

# Chimie, couleurs et sociétés

**Maurice Chastrette\*** professeur honoraire à l'Université Lyon I

**Summary :** *Chemistry, colour and cultures*

*The development of scientific and technological knowledge on colour is described using a few examples (indigo, alizarin, mauvein, etc.). The impact of this knowledge on both perception and use of colours in a given society is discussed. Recent uses of dyes in reprography and medicine are briefly described.*

**Mots clés :** *Couleur, colorants, pigments, histoire, culture.*

**Key-words :** *Colour, dyes, pigments, history, cultures.*

Dans les sociétés anciennes ou modernes, la couleur imprègne plus ou moins fortement la vie quotidienne des individus, et son statut est en relation avec les connaissances scientifiques et technologiques de l'époque. La chimie a joué, aux différentes périodes de l'histoire, un rôle considérable dans le développement des matières colorantes qui influe à son tour sur l'économie, la vie quotidienne et l'art.

## Quelques aspects de la perception des couleurs

La couleur résulte d'une interaction entre la lumière provenant d'un objet et plusieurs ensembles de molécules situés dans la rétine, suivie d'un important traitement par le cerveau des signaux émis par ces molécules réceptrices. Les caractéristiques physico-chimiques des récepteurs expliquent l'étendue du spectre visible et les différences entre espèces et entre individus. Parmi les mammifères, dont la plupart n'ont que deux types de récepteurs, l'espèce humaine, qui en possède trois, semble privilégiée et certains auteurs invoquent l'avantage ainsi procuré dans la détection des fruits dont se nourrissaient nos ancêtres [1].

Cependant, comme pour d'autres systèmes sensoriels, les perceptions des individus sont largement déterminées

par des caractéristiques culturelles, en particulier le langage (le nombre de mots pour décrire les couleurs varie énormément selon les cultures). On peut attribuer une partie de ces différences aux idées dominantes sur la couleur, qui sont liées à la nature et à la variété des matières colorantes connues dans une société donnée. Ainsi, la notion de lumière décomposable n'a été introduite qu'en 1666 par Newton, à la suite de qui nous distinguons, assez arbitrairement, sept couleurs dans le spectre.

## La production des couleurs

On a répertorié [2] jusqu'à quinze moyens différents de produire des couleurs, mais seuls les pigments et les colorants, qui jouent le rôle de loin le plus important, seront mentionnés ici.

## Les pigments

Les pigments, matières solides et insolubles, sont connus et utilisés par les humains depuis des milliers d'années. Si, dans les débuts, les pigments naturels comme les ocres ont été privilégiés, les humains ont assez vite appris à les transformer par chauffage, utilisant ainsi l'une des premières techniques de la chimie. Avec la civilisation égyptienne, l'ampleur des connaissances techniques disponibles était déjà très importante. Cependant, il est intéressant de comparer le petit nombre de pigments utilisés pendant 3 millénaires [3] (environ une trentaine dont

quelques uns obtenus par synthèse, comme le bleu égyptien) au nombre de pigments commerciaux actuels qui doit être, selon une estimation approximative [4, 5], d'un millier environ.

De nos jours, les pigments sont tellement omniprésents, dans les peintures, les écrans de télévision, les automobiles et bien d'autres objets, qu'ils passent souvent inaperçus. Toutes ces applications supposent une industrie chimique complexe et performante, qui produit environ cinq millions de tonnes de pigments par an. L'oxyde de titane en représente à lui seul les deux tiers tandis que les oxydes de fer et le noir de carbone en représentent un quart.

Le développement historique assez irrégulier qui a conduit à la richesse d'aujourd'hui, peut être illustré par quelques exemples. Le bleu de Prusse, obtenu par hasard en 1704, continue d'être utilisé de nos jours. Le bleu outremer naturel, excellent pigment importé de l'Afghanistan, a toujours été d'un prix très élevé. C'est pourquoi la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale a ouvert en 1824 un concours pour la fabrication d'un bleu outremer de synthèse, remporté en 1828 par Guimet, dont le procédé a permis de fournir du bleu outremer à un prix environ dix fois inférieur à celui de l'outremer naturel. L'oxyde de titane, si courant dans notre environnement, n'est apparu sur le marché que beaucoup plus tard, en 1919.

