

## Les pigments et les colorants : on en parle ?

L'histoire de l'acquisition des pigments utiles pour les arts oscilla longtemps entre l'exploitation de ressources naturelles et la synthèse de substances nouvelles permise par l'évolution des connaissances et des technologies, ainsi que par l'accès à de nouvelles matières premières, par exemple la cochenille découverte dans le Nouveau Monde au début du XVI<sup>e</sup> siècle qui permit d'obtenir l'acide carminique nécessaire à la synthèse de pigments laqués de couleur rouge et à la teinture des textiles. Les nouvelles couleurs n'apparaissaient que très progressivement. Après cette phase d'évolution très lente des pratiques artistiques, la chimie a inventé, à partir du début du XVIII<sup>e</sup> siècle, un si grand nombre de pigments que les artistes ont commencé à entrevoir des difficultés techniques inattendues lors de leur mise en œuvre. Ils ont dû se résoudre à constater de leur vivant l'existence d'évolutions chromatiques de leurs peintures sur le plus ou moins long terme.

Un pigment employé pour la peinture se doit en effet d'être doté de multiples qualités : une belle couleur, une grande stabilité et un prix relativement raisonnable. Louis Jacques Thénard expliquait ainsi en 1803 que « *quoique les couleurs aient déjà été l'objet d'un grand nombre de recherches, à peine en connaissons nous qui possèdent le degré de perfection qu'exige la peinture.* » Et il constatait avec regret que de nombreux pigments sont « *peu solides, ne pouvant résister aux agents destructeurs qui se trouvent dans l'atmosphère* » [1]. Avec ce jeune savant et les nouveaux concepts de la chimie moderne, la science commençait alors à comprendre, en partant d'analyses de matériaux connus et en imaginant des procédés de synthèse, comment concevoir de nouveaux composés et étudier leurs propriétés.

Illustrons ces propos avec le cas des pigments bleus dans la peinture occidentale. Depuis la fin de l'époque médiévale, le plus beau d'entre eux, nommé bleu outremer, était obtenu à partir de lapis-lazuli, principalement constitué de lazurite, un minéral si coûteux qu'un artiste ne pouvait que difficilement s'en procurer en quantité. De l'azurite naturelle (carbonate de cuivre hydraté), de moins belle couleur, était également employée par les peintres, parfois juste en sous-couche pour diminuer la quantité d'outremer à appliquer. Différents documents indiquent qu'entre le XV<sup>e</sup> et le XVIII<sup>e</sup> siècle, le prix de l'outremer était proche de celui de l'or, à poids égaux. On imagine dès lors les difficultés que présentait l'emploi d'une telle couleur pour peindre les larges surfaces de vêtements bleus ou du ciel. Recouvrir le tableau d'une couche d'or leur aurait presque coûté moins cher car des feuilles très fines pouvaient être appliquées facilement. Giotto disposait par exemple de feuilles de ce métal précieux aussi fines que 1,5 micromètre pour la réalisation des auréoles autour des têtes des saints dans les peintures murales de la Chapelle des Scrovegni à Padoue. Un autre pigment, le smalt, un verre potassique contenant du cobalt, devint également prisé à partir du XVI<sup>e</sup> siècle malgré sa tendance à se décolorer et à prendre une teinte brunâtre dans l'huile. L'indigo et le pastel, extraits

### Pigment ou colorant ?

Un *pigment* est un matériau insoluble dans le milieu dans lequel on le disperse, par opposition au *colorant*, soluble dans le milieu dans lequel il est dispersé.

de plantes et principalement employés pour teinter les textiles, convenaient moins bien à la peinture à l'huile car leur couleur pouvait virer au gris.

C'est dans ce contexte qu'il faut imaginer l'importance extraordinaire de l'apparition de nouveaux pigments bleus à partir du début du XVIII<sup>e</sup> siècle. En 1704 ou 1705, apparut ainsi à Berlin le bleu de Prusse, découvert accidentellement par le fabricant de couleurs Heinrich Diesbach. L'histoire raconte que cette découverte est le fruit d'une erreur de matières premières. Diesbach travaillait alors dans le laboratoire berlinois de Johann Konrad Dippel pour préparer un pigment laqué rouge appelé *laque florentine*. Un jour, ne disposant plus de potasse, il aurait demandé à Dippel s'il lui en restait et celui-ci lui aurait fourni une solution qui avait déjà été employée pour purifier une préparation médicinale qui portait son nom, *l'huile de Dippel*, obtenue par distillation de cornes de cerf, d'os ou d'autres matières animales. Un premier précipité verdâtre se forma, puis, après diverses manipulations, un pigment bleu exceptionnel apparut. Assez rapidement, Dippel mit en place une procédure de synthèse directe, rapide et efficace, à partir de sang de bœuf, qui lui permit de produire une variété de pigments bleu clair ou sombre. Puis il fit connaître aux artistes son invention et le fait que son pigment pouvait être employé associé à de l'huile. Ceux-ci l'adoptèrent immédiatement.

