

# *Le brunissement des pigments à base de cuivre*

## *Etat de l'art et hypothèses préliminaires*

Le but de ce chapitre est d'exposer les hypothèses préliminaires pour expliquer le procédé de brunissement.

Avant de présenter les facteurs qui peuvent être responsables des modifications chromatiques et d'exposer les connaissances actuelles sur le sujet, il est important de donner une définition générale de la couleur et de montrer le lien que cette couleur peut avoir avec la présence de complexes de cuivre (II) (II.1). Le système Métal/ligand peut être considéré comme un matériau organique-inorganique dont chaque partie peut être responsable de la variation de couleur. Le changement chromatique que l'on peut observer sur des œuvres d'art peut être du à :

- Une modification de l'environnement de l'ion cuivre (II) dans le complexe
- Une oxydation de la matrice organique, ligand lié à l'ion cuivre (II)

Pour tenir compte de ces deux aspects, après une description de l'origine de la couleur et du rôle de cuivre dans ce phénomène, seront décrites les hypothèses préliminaires existant en littérature pour expliquer le brunissement.

En considérant le rôle du liant, le procédé de séchage de l'huile sera exposé, et l'effet du « vert de gris » sur les réactions décrites sera pris en compte. Une deuxième partie présentera les modifications possibles de l'environnement du cuivre décrites dans la littérature (changement d'état d'oxydation, d'hydratation ou de type de complexes).

### **II.1 Origine de la couleur d'un complexe métallique**

Pour un observateur donné la couleur d'un objet éclairé par une source lumineuse est réglé par l'ensemble des rayonnements que celui-ci renvoie. C'est l'ensemble des rayonnements lumineux que celui-ci n'a pas absorbé.

Dans le cas de composés contenant des métaux de transition, l'absorption s'explique principalement par des transitions électroniques d-d pour laquelle un électron passe d'un niveau d'énergie à un autre. Cette transition a un niveau assez faible

d'absorbance car elle correspond à des transitions permises de spin mais interdites de géométrie.

Cependant il existe des transitions entre cent et mille fois plus intenses de celles électroniques d-d, qui correspondent soit à des transferts de charge (TC) entre métal et ligand, soit à des transitions électroniques type  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans le ligand [Jolivet, 1995].

### ***II.1.1 Transitions d-d : l'ion libre et la théorie du champ cristallin***

Les métaux de transitions d sont caractérisés par le remplissage incomplet des couches d. Pour un ion libre toutes ces orbitales sont dégénérées (ont la même énergie).

Mais si des molécules, dites « ligands », s'approchent, jusqu'à ce qu'une liaison se forme, le champ d'ion central est modifié et une levée de dégénérescence des orbitales d a lieu (éclatement du champ cristallin). Cet éclatement des orbitales vise à minimiser les répulsions des électrons d de l'ion par les doublets électroniques des ligands. Les orbitales qui pointent vers les ligands sont déstabilisées, les autres orbitales sont quant à elles stabilisées (conservation de l'énergie).

Par exemple, dans le cas d'un champ octaédrique (approche de 6 ligands suivant les directions  $xx'$ ,  $yy'$  et  $zz'$ ), les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont stabilisées, alors que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  sont déstabilisées comme le montre la figure II-1.

En symétrie octaédrique, une seule transition (Figure II-1, flèche noire) devrait être observée. Cependant, pour les complexes octaédriques de configuration  $d^9$  (cas du cuivre (II)), une stabilisation du complexe apparaît (effet Jahn-Teller). Elle se traduit par une élongation des liaisons suivant l'axe z. Le complexe passe alors de la symétrie octaédrique à la symétrie plan carré.

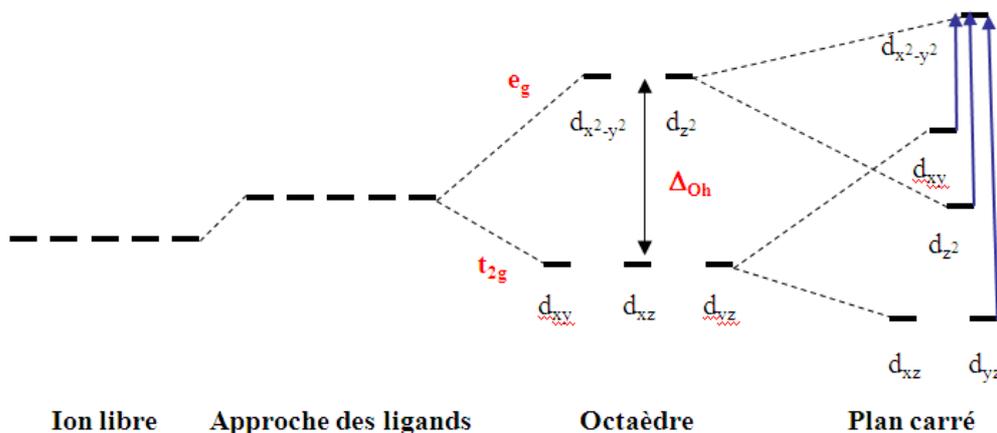


Figure II-1: Levée de dégénérescence des orbitales 3d d'un élément de la série de transition en environnement octaédrique

Lorsque l'on tient compte de la distorsion due à l'effet Jahn-Teller, trois transitions sont théoriquement observables (Figure II-1, flèches bleues). Cependant il arrive souvent que la transition de plus haute énergie se situe dans l'Ultra Violet, proche du visible, et qu'elle soit masquée par des transitions beaucoup plus intenses (TC par exemple). En effet l'intensité de la couleur produite par une transition d-d en environnement octaédrique est relativement faible pour les métaux de transition.

La différence d'énergie entre les orbitales impliquées dans le transport d'électrons est liée à la longueur d'onde absorbée, selon la relation :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda_{\text{abs}}}$$

où  $\Delta E$  représente la différence d'énergie entre deux niveaux,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\lambda_{\text{abs}}$  la longueur d'onde absorbée.

La position des bandes d'absorption est sensible à la coordination, l'environnement et au type de liaison de l'ion métallique.

### II.1.1.1 Le cuivre et ses cations

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à comprendre le rôle du cuivre dans les phénomènes de coloration.

Le cuivre est à l'origine de phénomènes de coloration dans de nombreux minéraux comme l'azurite et la malachite et il peut aussi colorer des structures amorphes, comme les verres.