À côté de la synthèse proprement dite des pigments, une contribution importante de la chimie concerne ce qu'on appelle aujourd'hui la formula-

\* Laboratoire de neurosciences et systèmes sensoriels, Université Lyon I, CNRS ESA 5020, 43, bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne. Tél. : 04.72.44.85.84. E-mail : chastret@copsgg.univ-lyon1.fr

tion, c'est-à-dire la mise en œuvre des matériaux. On peut noter que la mise au point assez laborieuse de la peinture en tubes vers 1840 a permis de supprimer le broyage à la main des pigments, parfois toxiques, pratiqué dans les ateliers des peintres, et ouvert la voie à l'impressionnisme.

## Les colorants

Comme les pigments, les colorants sont utilisés par l'humanité depuis la préhistoire, et leur rôle dans notre vie quotidienne est très important. La synthèse par W.H. Perkin, en 1856, du premier colorant synthétique, la mauvéine (figure 1), et l'énorme succès commercial de cette substance ont déclenché le développement de la chimie industrielle et à travers lui des bouleversements sociaux considérables. De nos jours, une industrie des colorants très concentrée offre aux utilisateurs plus de 10 000 colorants synthétiques. Ce chiffre est à comparer avec celui des colorants naturels, issus de quelques centaines de plantes, d'une douzaine de mollusques et d'une dizaine d'insectes [6].

L'histoire des colorants illustre de manière saisissante l'interaction entre les techniques et les connaissances chimiques et le développement de certaines sociétés. Alors que les premiers colorants avaient été préparés en Angleterre et en France (avec la fuchsine de Verguin), l'Allemagne a réussi très rapidement à prendre la tête dans une compétition déjà très dure et à asseoir la puissance jamais démentie de sociétés basées au départ sur les colorants, telles que Hoechst ou BASF.

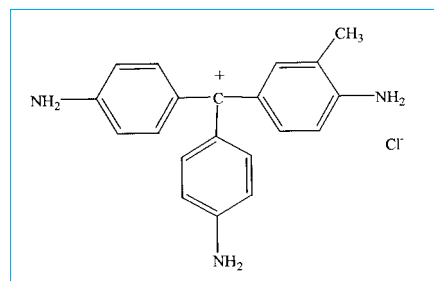


Figure 1 - Mauvéine de Perkin.

## Colorants d'origine animale

Le plus célèbre est certainement la pourpre de Tyr (figure 2), obtenue à partir de coquillages marins, qui donne

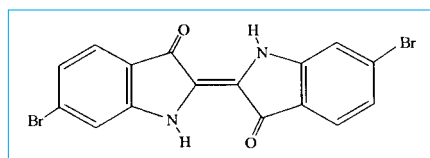


Figure 2 - Pourpre de Tyr.

des teintes très belles et très solides. Les Phéniciens ont conservé le secret et le monopole de sa fabrication pendant des siècles. Le processus de préparation comportait de longs temps de chauffage accompagnés parfois d'une intense pollution olfactive. La pourpre, extraordinairement coûteuse, était réservée au culte des dieux et aux vêtements des empereurs. La chute de l'empire Byzantin en 1453 a mis fin à cette industrie.

Une autre série de colorants est constituée par les colorants rouges tels que le kermès et la cochenille. Le kermès, obtenu à partir d'insectes parasites du chêne, a connu sa plus grande faveur durant le Moyen Age et bénéficié du déclin de la pourpre. Il permettait d'obtenir les teintes vermeil (du latin *vermiculus*, petit vers) et écarlate. Les pièces d'écarlate (laine teinte avec le kermès) n'étaient accessibles qu'aux personnages très riches. En 1464, le pape Paul I décida que les robes des cardinaux seraient teintées au kermès [7], ce qui relativise l'expression de « pourpre cardinalice ».

Cependant, le triomphe du kermès sera de courte durée car la découverte de l'Amérique entraîne l'apparition sur le marché de la cochenille, qui va faire la fortune des Vénitiens, des Espagnols et des Hollandais. Elle sera à son tour chassée par les colorants synthétiques et le marché disparaîtra pratiquement à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle.