Cette invention marqua la capacité de la chimie à innover dans la synthèse de produits de grande qualité et moins coûteux. Cette démarche était nouvelle mais la résistance médiocre du bleu de Prusse dans la peinture à l'huile se fit assez rapidement remarquer et son usage pour l'art devint critiqué. En 1830, Jean François Léonor Mérimée décrivait ainsi le bleu de Prusse : « *Cette couleur serait une des plus précieuses si elle avait de la solidité : elle a beaucoup d'intensité, elle se peint facilement, elle sèche promptement ; mais elle perd son éclat, devient verdâtre, et grise lorsqu'elle est exposée à une lumière vive* » [2]. Ce problème de conservation provoqua la recherche d'autres types de pigments synthétiques.

Dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle, une véritable démarche scientifique a été conduite pour élargir la gamme des pigments disponibles. La société civile réclamait le développement de méthodes de synthèse chimique pour faire face aux demandes de plus en plus importantes de couleurs et d'autres produits tirés des substances naturelles. Certains ministres, l'Académie des sciences et la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, fondée en 1801, organisèrent des concours pour développer l'innovation technologique généralement et les

arts en particulier. Des prix bien dotés poussèrent les chimistes de tous horizons à tenter de trouver de nouvelles solutions techniques. Dans ce cadre et sur une sollicitation du chimiste Jean-Antoine Chaptal, alors ministre de l'Intérieur, un nouveau pigment bleu fut découvert par Thénard en 1804. Son invention fut inspirée par les matières et pratiques employées par la manufacture de Sèvres pour obtenir la couleur saturée des porcelaines imitant le lapis-lazuli. Ce ne fut donc pas par hasard, mais par un raisonnement visant à adapter la recette des céramistes, qu'il élaborait un oxyde mixte d'aluminium et de cobalt qui prit le nom de *bleu Thénard* puis *bleu de cobalt*. Le succès de ce nouveau pigment fut considérable chez les peintres. Vincent Van Gogh utilisa souvent cette couleur qu'il décrivait à son frère Théo comme « *une matière divine [...] il n'y a rien de plus beau pour installer une atmosphère* » [3].

Malheureusement, le bleu de cobalt restait relativement coûteux à produire. Élaborer artificiellement un outremer synthétique apparut alors comme une nouvelle voie envisageable. La Société d'encouragement pour l'industrie nationale décida, en 1824, d'offrir une récompense de 6 000 francs à qui découvrirait un moyen permettant de fabriquer la couleur artificiellement et à un coût raisonnable : « *La société regardera comme économique le procédé qui permettrait de livrer de suite au commerce le kilogramme de cette couleur à 300 francs au plus, persuadée que les perfectionnements ultérieurs de fabrication en abaisseront considérablement le prix* », indiquait le document de présentation du concours. Quelques pistes de synthèse étaient alors ouvertes : dès 1806, Nicolas Clément et Charles Desormes avaient montré que les silicates d'alumine entraient dans la composition du lapis-lazuli naturel, tout comme la soude, le carbonate de calcium et le soufre. Partant de ces caractéristiques chimiques, différents industriels tentèrent donc de synthétiser ce composé à partir d'argile. Même si un chimiste allemand, Christian Gottlob Gmelin, avait obtenu des résultats déjà concluants, c'est Jean-Baptiste Guimet qui fut considéré en 1826 comme son découvreur et qui reçut la récompense et bien d'autres prix, notamment aux Expositions universelles de 1855 à Paris et de 1862 à Londres. La formule du « bleu Guimet » était relativement simple, encore fallait-il la trouver en chauffant à plusieurs centaines de degrés de l'argile, de la soude caustique pour l'apport en sodium, du soufre et du charbon de bois. Utilisé en blanchisserie et comme agent azurant de la pâte à papier, ce bleu outremer synthétique assura la fortune de l'industriel qui installa son usine en 1834 à Fleurieu-sur-Saône, dans la banlieue de Lyon, puis créa, avec l'entrepreneur Henry Merle, la Compagnie des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue, qui deviendra par la suite et après diverses fusions Pechiney.

D'autres succès industriels liés aux pigments et colorants marqueront le XIX<sup>e</sup> siècle, en particulier ceux issus de la synthèse de composés dérivés des goudrons de houille qui ont, d'un seul coup, supplanté les couleurs naturelles et révolutionné l'art de la teinture en offrant un arc-en-ciel de nouvelles couleurs. Ils ont conduit à la création d'une industrie des matières colorantes artificielles qui s'est alors développée en majeure partie en Allemagne et qui est à l'origine de nombreux grands groupes de la chimie d'aujourd'hui. Alexandre Wurtz soulignait dès 1876 au sujet du goudron de houille que « *l'exploitation de ce produit, qui était autrefois un embarras et une cause de perte, est devenu l'objet d'une industrie puissante et source de bénéfices importants* » [4].

