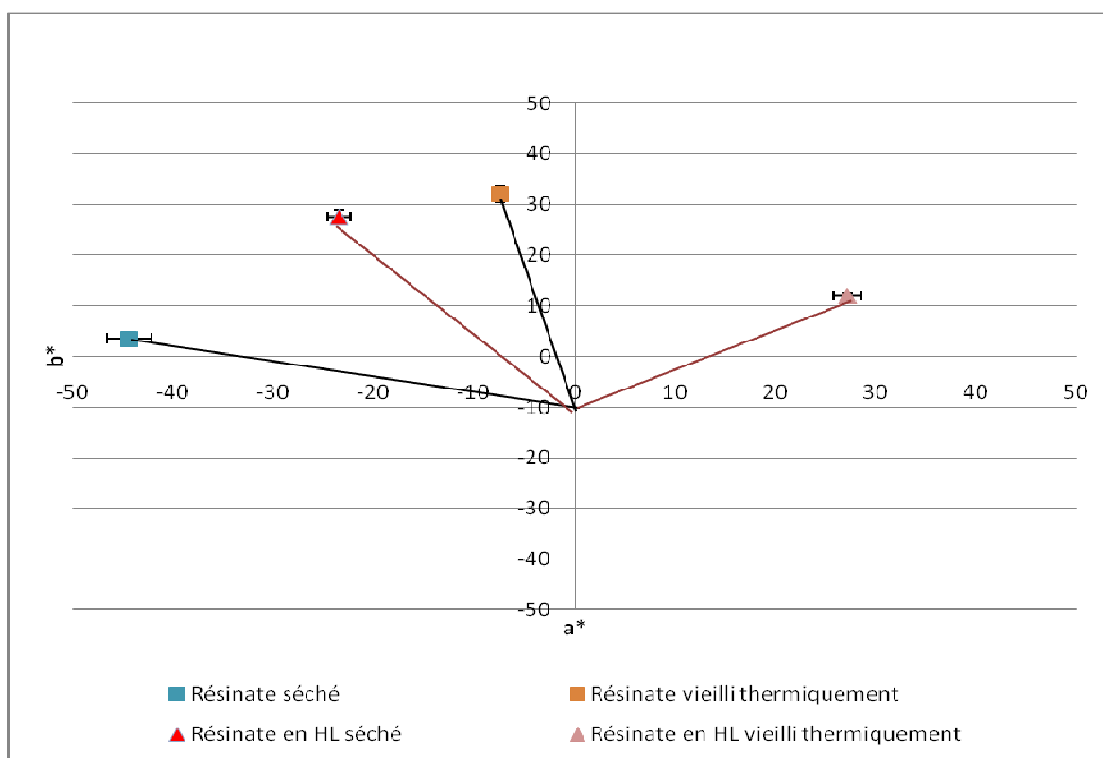


Figure IV-37 : coordonnées colorimétriques pour le résinate et le résinate mélangé à de l'huile de lin, avant et après 14 jours de vieillissement thermique

En UV-visible, l'échantillon mélangé à l'huile montre une forte diminution de la bande due aux transitions d-d à 670 nm (Figure IV-38). Une hypothèse pour expliquer ce phénomène, similaire à celle qui a été proposée pour l'acétate de Cu, est que la diminution d'intensité de la bande peut être due à une réorganisation des complexes une fois mélangés à

l'huile. La réorganisation dans des directions préférentielles pourra influencer l'absorbance de la lumière, qui dépend de la direction de polarisation par rapport à direction Cu-Cu.

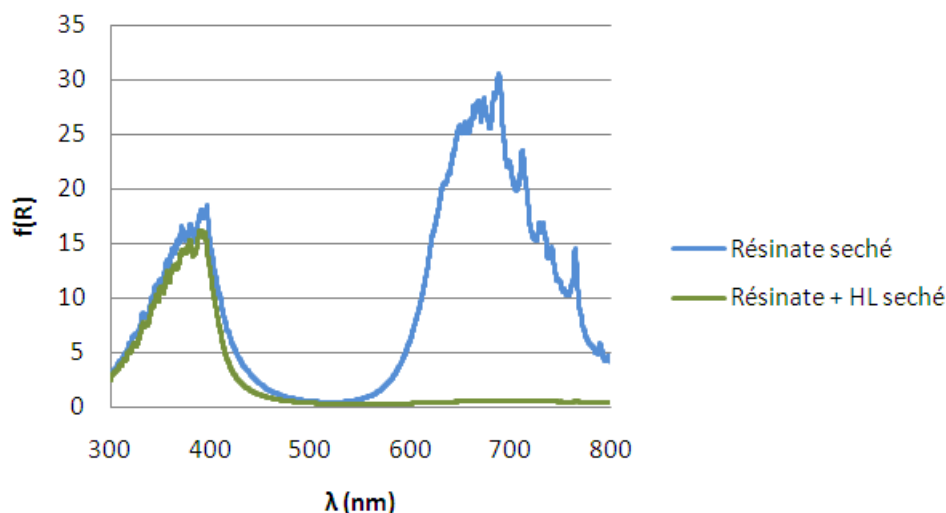


Figure IV-38: Absorption UV visible du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin

En XAS, comme observé pour l'acétate, un aplatissement des deux signaux après la raie blanche à 9042 et 9060 est visible, quand le résinate est mélangé à l'huile (Figure IV-39). En outre, l'épaule à 8986 eV présent pour le résinate, n'est plus visible quand celui-ci est mélangé au liant (Figure IV-40).