## Colorants d'origine végétale

Parmi les nombreux colorants de ce type, les plus célèbres sont l'indigo, le pastel et la garance, tous connus depuis très longtemps.

### Le pastel et l'indigo

Les plantes appelées pastel et indigo fournissent la même matière colorante, l'indigo, mais avec des rendements différents. Dans l'un des procédés classiques, les feuilles de la plante subissent une macération pendant laquelle

des réactions enzymatiques libèrent un précurseur de l'indigo qui s'oxyde à l'air en indigo insoluble qu'on peut isoler.

L'indigo a le désavantage d'être insoluble dans l'eau mais, bien avant l'avènement de la chimie moderne, plusieurs procédés astucieux avaient été inventés pour tourner cette difficulté. La teinture par l'indigo nécessite un traitement dans un bain alcalin et réducteur qui conduit à un dérivé soluble (qu'on appelle leucodérivé) capable de se fixer sur les fibres du tissu (figure 3). Lorsque le tissu est sorti du bain, l'oxydation par l'air transforme ce dérivé en indigo. La teinte obtenue dépend de la plante utilisée et du procédé choisi.

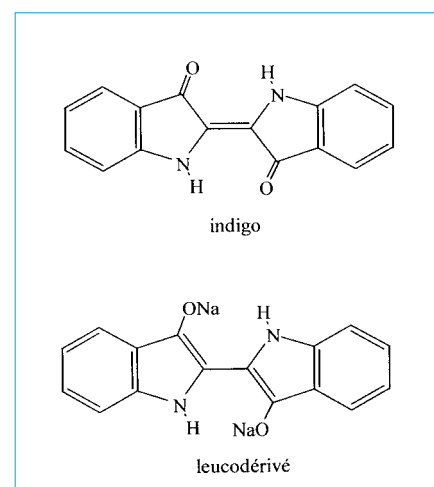


Figure 3 - Structure de l'indigo et de son leuco-dérivé.

Les anciens devaient utiliser des agents naturels (sucres, chaux, urine) et des procédés (voir encadré) qui se distinguaient par une odeur repoussante et valaient aux teinturiers une certaine impopularité. La reine Elisabeth fit interdire en 1587 la préparation du pastel à moins de cinq miles de Londres et des grandes villes, à cause de la puanteur dégagée.

La plante *Isatis tinctoria* L., connue dans le nord de la France sous le nom de guède ou vouède et dans le midi sous le nom de pastel, était utilisée au Moyen Age pour teindre en bleu les draps. Dans une des étapes de la fabrication, les feuilles étaient broyées et formées en une pâte (pasta, d'où pastel) qui était ensuite pressée à la main en boules de 15 cm de diamètre qu'on appelait cocaignes ou cocagnes. Le nom de pays de cocagne est resté dans

### La puanteur des ateliers des teinturiers

Avant l'introduction de réducteurs chimiques, au cours du siècle dernier, la teinture à l'indigo nécessitait une cuve de fermentation pour le passage au leucodérivé. Une publication récente [9] montre que la réduction durant la période médiévale était effectuée par une bactérie anaérobie de la famille des *Clostridium*. En reprenant des recettes médiévales, les auteurs ont montré que la solubilisation par réduction s'effectuait avec dégagement de gaz et acidification du milieu. Parmi les gaz dégagés, la chromatographie en phase gazeuse a permis d'identifier le sulfure de méthyle (45 %), le disulfure de méthyle (24 %) et le méthane thiol (18 %) dont la présence justifie pleinement la mauvaise réputation déjà signalée des ateliers de teinture. Les contraintes de la fermentation étaient bien prises en compte par les teinturiers anciens qui ajoutaient de la cendre pour maintenir le pH autour de 9, de la mélasse pour nourrir les bactéries et maintenaient une température voisine de 50 °C, convenable pour une bactérie thermophile. D'autres auteurs [10] remarquent que la réduction d'un kg d'indigo demande près de 700 g de dithionite de sodium dont les produits d'oxydation posent des problèmes d'environnement et proposent de revenir à l'utilisation des méthodes anciennes.

la langue française pour désigner un pays riche, en même temps qu'il indique la source de la richesse.