Le cuivre existe sous plusieurs états d'oxydation, Cu (II), Cu (I) et Cu (0) mais c'est l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) qui joue le rôle de chromophore, car son orbitale électronique est incomplète.

La couleur apportée par la présence du cuivre va dépendre de plusieurs facteurs, tels que la nature des ligands, leur taille et la symétrie du site d'insertion du métal.

### ***II.1.2 Colorations dues au transfert de charge métal-ligand***

En plus des transitions d-d intervenant au niveau du cation métallique, il existe des « mouvements électroniques » d'amplitude plus grande pour lesquels un électron de valence d'un atome peut temporairement occuper une orbitale vide d'un autre atome. Le transfert est provoqué par une excitation lumineuse.

Les orbitales du cation peuvent se combiner à celles des ligands pour former des Orbitales Moléculaires (OM) (Figure II-2). Les orbitales de valence ont une énergie qui dépend en première approximation de l'électronégativité des atomes [Jolivet, 1995], donc celles du métal ont en général une énergie supérieure à celles des ligands. Il en résulte que, quand les orbitales se combinent, les OM liantes, de plus basse énergie, ont le caractère marqué d'orbitales des ligands (orbitales  $\sigma$  et  $\pi$ , Figure II-2), alors que les orbitales anti-liantes (orbitales  $\pi^*$  et  $\sigma^*$ , Figure II-2), de plus haute énergie, possèdent le caractère d'orbitale de cation.

L'excitation d'électrons depuis un niveau liant ou non liant de basse énergie vers un niveau vide ou partiellement vide d'énergie supérieure s'appelle un transfert de charge [Jolivet, 1995].

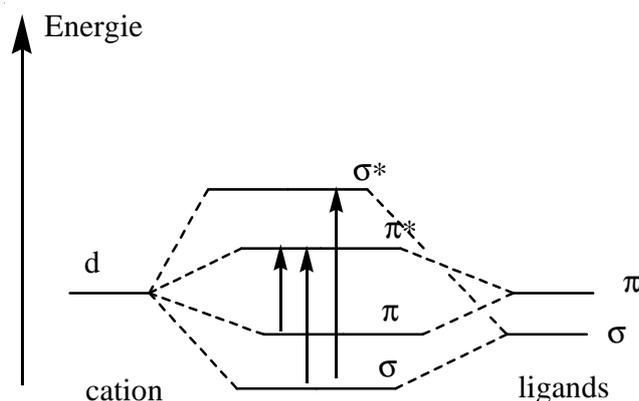


Figure II-2 : Schéma simplifié d'un diagramme d'orbitales moléculaires. Les orbitales anti liantes sont notées \*. Les flèches indiquent les transitions de charge possibles [Jolivet, 1995]

A noter que pour les ions dont la sous couche d possède la configuration  $d^0$  ou  $d^{10}$ , (cas du  $\text{Cu}^+$ ), la coloration est seulement imputable au transfert de charge.

L'absorption due au transfert de charge est cent à mille fois plus intense que celle due aux transitions d-d, parce qu'elle n'est pas soumise aux mêmes règles de sélection et dépend de la covalence de la liaison. Par conséquent, des variations importantes de la couleur peuvent être obtenues avec de très faibles quantités de matière.

Une forte électronégativité et une augmentation du pouvoir réducteur du ligand diminuent l'énergie du transfert de charge [Jolivet, 1995] et ont pour conséquence que l'absorption s'observe dans le visible.

### ***II.1.3 Colorations dues à la délocalisation électronique***

La coloration d'un très grand nombre de molécules organiques est due à la présence d'électrons qui peuvent se déplacer à travers un système conjugué de liaisons  $\pi$  (liaisons simples et doubles alternées). Les électrons sont distribués dans des orbitales moléculaires délocalisées sur l'ensemble d'atomes liés [Jolivet, 1995]. L'énergie d'excitation des électrons dans ces orbitales délocalisées peut être induite par l'absorption d'un rayonnement dans le visible.

## **II.2 Le changement chromatique: Hypothèses préliminaires**

Le changement chromatique des couches picturales est un phénomène extrêmement complexe qui est fonction d'une grande quantité de paramètres agissant de façon concomitante.

Deux facteurs fondamentaux peuvent être avancés:

L'oxydation des huiles : Les produits de dégradation (Figure II-3) peuvent contenir des doubles liaisons conjuguées qui absorbent dans le visible avec un effet de jaunissement (voir II.1.3)

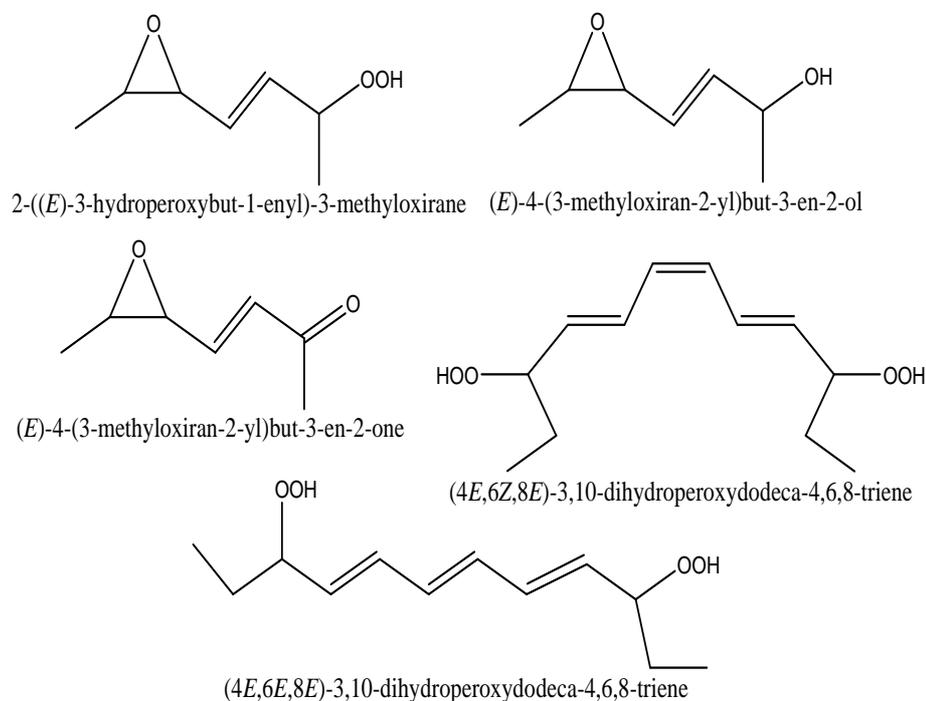


Figure II-3 Produits d'oxydation secondaires d'acides gras insaturés présentes dans l'huile de lin [Van der Weerd, 2002]

Un changement de la nature du complexe de cuivre (ou de son état d'oxydation) (voir II.1.1 et II.1.2).