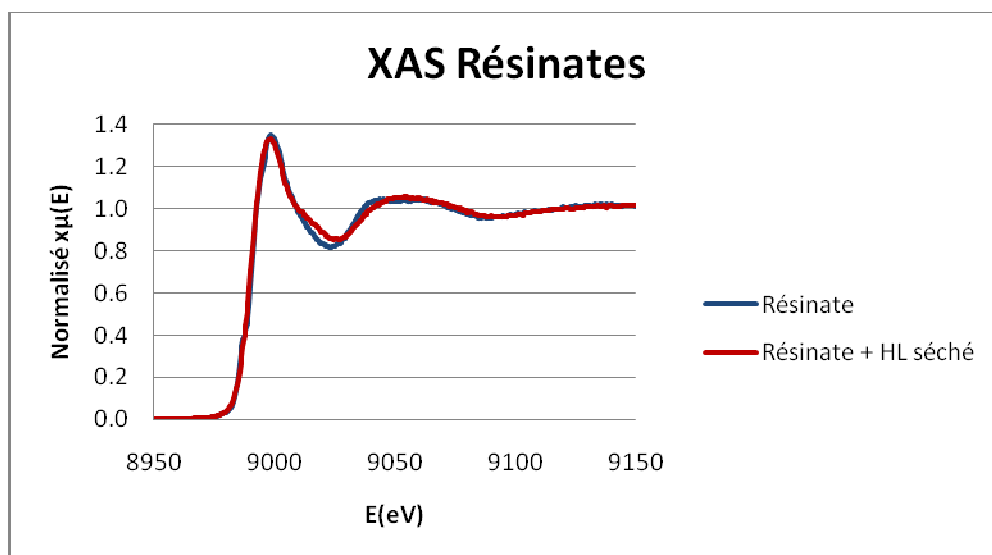


Figure IV-39 : XAS du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin, avant vieillissement (séché pendant 14 jours).

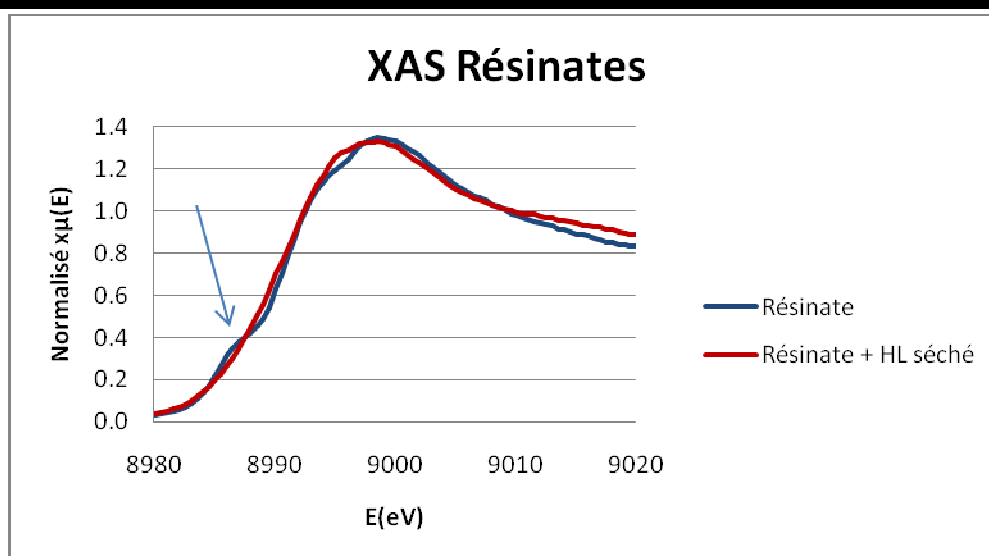


Figure IV-40 : XAS du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin, avant vieillissement, zoom entre 8980 et 9020 eV.

Il est intéressant de remarquer que le spectre XAS du résinate de Cu dans l'huile est identique à celui de l'acétate dans l'huile, suggérant que le mélange dans le liant lipidique peut amener à une évolution vers le même type de complexe (Figure IV-41, Figure IV-42).

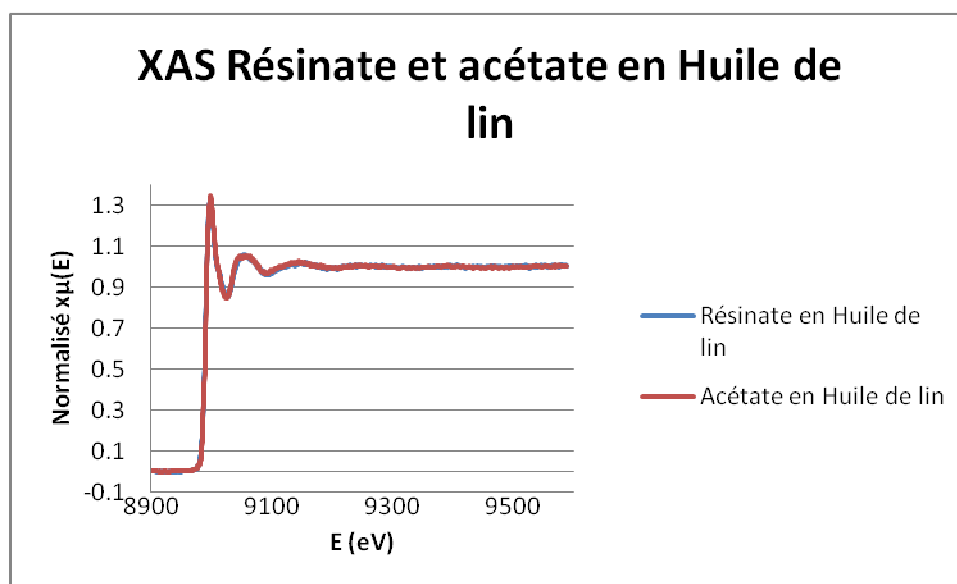


Figure IV-41 : Spectres XAS du Résinate dans l'huile de lin et de l'acétate dans l'huile de lin.