L'importation sur le marché européen, à partir du XVI<sup>e</sup> siècle, de l'indigo obtenu à partir de l'indigotier (*Indigofera tinctoria*) et provenant de l'Inde puis de l'Amérique va bouleverser l'économie de ces régions qui vont réagir, selon les règles du protectionnisme, en déclarant l'indigo dangereux et en interdisant son importation. Un arrêt rendu par Henri IV en 1609 interdisait son utilisation sous peine de mort.

Ceci n'empêcha pas la culture de l'indigotier de prospérer jusqu'à atteindre probablement plus de deux millions d'hectares cultivés dans le monde. Au Bengale éclata en 1860 la Révolte de l'Indigo, due à ce que la culture intensive de l'indigotier avait concurrencé la culture du riz et provoqué une disette.

Un des problèmes de l'indigo naturel est que sa composition dépend de son pays d'origine et de la récolte, ce qui imposait aux teinturiers de faire face à cette variabilité. La société BASF avait acquis la technique de raffinage industriel permettant d'obtenir un produit relativement pur et constant et disposait d'un bon réseau commercial, lorsqu'elle mit sur le marché le premier indigo de synthèse, en juillet 1897.

La synthèse industrielle de l'indigo est le résultat d'un énorme effort de recherche fondamentale (où Adolf von Baeyer, prix Nobel de chimie en 1905, s'est particulièrement illustré, avec trois

synthèses de l'indigo entre 1878 et 1882 et l'établissement d'une structure correcte en 1883) et de recherche industrielle. La jeune société BASF avait consacré à l'indigo 18 millions de marks-or, soit plus que le capital de la société à cette époque.

L'Allemagne, qui importait environ 1 400 tonnes d'indigo en 1897, exportait en 1904 près de 9 000 tonnes d'indigo de synthèse. Actuellement, le marché des blue jeans consomme 99 % de la production annuelle, qui est d'environ 14 000 tonnes d'indigo.

La fortune de l'indigo, qu'on rencontre dans de nombreuses civilisations, est surprenante à plus d'un titre. Rappelons par exemple la splendeur du bleu Maya (composé [8] de particules d'indigo, de métal et d'oxydes métalliques, encapsulées dans les pores d'une espèce d'argile) qu'on trouve dans les poteries anciennes et qui a résisté particulièrement bien au temps.

### La garance

La plante (*Rubia tinctorum*), sans doute originaire de l'Asie, était connue des Égyptiens, des Grecs et des Romains, et utilisée pour ses propriétés tinctoriales et médicinales. La garance prospéra sous les Carolingiens et pendant tout le Moyen Âge, en Normandie et dans le Sud de la France. Sa culture fut ensuite abandonnée en France mais subsistait en Flandre et en Allemagne. Elle fut réintroduite au XVIII<sup>e</sup> siècle en Alsace et en Avignon.

On utilisait les racines, soit entières sous le nom d'alizari, soit en poudre sous le nom de garance, pour obtenir une teinte rouge très belle qui se fixe sur le coton et la laine en présence d'alumine. La production de la garance en France, où elle fut utilisée jusqu'en 1915 pour teindre des pantalons d'uniformes militaires, était considérable à la fin du siècle dernier (30 000 tonnes dans le Vaucluse et 2 000 en Alsace) alors qu'elle n'était que de 16 000 tonnes dans l'ensemble des autres pays d'Europe [11]. Ces cultures ont été ruinées par l'alizarine de synthèse dont le pouvoir tinctorial est beaucoup plus fort.

La garance renferme plusieurs matières tinctoriales dont la plus importante est l'alizarine, isolée en 1826 par Robiquet. Ce n'est qu'en 1866 que sa structure (figure 4) a pu être établie par Graebe et Liebermann, assistants de von Baeyer. Leurs travaux les ont conduit en 1869 à une première synthèse, peu satisfaisante, par oxydation de l'anthracène.