Cette deuxième hypothèse peut comporter plusieurs transformations, qui peuvent être concomitantes:

- Changement du type des ligands
- Changement d'hydratation des complexes
- Changement de la structure géométrique des complexes.

### II.3 L'oxydation des huiles

Pour expliquer le rôle des pigments à base de cuivre sur l'oxydation des huiles, il est d'abord nécessaire de définir le procédé de séchage.

### II.3.1 Le procédé de séchage

La transformation d'une pellicule d'huile siccative en film solide résulte de réactions complexes d'oxydation et de polymérisation des acides gras insaturés présents dans l'huile par l'exposition à l'air. Le phénomène de durcissement de l'huile conduit à une structure macromoléculaire tridimensionnelle.

Le procédé de séchage prévoit plusieurs phases :

- D'abord la formation des radicaux et la peroxydation : formation de peroxydes sur des structures mono et polyinsaturées.
- Ensuite la réticulation et la décomposition des peroxydes avec formation d'aldéhydes et cétones. Ces derniers sont responsables du jaunissement de l'huile.

Un des principaux acides qui se retrouve après le séchage, est l'acide azélaïque (Figure II-4). Cet acide à 9 atomes de carbone, avec deux groupements carboxyliques aux deux extrémités, est un des principaux produits de dégradation de l'acide linoléique.

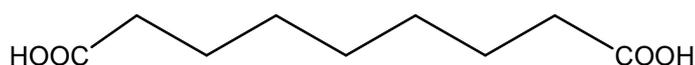


Figure II-4 : Formule développée de l'acide azélaïque

Les réactions au sein du film ne s'arrêtent pas complètement : une fois les liants polymérisés des changements continueront à se produire, mais à des échelles de temps beaucoup plus longues. Des indications de ces réactions peuvent être obtenues à partir des changements macroscopiques dans les peintures : par exemple pour les vernis, la formation de craquements, de décolorations ou le jaunissement, ainsi qu'une diminution de la transparence sont observées.

#### II.3.1.1 La formation des radicaux et des peroxydes

Le procédé initial qui mène au séchage est la formation de radicaux. Cela a lieu par l'élimination d'un atome d'hydrogène d'un acide gras insaturé. Dans les équations exposées ci-dessous, les acides gras présents dans l'huile seront symbolisés par R-H. La formation de radicaux libres réactifs est énergétiquement défavorable, et se produit uniquement lorsque le radical formé peut être stabilisé par résonance [Wexler H, 1964], [Muizebelt, 1996], [Porter, 1981-1986] c'est-à-dire sur des positions allyliques.

Cette stabilisation est possible quand on a une perte de H d'un groupe méthylène en position alpha des doubles liaisons ou d'un groupe méthylène entre 2 insaturations. Les peroxydes proviennent de la fixation d'O au niveau de carbone en alpha de double liaison. Cette réaction s'accompagne souvent d'un déplacement de la double liaison de part et d'autre de sa position initiale et de la formation d'isomères (de *cis* à *trans*). Cette réaction est d'autant plus importante que l'on est en présence d'un système de doubles liaisons conjuguées.

La peroxydation commence toujours par une période d'induction, suivie d'une augmentation normale de la vitesse de fixation, qui passe par un maximum, pour revenir à zéro. L'huile n'absorbe ensuite plus d'O et les peroxydes vont alors se décomposer.

A ce stade, il y a formation d'une fine pellicule solide à la surface du film sans que celui-ci se soit pour autant solidifié.

L'initiation a lieu normalement par rupture homolytique (thermique ou photochimique) de la liaison R-H. Elle peut être catalysée par un ion métallique capable de changer son état d'oxydation, comme le fer, le cuivre ou le manganèse, selon le mécanisme suivant [Van der Berg, 2002] :



Les radicaux formés sont stabilisés par des antioxydants qui sont naturellement présents dans l'huile (par exemple tocophérol et carotène). Le piégeage des radicaux inhibe le séchage des huiles, mais désactive l'antioxydant. Le radical peut alors réagir sur une double liaison dans un acide gras voisin. Les radicaux libres ne sont pas consommés lors de la fixation, et le processus peut se répéter, conduisant à une polymérisation [Van der Weerd, 2002].

En présence de dioxygène, la formation de liaisons carbone-carbone est entravée parce que le radical tend à réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxyliques (équation II-2) :



Le radical peroxylique formé ( $ROO^{\bullet}$ ) peut réagir avec un autre radical libre et mener ainsi à la dimérisation de deux acides gras (équations II-4, II-5 et II-6).



Cependant, un processus plus commun est l'ajout d'un atome d'hydrogène, conduisant à la formation d'un hydroperoxyde (équation II-3). La réaction avec le dioxygène de l'air est appelée autoxydation. Cela produit, dans un premier temps, des molécules avec une masse moléculaire élevée, qui ensuite se décomposent pour former des produits de dégradation plus légers comme des aldéhydes et des cétones. A noter que la réaction d'autoxydation est autocatalytique.

L'addition de dioxygène à un acide gras insaturé peut entraîner le changement de position de l'une des doubles liaisons par rapport à la position d'origine. La liaison double nouvellement formée est normalement dans une configuration *trans* : l'ajout d'oxygène permet la libre rotation autour de la liaison C-C à côté du radical peroxylique parce que la rotation n'est plus limitée par résonance.

L'élimination de l'oxygène après la rotation de la liaison C-C conduit à une isomérisation de la configuration initiale *cis* vers la configuration *trans* des doubles liaisons [Meilunas 1990], [Porter 1986] (Figure II-5).