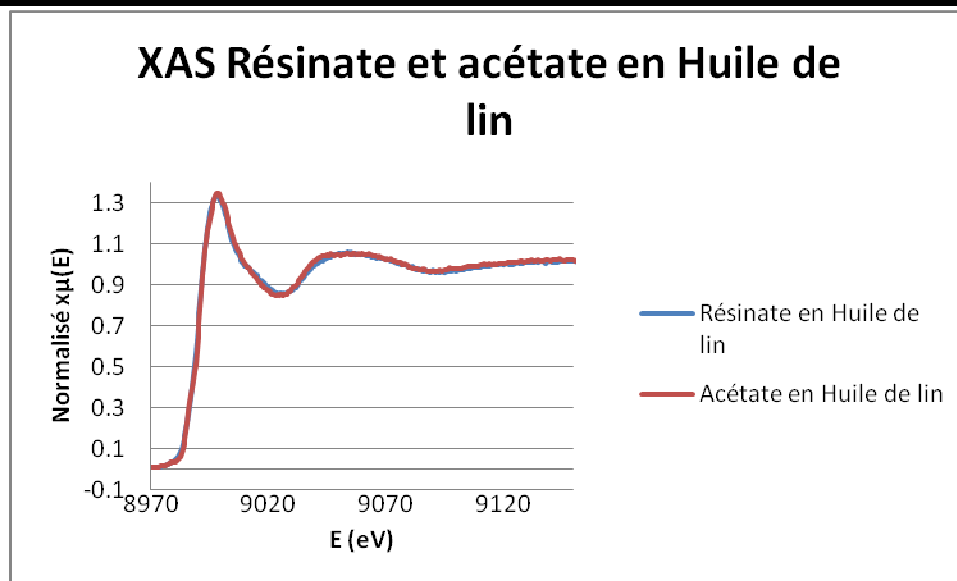


Figure IV-42 : Spectre XAS du Résinate dans l'huile de lin et de l'acétate dans l'huile de lin (zoom entre 8970 et 9140 eV)

Ces résultats sont confirmés en RPE. En effet en comparant les paramètres RPE obtenus pour l'acétate dans l'huile de lin avec ceux du résinate dans l'huile de lin [Zarkout, 2013], on remarque qu'ils sont très similaires, notamment le paramètre D, qui est dû essentiellement au super échange entre les deux cuivres à travers les ligands carboxyles pontants [Zarkout, 2013]. La similarité de ce paramètre indique que les structures étudiées sont comparables.

	$C_{\text{monomère}}/C_{\text{dimère}}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Mélange frais de résinate et d'huile de lin crue	0,07					3,29E-01
Mélange frais d'acétate de cuivre et d'huile de lin crue	0,6					3,13E-01
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{HLC}$ non vieilli	2,0	2,29(4)	1,77E-02	2,05(7)	1,10E-03	3,32E-01
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{HLC}$ vieilli	1,6	2,29(6)	1,77E-02	2,05(8)	1,00E-03	3,34E-01
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{HL}$ non vieilli	9,7	2,29	1,76E-02	2,056(1)	1,29E-03	3,35E-01
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 + \text{HL}$ vieilli	7,6	2,29(2)	1,66E-02	2,05(6)	1,44E-03	3,35E-01
Résinate + HL non vieilli	5,6	2,3	1,65E-02	2,06(1)	1,44E-03	3,36E-01
Résinate + HL vieilli	5,4	2,3	1,65E-02	2,05(7)	1,63E-03	3,36E-01
Résinate + HLC non vieilli	4,7	2,30(5)	1,66E-02	2,05(8)	1,54E-03	3,38E-01
Résinate + HLC vieilli		2,29	1,76E-02	2,05(7)	1,34E-03	

Tableau IV-5 : Tableau récapitulatif des paramètres RPE [Zarkout, 2013]

IV.7.1.2 Vieillissement du résinate

Pendant le vieillissement, la bande des transitions d-d reste stable pour le résinate, mais on observe un déplacement de la bande de transition de 394 à 447 nm (Figure IV-43).

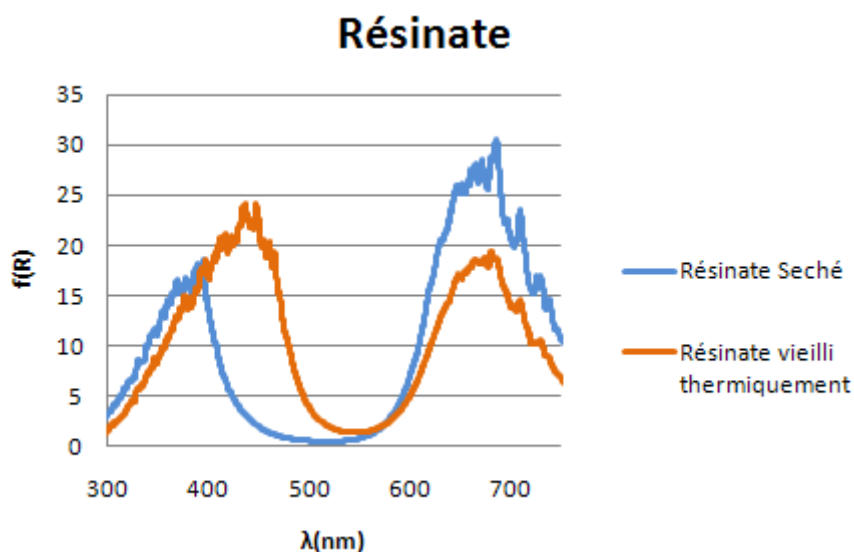


Figure IV-43: UV visible du Résinate avant et après 28 jours de vieillissement

En RPE on observe pour le résinate la présence du monomère, avant et après le vieillissement (Figure IV-44). Le monomère est présent même en l'absence d'huile, de manière analogue à ce qui avait été observé pour les complexes insaturés (linéate et linoléate). Le signal RPE est globalement plus complexe que celui de l'acétate dans l'huile, en indiquant probablement la présence de plusieurs monomères différents.