Cette incursion dans l'histoire montre la constance des réflexions qui concernent les pigments employés pour la peinture et la teinture. La beauté d'une couleur et sa stabilité apparaissent comme deux propriétés souvent difficiles à atteindre. Les colorants et les pigments sont cependant employés aujourd'hui dans des domaines bien plus nombreux que ceux de l'art et de l'industrie textile : de nouvelles caractéristiques sont recherchées. À titre d'exemple, des colorants sont utilisés dans des cellules solaires pour fournir de l'énergie et comme photocatalyseurs dans des réactions organiques, combinant deux démarches importantes de la chimie verte pour la transformation de la matière : la catalyse et les réactions photochimiques. D'autres travaux de recherche débouchent sur des pigments employés dans de nombreux domaines, allant de l'industrie des polymères à celles de l'agroalimentaire et des cosmétiques. Certains sont dits *innovants* par les effets optiques nouveaux qu'ils permettent de créer ou par leur durabilité. D'autres sont *intelligents* parce qu'ils réagissent à des modifications de leur environnement, à des stimulations qui peuvent être thermique, lumineuse, mécanique, magnétique, chimique...

Ces recherches sur les pigments ne se limitent pas à leurs synthèses. Pour pouvoir innover dans ce domaine, il est indispensable de bien comprendre leurs structures, leurs couleurs ou leurs dégradations au cours du temps. Une combinaison astucieuse de différentes techniques de caractérisation rend possible ces études : la photodégradation de certains colorants et/ou pigments peut être suivie par résonance paramagnétique électronique (RPE) lorsqu'elle est liée à la présence de radicaux et accélérée en présence d'oxygène. Déterminer la durée de demi-vie d'un colorant, sonder sa mobilité et visionner ses interactions avec le minéral dans le cas de pigments hybrides est rendu possible par la fluorescence résolue dans le temps. Qu'en est-il de tous ces colorants et pigments produits qui, dans certains cas, ne sont pas inoffensifs pour l'environnement ? Une approche originale consiste à les adsorber sur des argiles et à se servir des molécules polluantes transformées en pigments pour la peinture, en ayant cette fois bien vérifié leur stabilité et leur innocuité pour la santé humaine.

Ce dossier rassemble quelques aspects nouveaux de ces recherches. Il montre aussi que la mise en œuvre de méthodes d'analyse chimique et la définition de modèles théoriques permettent de mieux appréhender l'origine de la stabilité – ou de la dégradation – des pigments, aident à la conservation d'œuvres patrimoniales comme des photographies ou conduisent à fabriquer les couleurs de demain.

Regarder le passé pour se tourner vers le futur avec le recul et l'expérience accumulés par l'histoire conduit à une nouvelle démarche scientifique que nous appelons *l'archéomimétisme*, à l'instar des approches qui considèrent le vivant pour fabriquer des matériaux biomimétiques. L'approche archéomimétique consiste, dans un premier temps, à étudier des pigments anciens pour dévoiler leurs procédés de fabrication puis, dans un second temps, à utiliser ces méthodes, en les adaptant avec les connaissances modernes, pour créer de nouveaux pigments aux propriétés améliorées. Par exemple, si l'on considère que les Mayas savaient dès le VIII<sup>e</sup> siècle préparer des pigments hybrides organiques-inorganiques qui sont stables et résistants à la lumière et aux solvants grâce au

confinement de l'indigo dans les canaux d'un phyllosilicate fibreux (palygorskite), on peut envisager de développer de nouvelles méthodes de synthèse qui consistent à enrober la surface d'un mélange argile-molécule colorante par des organosilanes : cette pratique, qui ne modifie pas la couleur finale du produit, aboutit à pouvoir fonctionnaliser le composé (hydrophobisation par exemple) tout en garantissant sa photostabilité chimique et thermique. La compréhension au niveau moléculaire de l'origine de cette stabilité a permis récemment d'envisager la généralisation de ce procédé à toutes les couleurs issues de colorants organiques, naturels ou synthétiques [5].

Nous remercions très chaleureusement les auteurs des articles de ce dossier ainsi que la Rédaction et le Comité de rédaction de L'Actualité Chimique pour leurs nombreux conseils et leur aide.

[1] Thénard L.J., Considérations générales sur les couleurs, suivies d'un procédé pour préparer une couleur aussi belle que l'outremer, *Journal des mines*, **1803-4**, 86, p. 128-136.

[2] Mérimée J.F.L., *De la peinture à l'huile, ou Des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, Mme Huzard Libraire, Paris, **1830**.

[3] Van Gogh V., *Lettre à Théo*, 28 décembre **1885**.

[4] Wurtz A., *Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles*, G. Masson éditeur, Paris, **1876**.

[5] Zhuang G., Jaber M., Rodrigues F., Rigaud B., Walter P., Zhang Z., A new durable pigment with hydrophobic surface based on natural nanotubes and indigo: interactions and stability, *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, DOI: 10.1016/j.jcis.2019.04.072

**Maguy JABER et Philippe WALTER,**

Professeurs à Sorbonne Université, CNRS, UMR 8220, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), Paris.

\* maguy.jaber@upmc.fr ; philippe.walter@upmc.fr



Détail du tableau *Paysage avec les funérailles de Phocion* de Nicolas Poussin, 1648, National Museum Cardiff.