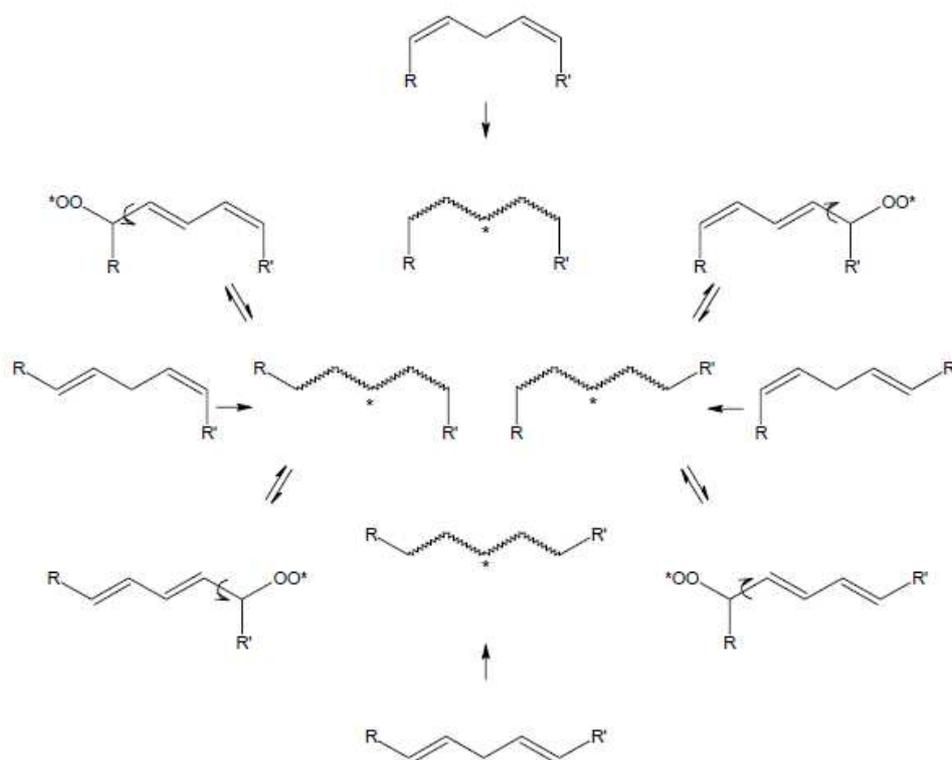


Figure II-5 : Formation des isomères trans, trans et trans,cis conséquence de l'oxydation de l'acide linoléique [Van der Berg 2002]

Les hydroperoxydes formés par addition de dioxygène ne sont pas stables et peuvent former des peroxydes ( $\text{ROO}^\bullet$ ) et des radicaux alcoxy ( $\text{RO}^\bullet$ ) qui peuvent donner lieu à différents types de réactions : polymérisations, terminaisons ou dégradations.

Pendant la polymérisation, une double liaison voisine est attaquée et l'acide gras est lié au radical. Cette réaction consomme les doubles liaisons mais laisse le radical disponible pour continuer la propagation. Par contre, la condensation de deux radicaux conduit à une réaction de terminaison (Équation II-6) [Van der Weerd, 2002].

Fragmentations, réarrangements ou cyclisations peuvent aussi se produire [Porter 1981], en conduisant à des produits de dégradation (Figure II-6), comme de petits alcools et aldéhydes [Grosch, 1987] qui peuvent éventuellement être oxydés en acides carboxyliques volatils. Certains aldéhydes de faible masse moléculaire vont s'évaporer avec leur odeur caractéristique. Les autres de masse moléculaire plus élevée vont rester dans l'huile oxydée.



chimiques simplifiés sont souvent considérés. Par exemple, l'étude de la dégradation des huiles est menée sur des monoacides gras au lieu des triglycérides présents dans les couches picturales des œuvres d'art.

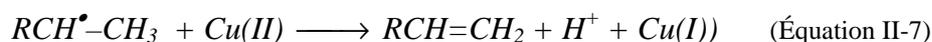
Les études sont habituellement conduites sur une échelle de temps très réduite, par rapport au temps de séchage réel, en utilisant des techniques de vieillissement artificiel [Mallegol 1999], [Lazzari 1999], [Meilunas 1990], [Rasti 1980b], [Luxan 1999].

### **II.3.2 L'effet des pigments au cuivre sur le procédé de séchage**

#### *II.3.2.1 Le rôle du « vert de gris »*

L'effet des pigments sur le procédé de séchage a été souvent négligé, bien qu'ils puissent avoir un rôle fondamental. La littérature, parfois discordante sur le rôle des pigments à base de cuivre, affirme que ceux-ci peuvent avoir des effets différents selon les étapes de la vie d'une peinture. Selon les études, il est reporté que le cuivre accélère la décomposition des peroxydes ou au contraire stabilise l'huile de lin. Le cuivre peut être associé également à des réactions d'oxydoréduction au cours desquelles le Cu(II) est réduit en Cu(I) qui est à son tour réoxydé.

Au début du procédé, le cuivre peut participer à la production de radical à partir du substrat [Van der Berg, 2002] et donc accélérer la réaction de séchage. Ensuite, ces pigments peuvent avoir un rôle catalytique ou au contraire inhibiteur sur l'oxydation de l'huile: ils peuvent influencer l'activation de l'oxygène et la rupture des hydroperoxydes [Osawa, 1988]. Mais ils peuvent aussi participer à des réactions de terminaison, comme reporté par Kochi [Kochi, 1967] (Équation II-7) :



Le cuivre peut, dans ce cas, voir son état d'oxydation changer en entrant en compétition avec le dioxygène pour le radical  $R^{\bullet}$ , et en accomplissant ainsi une fonction d'antioxydant, surtout avec de faibles teneurs d'oxygène. Il est à noter que soit l'initiation du processus de séchage (Equation II-1) soit la terminaison (Equation II-7) provoque une réduction du cuivre (II) en cuivre (I).

En ce qui concerne le « vert de gris », la littérature fait apparaître des résultats parfois contradictoires concernant l'effet sur l'oxydation du film pictural. Selon F. Rasti [Rasti, 1980a], ce pigment a un effet stabilisateur pendant la photo-oxydation, mais

catalyse la dégradation thermique. Pour E. Ioakimoglou [Ioakimoglou 1999], il augmente la rupture des hydroperoxydes et l'incorporation du dioxygène. Cela correspond à une perte de poids pour le film contenant le pigment. Selon cet auteur, les investigations de la fraction transestérifiée par GC-MS ont montré une diminution de l'acide oléique et une augmentation de l'acide azélaïque, caractéristique de l'oxydation.