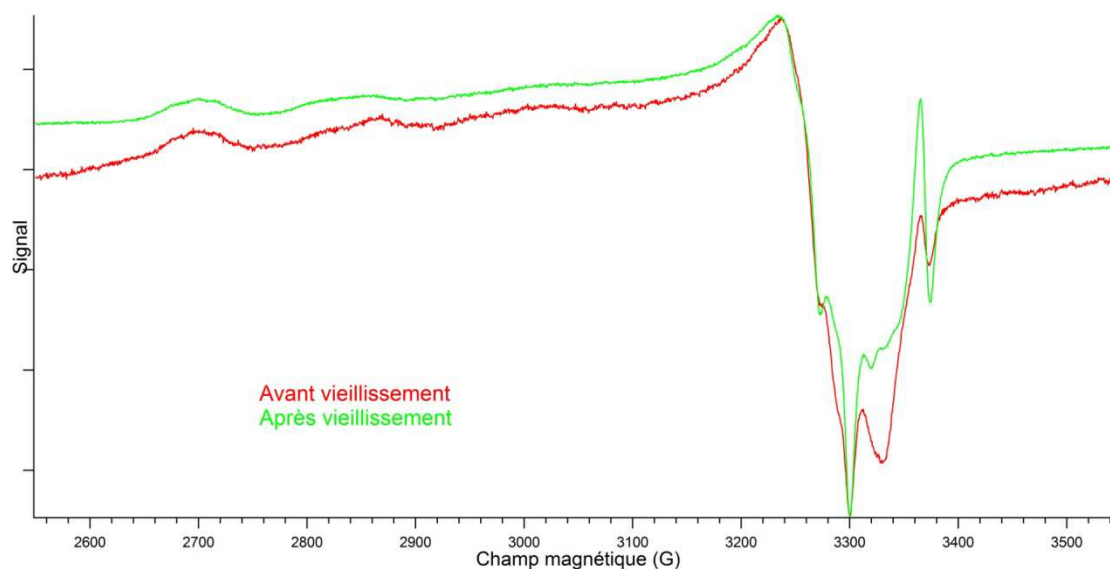


Figure IV-44 : spectres RPE du résinate de cuivre avant et après vieillissement, normalisés sur les signaux de g perpendiculaire.

Aucun spectre XAS sur le résinate vieilli n'a été enregistré.

Les données collectées ne sont pas, pour l'instant, suffisantes pour comprendre le mécanisme de transformation du résinate en absence d'huile.

Il est par contre important de souligner que, en l'absence de liant lipidique, ce complexe est plutôt stable et ne brunit pas.

IV.7.1.3 Vieillissement du résinate dans l'huile de lin

Le Résinate dans l'huile de lin, montre une bande à 494, avec un épaulement à 419 nm, donc légèrement déplacé par rapport à la bande due au transfert de charge, habituellement située à 400 nm (Figure IV-45). Les bandes de transitions d-d sont très aplaties.

La bande à 494 nm semble analogue à celle observée dans le cas du vieillissement de l'acétate dans l'huile, qui était par contre située à 510 nm (Figure IV-36).

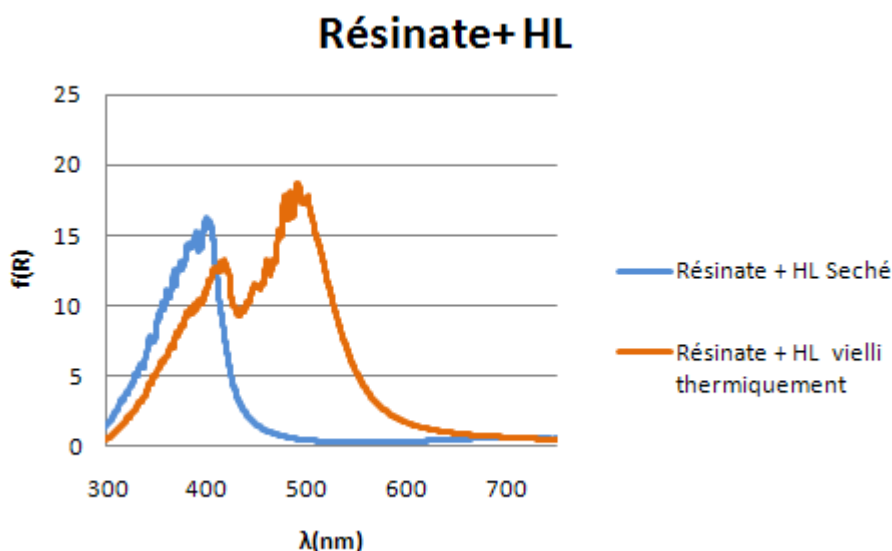


Figure IV-45: UV visible du Résinate dans l'huile de lin avant et après vieillissement.

Par contre dans ce cas en XAS, on n'observe pas de différence avant et après vieillissement. Ces deux signaux sont relativement équivalents (Figure IV-46).