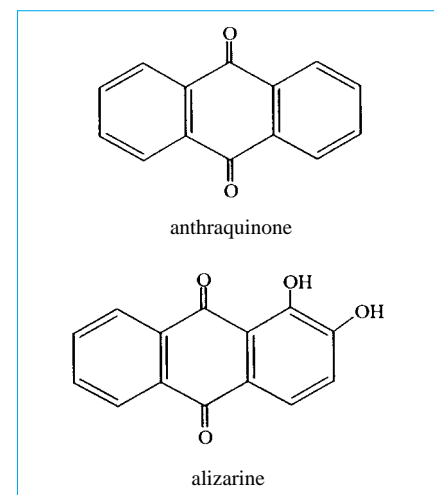


Figure 4 - Structure de l'alizarine.

Des recherches intensives menées en collaboration avec Caro, alors directeur de la société BASF, aboutirent au procédé de Caro, Graebe et Liebermann, qui ne put pas être breveté en Allemagne à cause du manque d'originalité des réactions mises en jeu. Cependant, le brevet fut accepté en Angleterre le 25 juin 1869 alors que Perkin déposait le lendemain une demande de brevet, acceptée elle aussi, pour le même procédé.

Le succès commercial de l'alizarine, comme celui d'autres colorants de syn-

thèse, a été immense. Le chimiste A. Wurtz, faisant le point en 1872 sur l'industrie des colorants, donne les chiffres suivants :

Allemagne : 30 millions de francs  
dont quinze pour l'alizarine

Suisse : 7 millions de francs

Angleterre : 9 millions de francs

France : 7 millions de francs

On voit qu'en quelques années l'industrie allemande avait réussi à prendre plus de la moitié du marché fort rentable des colorants.

## Conclusion

Ce rapide survol de quelques réalisations importantes de la chimie industrielle a permis de montrer quelques uns des liens entre la science et la technologie des matières colorantes et l'économie de plusieurs sociétés anciennes et modernes. Dans les sociétés industrielles actuelles, les colorants et les

pigments jouent un rôle beaucoup plus important qu'autrefois et trouvent des applications innombrables, dont certaines ne font pas appel à leur couleur.

Ainsi, les technologies modernes telles que l'imprimerie, la photographie et bien entendu la télévision, ont été bouleversées par des produits récemment apparus sur le marché. Ces produits servent aussi dans des domaines inattendus comme la sécurité et la médecine, avec la thérapie photodynamique [12] par exemple. Il semble bien que, comme dans de nombreux autres domaines, on soit arrivé au point où la chimie des matières colorantes est capable de fabriquer des produits sur mesure pour répondre aux besoins variés de notre société.

## Références

- [1] Osorio D., Vorobyev M., *Proc. R. Soc. Lond. B*, **1996**, 263, p. 593.
- [2] Nassau K., *Color Research and application*, **1987**, 12, 1, p. 4
- [3] Colinart S., Delange E., Pagès S., *Techne*, **1996**, 4, p. 29.
- [4] Herbst W., Hunger K., *Industrial Organic Pigments*, 2<sup>e</sup> édition, VCH Weinheim, **1997**.
- [5] Burbaum G. (ed.), *Industrial Inorganic Pigments*, 2<sup>e</sup> édition, VCH Weinheim, **1998**.
- [6] Cardon D., Du Chatenet G., *Guide des teintures naturelles*, Delachaux et Niestlé, Neuchâtel, **1990**.
- [7] Gage J., *Colour and culture*, Thames & Hudson, London, **1993**.
- [8] José-Yacaman M., Rendon L., Arenas J., Serra Puche M. C., *Science*, **1996**, 273, p. 223.
- [9] Padden A.N., Dillon V.M., John P., Edmonds J., Collins M.D., Alvarez N., *Nature*, **1998**, 396, p. 225.
- [10] Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A., Bobleter O., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, p. 2411.
- [11] Laboulaye C.P.L., *Dictionnaire des arts et manufactures et de l'agriculture : description des procédés de l'industrie française et étrangère*, Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, Paris, 7<sup>e</sup> édition, **1886**.
- [12] Gregory P., *Colorants for high technology, Colour Chemistry*, Peters A. T. & Freeman H.S. Eds, Elsevier, London, **1991**, p. 193.