S. Boyatzis est substantiellement en accord avec E. Ioakimoglou, mais il va plus loin dans l'investigation [Boyatzis, 2001] en affirmant que les acétates et les résinates de cuivre ont un effet catalytique sur le jaunissement du film pictural, surtout à haute température. Pour valider son hypothèse, il propose le schéma de réaction suivant (Figure II-7):

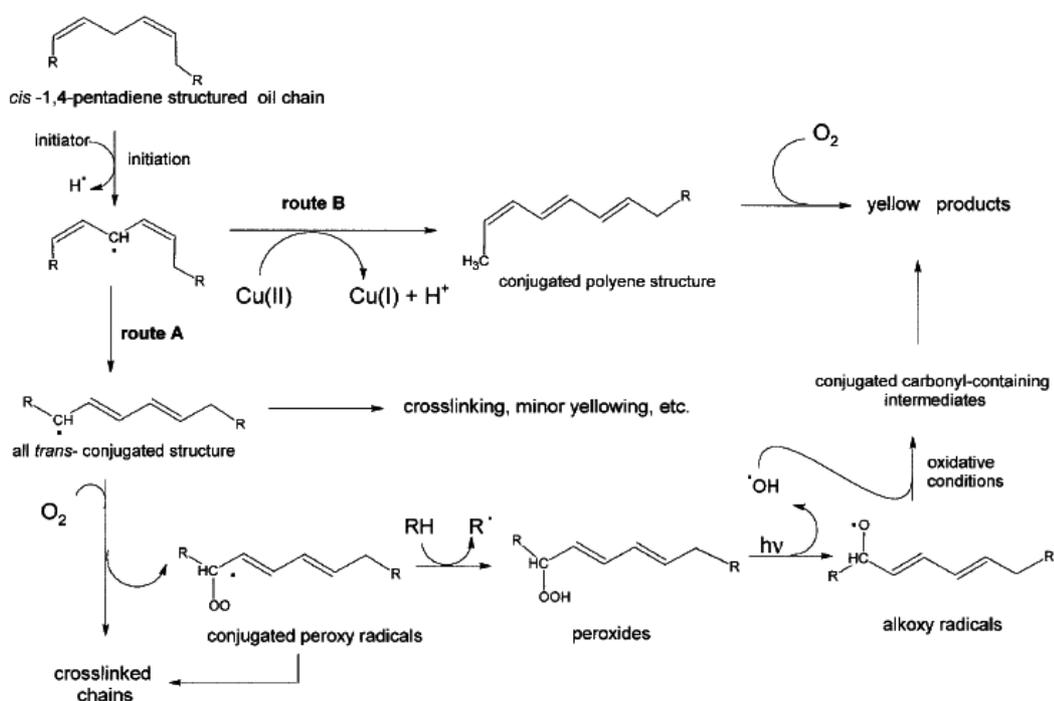


Figure II-7 : Schéma général des réactions de vieillissement d'une huile siccative [Boyatzis 2001]

Selon l'auteur, l'acétate de cuivre catalyse la voie B, par rapport à la voie A conduisant à l'isomérisation cis-trans. Cette voie amène à un produit couplé avec un bas degré de réticulation et augmente la production des carbonyles et groupes hydroxyles, à partir desquels se développent des produits jaunes.

Il faut remarquer aussi que selon cet auteur, les réactions comportent une réduction de Cu(II) en Cu (I).

### **II.3.3 La réduction du cuivre (II)**

Une décoloration liée à un changement d'état d'oxydation a déjà été prouvée pour plusieurs pigments, par exemple le brunissement des jaunes intenses des tournesols de Van Gogh où le jaune de chrome  $\text{PbCrO}_4$  a été réduit en  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [Monico, 2011] ou la dégradation du rouge vermillon  $\text{HgS}$  [Keune, 2005].

En ce qui concerne le « *vert de gris* », l'hypothèse selon laquelle le brunissement serait lié à une photo oxydation de la matière organique, accompagnée d'une réduction du cuivre avait été formulée par H. Kühn [Kühn, 1970]. En effet, la description du procédé de séchage des huiles montre qu'un changement de l'état d'oxydation peut avoir lieu pendant les différents étapes [(Équation II-2) Van der Berg, 2002; (Équation II-7) Kochi, 1967, et Boyatzis, 2001].

Un autre auteur confirme cette théorie [Bainik, 1990]. Ce dernier a étudié la dégradation de la cellulose en présence de « *vert de gris* ». Le procédé, comme pour les huiles, est associé à un brunissement. G. Bainik observe, d'un côté, une diminution de la quantité de cuivre dans les zones dégradées, probablement dû à la perte du pigment, et en outre affirme voir dans les zones altérées un mélange de  $\text{Cu(I)}$  et  $\text{Cu(II)}$ , explicable seulement comme une réduction du pigment d'origine.

La technique utilisée pour distinguer l'état d'oxydation du cuivre n'est malheureusement pas clairement expliquée. Par ailleurs, tous les auteurs ne sont pas en accord avec cette théorie. L. Cartechini [Cartechini, 2008], suite à des analyses des échantillons de peinture ancienne au synchrotron semble exclure cette hypothèse du changement d'état d'oxydation.

C'est pourtant à cause de toutes ces données divergentes dans la littérature, que, dans le cadre de cette thèse, cette hypothèse a été reprise et approfondie.

## **II.4 Modifications des complexes de cuivre**

### **II.4.1 Changement des ligands**

Selon Michelle A. Gunn [Gunn, 2002], les liaisons avec les acétates, les carbonates ou les hydroxydes qui entourent le cuivre dans les pigments peuvent être remplacés par les acides gras composants les huiles siccatives ou les résines, avec la formation de différents complexes. Ces nouveaux carboxylates de cuivre (II) à travers des

réarrangements moléculaires et des réactions secondaires, pourraient être responsables des changements des propriétés chromatiques.