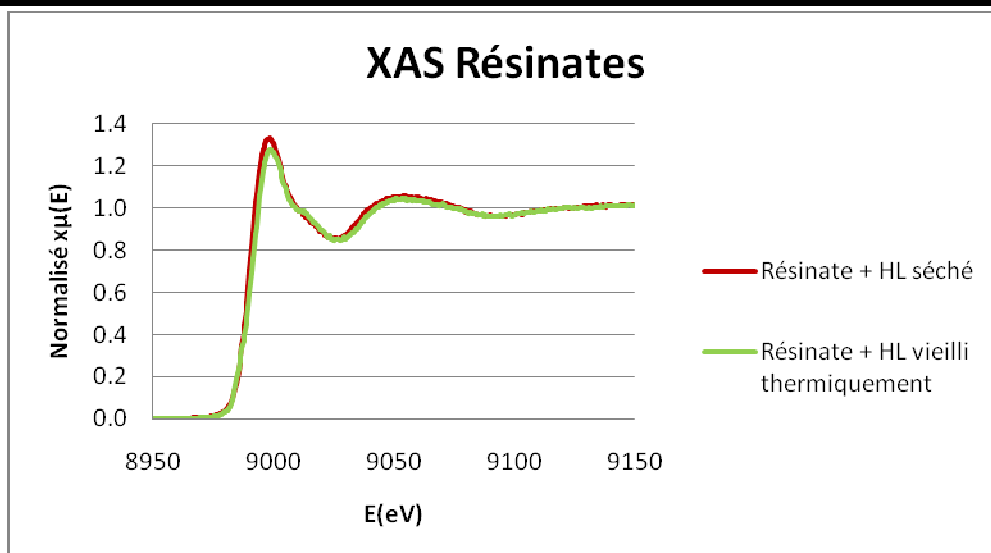


Figure IV-46 : Spectre XAS du Résinate dans l'huile de lin avant et après 21 jours de vieillissement thermique.

Aucun signal qui puisse être attribué à la présence de cuivre (I) n'est visible. Il est par contre important de remarquer que les mesures ont été effectuées sur des échantillons à 20 jours de vieillissement, et non comme pour le cas de l'acétate à 3 jours de vieillissement artificiel.

L'équivalence des échantillons avant et après vieillissement, et l'absence du pic à 8982 eV, qui apparaissait dans le cas de l'acétate, peuvent avoir différentes explications :

- Le fait d'avoir deux spectres équivalents, avant et après vieillissement, peut être dû au fait que les échantillons sont hétérogènes et nous avons effectué les analyses dans deux zones ayant des caractéristiques similaires
- L'absence du pic à 3892 eV, peut être due au fait que l'acétate se comporte de façon différente par rapport au résinate (même si tous les autres analyses laissent supposer que les deux types de pigments, une fois dans l'huile ont une évolution comparable (IV.7.1.1))
- La formation du pic à 8982 eV, observée pour l'acétate vieilli 3 jours peut être une étape « temporaire » dans l'évolution du pigment, qui pour des temps de vieillissement plus long va disparaître. Si cette bande est en effet caractéristique du Cu(I), sa disparition peut indiquer une ré-oxydation dans le temps. Cela expliquerait pourquoi plusieurs auteurs [Cartechini, 2008], [Altavilla, 2006] n'arrivent pas à mettre en évidence la présence de Cu (I).

IV.8 Evolution du rapport monomère-dimère au cours du temps

Si on regarde l'évolution du rapport de concentration des monomères/dimères au cours du temps, on remarque, pour tous les échantillons analysés une augmentation du monomère pendant la phase de séchage (Figure IV-47). L'action mécanique liée à l'étalement sur le support ainsi que le séchage sur une période importante sont principalement responsables de la formation des monomères [Zarkout, 2013].

Pendant le vieillissement, le rapport reste stable ou tend à diminuer légèrement, notamment pour l'acétate de cuivre dans l'huile de lin.

En tous cas, le monomère devient largement majoritaire pendant le séchage et le reste tout au long du vieillissement.

Il est en outre important de remarquer que les monomères se forment plus dans l'huile de lin non pré-traitée (crue), que dans l'huile de lin cuite. On peut rappeler que cette dernière montre un brunissement moins marqué que l'huile de lin crue, mais la concentration de monomères ne peut pas être corrélée au changement chromatique. Le brunissement plus faible de l'huile de lin cuite est probablement lié plutôt à une concentration plus faible de doubles liaisons dans ce composé.