L'auteur montre que les acides gras carboxyliques sont capables d'extraire le cuivre à partir du pigment et que la réaction démarre instantanément quand il s'agit du « *vert de gris* ». Par contre, quand les mêmes réactions sont reproduites avec des carbonates de cuivre (II), complexes plus difficiles à modifier, un changement des ligands n'est pas immédiatement visible. Donc si l'hypothèse selon laquelle le brunissement serait lié à l'extraction par des acides est vraie, ces échanges, dépendants des déplacements d'équilibres et de la cinétique de ces réactions, expliqueront pourquoi on n'observe jamais un brunissement avec des pigments à base de carbonate de cuivre (II) comme la malachite [Gunn 2002].

L'extraction par les acides est normalement un processus plutôt lent, parce que ces derniers sont présents, surtout sous forme de triester du glycérol et leur hydrolyse est nécessaire pour obtenir les acides libres, effectivement capables de former les complexes. La présence du cuivre (II), qui fonctionne comme catalyseur, accélère le procédé. Les réactions d'extraction de cuivre peuvent probablement avoir lieu même en présence d'autres composés capables de le coordonner, comme les cires et les protéines.

Les nouveaux complexes formés, à cause de leur faible polarité, peuvent être extraits par les couches huileuses et/ou résineuses supérieures et peuvent participer à des réactions ultérieures, en présence d'oxygène ou d'autres oxydes présents dans l'air, telles que le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ , le monoxyde de carbone  $\text{CO}$ , le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  ou le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ .

Quoi qu'il en soit les réactions qui peuvent avoir lieu à ce niveau ne sont pas encore bien comprises. Michelle Gunn [Gunn, 2002] a fait une représentation schématique de ces différentes réactions pouvant intervenir dans les peintures (Figure II-8).

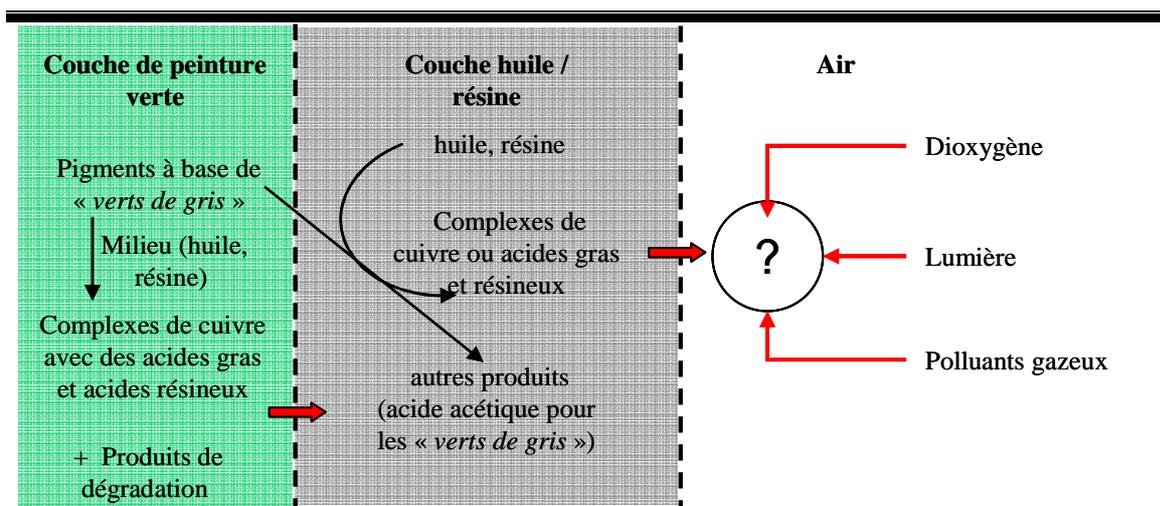


Figure II-8 : Représentation schématique des réactions qui peuvent se produire dans la peinture et sur les couches de vernis [Gunn, 2002].

L. Cartechini [Cartechini 2008], reprend l'étude, mais sans pouvoir tirer de conclusions définitives. Pour cet auteur la réduction du Cu(II) est à exclure. Il mentionne, en outre, une possible influence de la proportion de liant: une concentration majoritaire en liant serait à l'origine d'une plus grande altération.

## II.4.2 Changement de l'hydratation des complexes

### II.4.2.1 Hydratation

Une autre hypothèse pour expliquer la variation de la couleur est un changement de la sphère de coordination du cuivre due à des molécules d'eau ou des hydroxydes libérés dans le milieu réactionnel. Une étude récente sur les smalts à base de cobalt [Robinet, 2011] a montré un processus similaire.

Dans le cas du cobalt, le contre-ion potassium, et non les molécules d'eau, changent la coordination : en présence du potassium le  $\text{Co}^{2+}$  est présent en coordination tétraédrique avec une intense coloration bleue, alors que quand le smalt est dégradé, le contre-ion vient remplacer par l'eau et la coordination devient octaédrique conduisant à un changement de la couleur.

L'idée que le changement de la couleur de cuivre soit dû à l'interaction avec l'eau a des racines très anciennes. Déjà en 1933, W.D. Bancroft [Bancroft, 1933] affirmait que les composés organiques du cuivre étaient marrons, bleus ou verts suivant l'hydratation du complexe « *Evry observation made on this salt [cupric chloride] is perfectly explicable on the supposition that the proper color of chloride of copper is brown, and that it forms*

*hydrates which are green or blue, just as the white sulphate of copper becomes blue when hydrated ».*

Donc l'hydratation des complexes est une autre des hypothèses importantes à prendre en compte pendant cette recherche.

#### *II.4.2.2 L'acidité du milieu*

La présence d'hydroxyles dépend du pH, et celui-ci peut influencer la réactivité du milieu. En effet, G. Bainik [Bainik, 1990], en étudiant la décomposition de la cellulose en présence de « *vert de gris* », affirme que la dégradation est provoquée par un mécanisme radicalaire en environnement acide, suite à l'action de l'acétate de cuivre. Par contre, en milieu basique, on note la production des groupes réducteurs, catalysée par le métal.

De plus, le pH peut influencer la spéciation du cuivre [Dortwegt, 2001]. Pour toutes ces raisons, il est important de tenir compte de l'acidité de la couche picturale. L'influence du pH pourrait aussi expliquer pourquoi l'acétate basique et neutre semble présenter une stabilité différente.