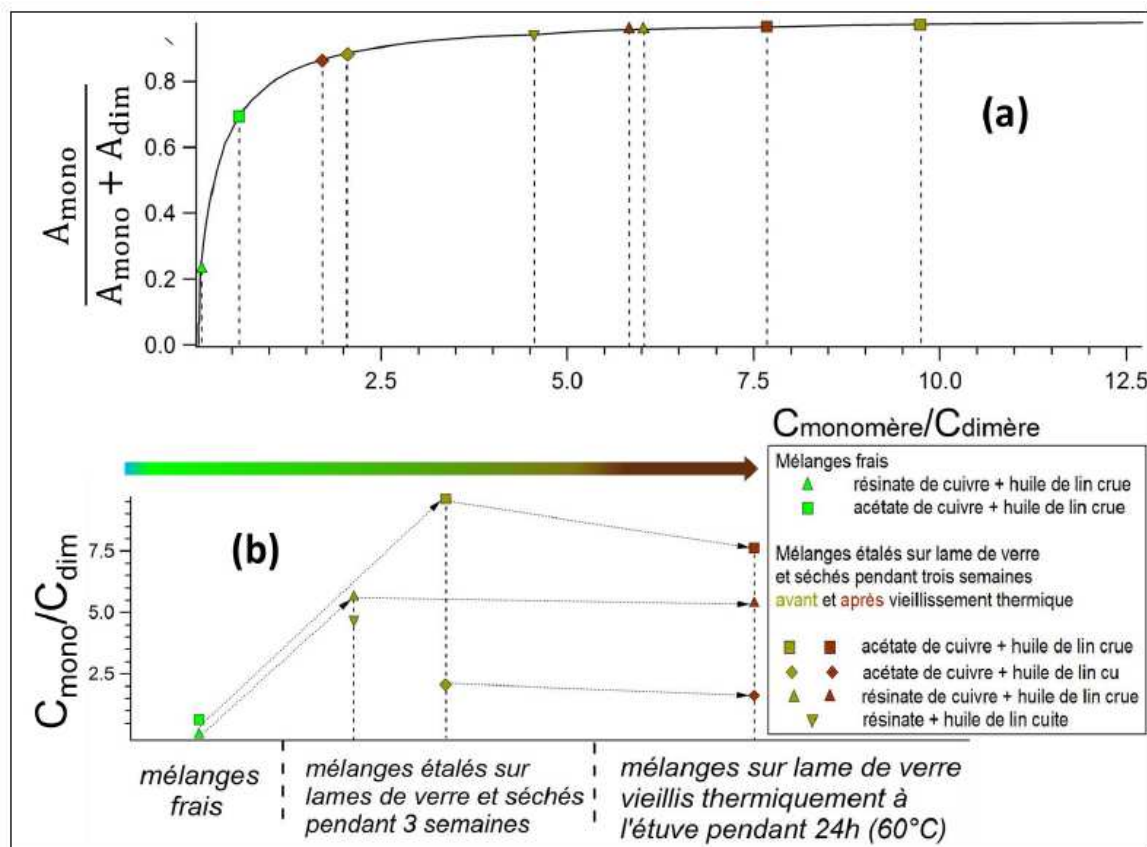


Figure IV-47: Evolution du rapport monomère/dimère en fonction de l'amplitude des signaux RPE (a) et en fonction du temps (b) [Zarkout, 2013].

Le tableau IV-5 permet de compléter les informations concernant le rapport monomère/dimère.

Les paramètres g , A et D sont presque inchangés. Les variations de la troisième décimale de $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ de ne sont pas significatives et celles de $A_{\parallel}$, $A_{\perp}$ et D sont attribuables à quelques erreurs expérimentales. Seule une légère variation de $A_{\perp}$ et $g_{\perp}$ dans le cas des mélanges de résinate est à noter, car elle implique une légère modification de la structure des monomères. D est constant après étalement, séchage et vieillissement. Cela montre qu'aucune modification des complexes dimères n'a eu lieu, du moins au niveau des carboxylates pontants.

IV.9 Le changement de la couleur : conclusions et perspectives

Le brunissement se manifeste de différentes manières avec différentes couleurs et sous des aspects différents (grains verts dans un liant altéré, grains sombres dans un liant peu jauni ou assombrissement complet de la matrice). Dans tous les cas, il semble que la présence simultanée de cuivre et de doubles liaisons soit nécessaire.

Une oxydation de la matrice organique est clairement visible en présence de pigments à base de cuivre. Elle est catalysée par la présence de ces derniers. Après deux semaines de séchage, l'huile sans pigment est similaire à l'huile fraîche. L'huile de lin mélangée à de l'acétate montre en infrarouge la disparition de la bande à 3007 cm^{-1} , due au =C-H stretching *cis*, et l'augmentation de la bande à 976 cm^{-1} due aux =C-H *trans*, de même que celle de la bande des OH vers 3400 cm^{-1} . Ces signaux sont caractéristiques de la polymérisation et de l'oxydation du film (formation des peroxydes, précurseurs des produits jaunissants tels que aldéhydes et cétones).

En outre la formation d'acide azélaïque, produit typique d'oxydation des huiles est clairement plus marquée en présence de pigments, au moins après vieillissement thermique.

Mais l'oxydation des huiles et leur jaunissement, n'est pas suffisante pour expliquer le brunissement et la réversibilité observée pour les échantillons vieillis pendant des temps courts.

Cette réversibilité semble plutôt liée à des modifications de l'environnement du cuivre, éventuellement via des réactions d'oxydoréduction.

Au cours du séchage et du vieillissement, une modification de l'environnement du cuivre est visible, comme l'a clairement montré l'exemple de l'acétate.

Quand le pigment est mélangé à de l'huile, une modification de son environnement bimétallique, avec formation d'une structure monomérique est observable.

Cela semble en accord avec les hypothèses préliminaires suggérées par Michelle Gunn [Gunn, 2002], qui affirmait que les acides gras présents dans l'huile pouvaient extraire le cuivre présent dans le pigment avec la formation d'un complexe différent.

Il est, par contre, important de remarquer, qu'aucun brunissement n'accompagne cette phase de formation du monomère. Ce passage est donc probablement nécessaire pour l'évolution, mais n'est pas directement responsable du changement chromatique.

Pendant le vieillissement, les spectres RPE ne semblent pas montrer de changements de géométrie des complexes.

Par contre, en XAS, suite au vieillissement, l'apparition d'un pic à 8982 eV, qui pourrait être attribué à l'apparition du Cu(I) [Sarode, 1983], [Solomon, 2004], [Kau, 1987], [Giorgetti, 2009] est visible.

L'attribution de cette bande n'est pas certaine absolument. En effet, il faut considérer que, à la différence de la RPE qui permet de séparer les signaux des différentes espèces présentes, les spectres XAS représentent la moyenne de tous les composés irradiés.

Si le pigment dans l'huile après le vieillissement, contient une faible quantité de cuivre réduit, dans une matrice contenant encore beaucoup de Cu(II), le signal du Cu(I) ne pourra pas être très net.

L'évolution du pigment avec le temps est très complexe. Si la formation du monomère au cours du mélange avec l'huile et du séchage peut être affirmée avec certitude, des doutes existent sur l'évolution du pigment menant au brunissement.

Une hypothèse de l'évolution du pigment au cours du temps peut être représentée dans le schéma de la figure ci-dessous (Figure IV-48) :

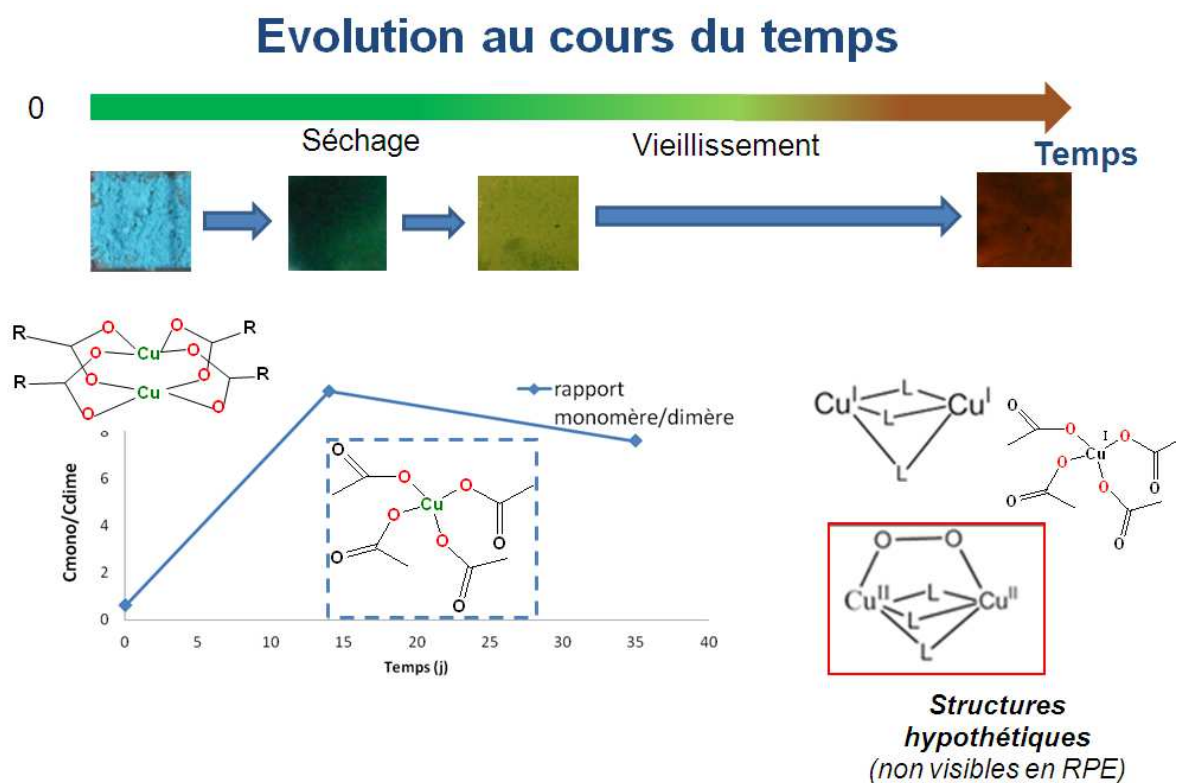


Figure IV-48 : hypothèse sur les espèces formées au cours du vieillissement

Si le système initialement bimétallique est mélangé à l'huile un monomère Cu (II) est formé. La structure de ce monomère est « hypothétique », non parce que sa présence n'est pas certaine, mais parce que nous ne connaissons pas le nombre exact de liants qui peuvent être coordonnés au cuivre. Pour obtenir ces informations il serait nécessaire de poursuivre

l'investigation des complexes par d'autres techniques, telles que la double résonance électronique nucléaire et la RPE impulsienne.

Pendant la phase de d'application du mélange sur le support (étalement) et séchage, on observe non seulement la formation du monomère, mais aussi une réorganisation de l'orientation des complexes, qui serait responsable des variations dans les spectres d'absorbance, liée à la polarisation des transitions. Les bandes dues aux transitions d-d, qui absorbent la lumière en polarisée xy [Ross, 1989], peuvent se trouver affaiblies dans la nouvelle disposition, et donc diminuer en intensité.

Cette hypothèse mériterait d'être approfondie par des études en lumière polarisée.

Pendant le vieillissement, la formation de plusieurs nouvelles espèces, qui continuent à coexister avec les dimères et monomères de Cu(II), peut être suggérée à partir des données disponibles. En particulier peuvent se former:

- 1) des monomères de Cu (I)
- 2) des dimères de Cu (I), qui se forment par décarboxylation (même si en général la décarboxylation en présence de Cuivre est observée dans des conditions plus drastiques [Goosen, 2008]).
- 3) des systèmes à valence mixte Cu(I)-Cu (II).

La réduction éventuelle du cuivre, à la base de ces hypothèses, peut être expliquée par son implication dans des réactions d'initiation radicalaire [Van der Berg, 2002], de terminaison [Kochi, 1967] et pendant la transformation *cis-trans* des doubles liaisons [Boyatzis 2001] (Voir II.3.2.1) de la matière organique.

En outre, le cuivre peut être impliqué dans des réactions redox comportant l'oxydation des doubles liaisons de l'huile [Lenz, 1990], ou encore, il peut être réduit pendant la décarboxylation d'un des carboxylates.