#### *II.4.3 Changement de la structure des complexes*

Lorsqu'il y a la formation d'une liaison entre le carboxylate et le cuivre, le complexe qui en résulte peut posséder différentes structures [Cartechini, 2008], [Nakamoto, 1986], [Hu, 1992,1]. Si le cuivre est lié à un seul oxygène, le complexe est unidentate (Figure II-9-a), s'il est entre deux oxygènes le complexe est bidentate (Figure II-9-b), ou on peut retrouver deux métaux liés à deux oxygènes dans une structure pontée (bimétallique) (Figure II-9-c et d).

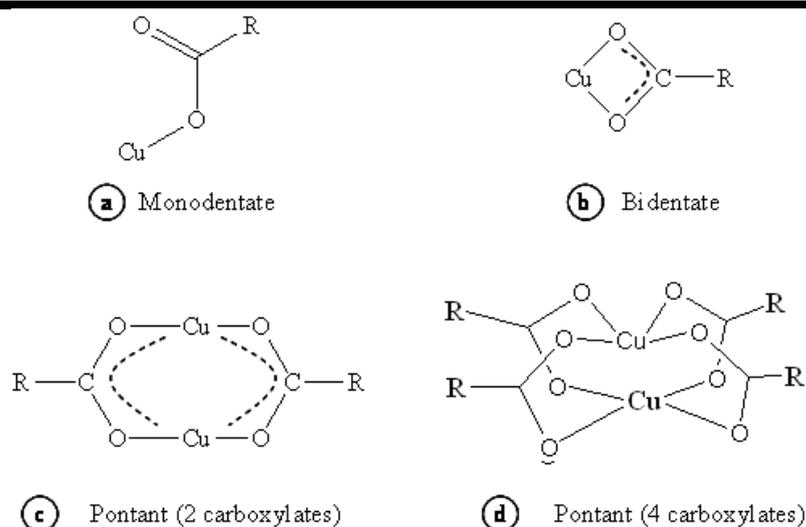


Figure II-9 : Différentes structures des complexes de cuivre

Comprendre sous quelle forme se trouve le pigment avant et après brunissement peut fournir des indications sur les causes du changement chromatique des couches picturales à base de « *vert de gris* ».

#### II.4.4 Autres hypothèses

Une autre hypothèse basée sur un principe uniquement physique, a été proposée dans une thèse récente [Van Loon, 2008]. A. Van Loon affirme que le changement de la couleur est lié à la relation entre l'absorbance de lumière et la présence des huiles siccatives, modifiées par la formation des savons métalliques.

Sa thèse se réfère aux pigments à base de plomb et de zinc, on peut imaginer une analogie pour les complexes de cuivre (II) en présence d'huiles siccatives.

Selon A. Van Loon, dans les premières étapes de la vie d'une peinture, les pigments sont stables et capables de diffracter la lumière. L'intensité de la couleur dépend de la différence d'indice de réfraction entre le pigment et les liants : plus cette différence est élevée plus les pigments sont couvrants et la couleur intense.

Durant le vieillissement, surtout en présence d'humidité, les huiles siccatives peuvent extraire les cations métalliques composant les pigments avec un mécanisme analogue à celui exposé par Gunn [Gunn, 2002]. La formation des savons correspond à une décomposition des pigments qui conduit à une diminution de la différence de l'indice de réfraction entre l'huile et les particules, ce qui a pour conséquence une augmentation de la transparence de la couche picturale.

La lumière peut ainsi pénétrer plus en profondeur avec un effet de brunissement, qui pourra être augmenté en présence du jaunissement de l'huile (qui est un des autres effets catalysé par la présence des pigments de cuivre [Boyatzis, 2001]). L'effet remarqué par A. Van Loon est particulièrement intense quand la couche picturale est plus subtile et quand la peinture est effectuée sur une base de bois de printemps, plus poreuse et capable d'absorber l'humidité. Cet aspect est à considérer pour expliquer pourquoi dans un même tableau existent des zones qui ont subi des modifications chromatiques et d'autres non.

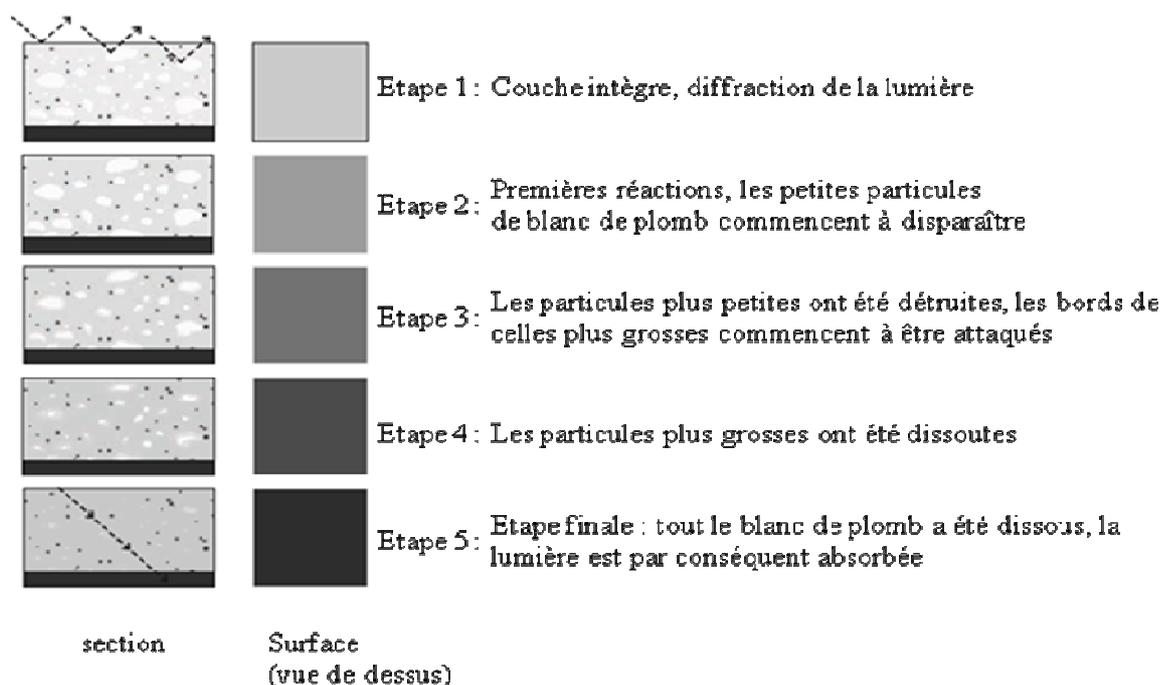


Figure II-10 Schéma montrant la dissolution graduelle et la saponification du blanc de plomb sur les couches extérieures expliquant le changement de l'index de réfraction et le brunissement [Van Loon, 2008]:

### II.4.5 Conclusion

Pour expliquer le brunissement, il est donc possible d'imaginer un ensemble de processus qui peuvent être concomitants.

Le but de cette thèse est de faire le point sur les hypothèses formulées jusqu'à maintenant pour comprendre lesquelles sont vraisemblables et lesquelles sont à exclure. Il s'agit aussi de donner une explication moléculaire du phénomène du brunissement afin d'identifier la meilleure façon d'intervention.

## II.5 Stratégie et méthodologie de travail

L'approche classique pour étudier les matériaux constituant les peintures est de travailler in situ (technique non destructive, sans prélèvement) ou d'échantillonner des micro-écailles de peintures pour les préparer sous forme de coupes stratigraphiques et les analyser en laboratoire.

Ni l'étude des coupes stratigraphiques, ni celle menée avec des techniques non destructives ont permis jusqu'à maintenant de comprendre complètement le mécanisme du brunissement des pigments organométalliques à base de cuivre. Prendre en compte tous les paramètres du système s'avère énormément compliqué.

C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse on a utilisé une procédure « inverse ». On part de systèmes modèles présentant des degrés de complexité croissante afin de se rapprocher progressivement des échantillons dérivants des œuvres et on tente de comprendre les mécanismes moléculaires du changement chromatique.

Les systèmes au degré le plus élevé de simplification sont les carboxylates de cuivre (II) qui, comme suggéré par Michelle Gunn [Gunn, 2002] (voir 2.4.1) peuvent se former par réaction du « *vert de gris* » avec les principaux composants des huiles siccatives et des résines. Ces composés ont été synthétisés et analysés chacun de façon indépendante, avant de passer à des mélanges pigment-liant plus complexes. Ces mélanges, de composition connue, ont été étalés sur lame de verre pour ne pas tenir compte des interactions avec le support. Les carboxylates de cuivre (II) et les mélanges pigment-liants ont subi un vieillissement accéléré en étuve sous vide et à la lumière en enceinte climatique et à une température contrôlée ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ , pour le vieillissement sous vide et  $T = 35^{\circ}\text{C}$  pour le vieillissement à la lumière).

Des échantillons sur toile vieillis de façon naturelle pendant 15 ans ont été la jonction avec les sections stratigraphiques prélevées sur des tableaux du Moyen Age et de la Renaissance, conservés au C2RMF.

Les échantillons vieillis de façon naturelle nous ont été fournis par une restauratrice de Florence, Muriel Vervat, et on fait l'objet de la thèse d'une restauratrice actuellement à l'Opificio delle Pietre Dure [Bettini, 1998]. Les matériaux utilisés pour préparer ces modèles sont connus, mais malheureusement, pour ces éprouvettes, il existe peu d'information concernant les proportions entre pigment et liants.

Cette thèse prévoit donc l'étude de 4 types d'échantillons :

1. Les carboxylates de cuivre (II)
2. Les mélanges pigment-liant à composition et proportions connues
3. Les modèles de peinture : mélanges pigment-liant à composition connue mais en proportions inconnues, vieillis de façon naturelle pendant 15 ans
4. Les coupes stratigraphiques issues des tableaux

La figure suivante (Figure II-11) résume la stratégie adoptée durant cette thèse.

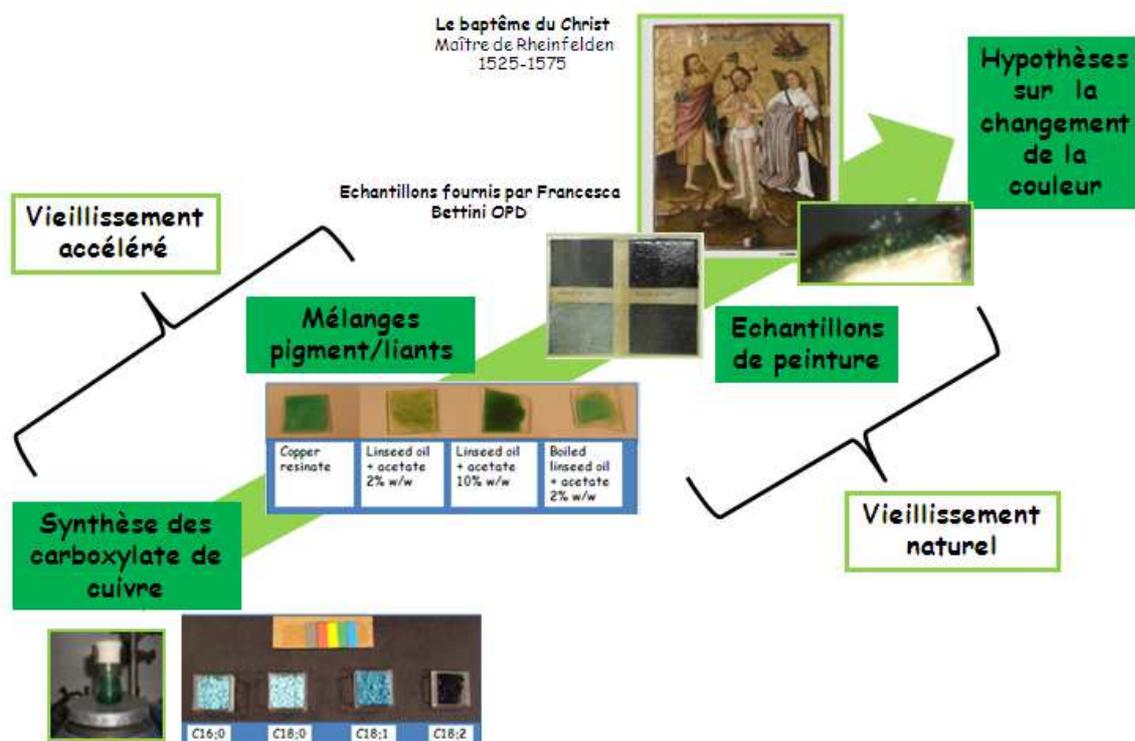


Figure II-11 : Schéma représentant la méthodologie de travail appliquée