En effet, si on décrit schématiquement le pont carboxylate responsable de l'absorbance due au transfert de charge métal-ligand (LMCT) comme $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-Cu}^{\text{II}}$, on peut imaginer que à l'état excité, un tel pont passe à $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-L}^+\text{-Cu}^{\text{II}}$, dans lequel un des Cu est à l'état (I).

Une excitation thermique pourrait mener à la perte d'un pont carboxylate avec la formation des paires $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-(L)}_3\text{-Cu}^{\text{I}}$ et $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-(L)}_3\text{-Cu}^{\text{II}}$ (systèmes à valence mixte), présentant trois ponts carboxylates au lieu de quatre [Tuckzek, 2001](Figure IV-49). On peut également imaginer la décarboxylation du monomère avec la formation de Cu(I).

La présence de systèmes à valence mixte [Kroneck, 1988], [Long, 1983], des carboxylates [Sigwart, 1968], [Yang, 2012] a été déjà mise en évidence.

Ce dernier affirme en outre que ces composés se forment par photoréduction. J. Yang a effectué sur ces complexes des mesures en XAS. Malheureusement, les résultats ne sont pas comparables aux nôtres car obtenus au seuil L au lieu du seuil K du Cu.

La présence de ces espèces contenant de Cu (I) reste une hypothèse car elles sont difficiles, voire impossibles à mettre en évidence avec les techniques utilisées.

Le dimère (Cu(I)-Cu(I)) et les monomères de Cu(I) ne donnent aucun signal en RPE par absence d'électron non apparié.

La présence éventuelle des complexes à valence mixte et l'attribution des signaux correspondant dans des spectres RPE, ne sont pas certains. De tels complexes pourraient donner des signaux du dimère ou de monomère, selon la force de la barrière d'énergie entre les deux Cu. A l'heure actuelle, nous ne sommes pas capables de distinguer leur présence sur les spectres enregistrés. De toute façon, une telle espèce, se trouve probablement en faible concentration.

En outre une éventuelle présence semble liée à la présence d'une coloration violette, plutôt que d'un brunissement [Toledo, 1997].

Une autre hypothèse pour expliquer le brunissement peut être formulée de la façon suivante: le brunissement pourrait être dû à un transfert de charge ligand (O_2^{2-}) $\rightarrow$ Cu (II) induisant un décalage de la transition LMTC de 419 (23000 cm^{-1}) à 510 nm (19600 cm^{-1}).

Une telle transition existe entre 17000 (588 nm) et 21000 cm^{-1} (480 nm) dans l'oxyhémocyanine [Solomon, 1994], qui est la métalloprotéine de transport de l'oxygène dans le sang des mollusques et des arthropodes. L'hémocyanine contient des paires Cu^I-Cu^I , qui réagissent avec O_2 pour donner des paires $Cu^{II}-(O_2)_2-Cu^{II}$. La bande d'absorption observée est donc due à une LMCT entre le pont peroxyde et un Cu^{II} de la paire [Solomon, 1994].

Si l'oxygène de l'air diffuse dans la couche picturale, il peut se complexer avec les espèces $Cu^I-(L)_3-Cu^I$ en formant des ponts peroxydes et en re-oxydant le Cu(I) à Cu(II) pour donner $Cu^{II}-(L_3)(O_2)_2-Cu^{II}$ (Figure IV-49).

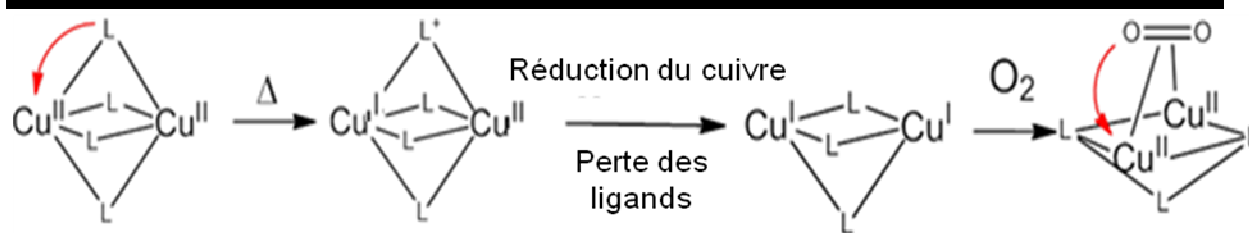


Figure IV-49 : Réactions de complexation du dioxygène [Zarkout, 2013]

Une telle réaction expliquerait pourquoi plusieurs auteurs affirment ne pas voir de façon évidente la présence de Cu^{I} sur les échantillons de peinture [Cartechini, 2008], [Altavilla, 2006] ainsi que l'absence de signaux de Cu^{I} dans nos échantillons fortement dégradés.

Malheureusement même la présence de cette espèce reste au niveau de l'hypothèse. En effet de tels complexes ne donnent pas de spectres RPE à température ambiante à cause de leur très fort couplage antiferromagnétique ($>1000 \text{ cm}^{-1}$) [Zarkout, 2013]. Cela explique aussi pourquoi la valeur D des dimères $\text{Cu}^{\text{II}}-(\text{L}_4)-\text{Cu}^{\text{II}}$ reste inchangée.

Il est aussi possible que le dioxygène ne complexe qu'un seul cuivre en formant des superoxydes.

Le retour de la coloration observée dans certains cas s'expliquerait alors comme la substitution de l'oxygène par un ligand carboxylate issu des acides gras de l'huile. Dans le cas d'un vieillissement avancé la réticulation et l'oxydation de l'huile ne rendent plus possible un tel échange. Cela expliquerait pourquoi le brunissement est réversible seulement pour des vieillissements artificiels courts.