

La parachimie de la pourpre : teinte en cuve de fibres textiles aux colorants des mollusques

Emploi des colorants naturels du patrimoine antique de Tunisie dans l'enseignement de la chimie

par Tijani KARMOUS, Abir ALATRACHE et Naceur AYED.

Laboratoire des colorants et des additifs naturels
Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie,
B.P. 676 - 1080 Tunis Cedex, Tunisie

RÉSUMÉ

Cette expérience vise la réhabilitation des colorants naturels en introduisant le rôle historique de la pourpre joué en chimie, en explicitant les spécificités de ce colorant animal précieux et en décrivant les techniques de teinture des fibres textiles par ce colorant extrait de mollusques : à savoir l'imprégnation directe de la laine par le suc de la glande, la teinture par le précurseur de la pourpre macéré dans l'eau salée et la teinture en cuve par les leucodérivés indigoïques du Murex et leur affinité sélective pour la laine.

INTRODUCTION

Lors des fouilles établies à l'île de Zembra en Tunisie, on a découvert des lentilles de terre argileuse colorée en pourpre accompagnées de quatre coquilles du type patelles dans une strate datant de l'ère punique (III^e siècle avant J.-C.) [1].

La présence de charbon et de coquillages dans l'échantillon de terre pourpre de Zembra serait une indication de l'existence d'une technologie punique de la pourpre dans cette île.

L'analyse de cet échantillon unique en son genre, prouve qu'il s'agit bien de Kaolin piégeant des composants indigoïques représentant de la pourpre : l'indigotine, la 6,6'-dibromoindigotine et l'indirubine [2] [3].

Afin de rendre compte de cette technique de teinture et des moyens analytiques de caractérisation de la pourpre, nous avons envisagé la mise en œuvre d'une manipulation de travaux pratiques comportant trois expériences de teinture, l'une par contact direct de la fibre textile (laine) avec le suc immédiatement extrait de la glande de *Murex* vivant, la deuxième par immersion de la fibre dans des sucs macérés dans l'eau salée (durant 10 minutes l'un et 30 minutes l'autre) et la troisième concerne la teinture en cuve par le colorant développé par macération et réduit en leucodérivé (paragraphe 4) ; de telles expériences ont été décrites avec l'indigo [4].

LA TEINTURE À LA POURPRE AUX ÉPOQUES ANTIQUES

La teinture à la pourpre est l'une des principales industries à l'époque phénicienne puis romaine [5] [6] [7] [8] [9]. Elle utilise des gastéropodes marins de types *Murex* et *Purpura* qui contiennent divers précurseurs de ce colorant précieux : des sulfates esters d'indoxyle non substitués (schéma 1-A) et des sulfates esters d'indoxyle substitués en position -2 par des groupements thiométhyl et sulfonyl méthyl [10] [11] [12] (schéma 1-B).

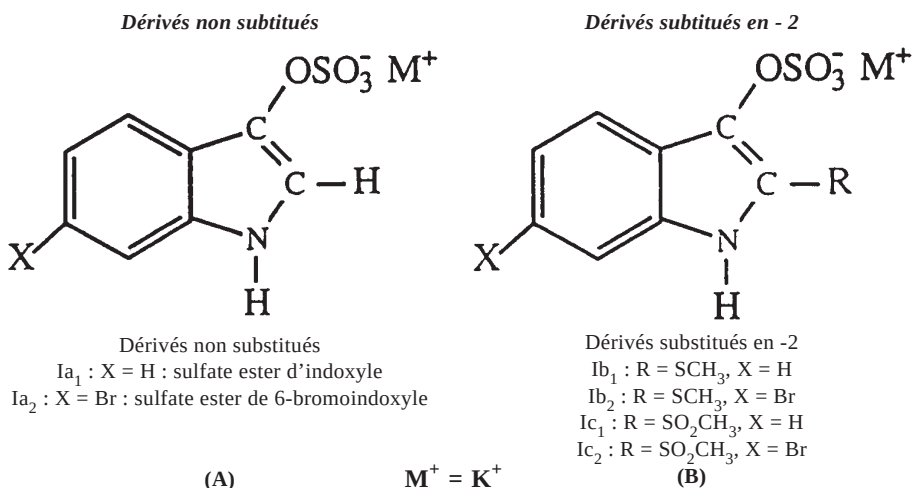
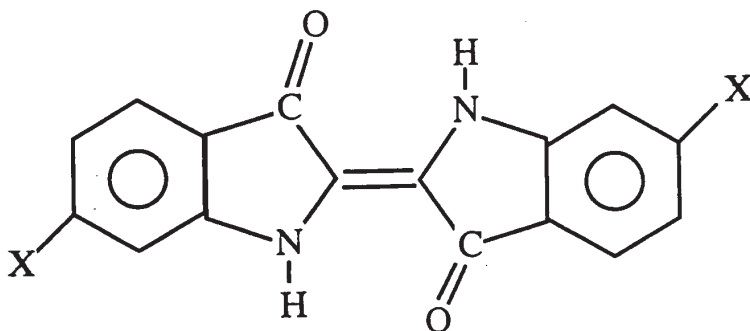


Schéma 1 : Les indoxyles, précurseurs de la pourpre

Par hydrolyse enzymatique suivie de l'action de l'oxygène et de la lumière, ces précurseurs font développer le colorant pourpre.[13] La nature et la composition des pigments de celui-ci dépendent de l'espèce de mollusque utilisé; ce qui explique l'éventail de nuances obtenues.

En effet, le colorant de *Murex. trunculus* est un mélange d'indigotine et de 6,6'-dibromoindigotine (schéma 2) de coloration violette à bleue [14], tandis que le *Murex. brandaris* et les *Purpura* produisent exclusivement un colorant rouge pourpre qui est la 6,6'-dibromoindigotine [15] (schéma 2). L'isomère de l'indigotine se forme par un mécanisme complexe, l'indirubine qui se caractérise par sa couleur rouge.[11]



X = H = indigotine
X = Br = 6,6'-dibromoindigotine

Schéma 2 : Les dérivés tinctoriaux de la pourpre.

Ce colorant pourpre a servi dans le passé aussi bien en teinture, qu'en cosmétique (comme fard), qu'en peinture artistique [16]. Seule la teinture est traitée dans ce travail.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Matériel et réactifs

- *Murex brandaris* (5 coquillages)
- *Murex trunculus* (15 coquillages)
- Laine de mouton (1 fil de trame de 60 cm de longueur)
- Chlorure de sodium (20 g)
- 6 Bechers de 50 ml
- Spatule inoxydable
- Marteau
- Pince inoxydable

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Extraction du colorant des glandes hypobranchiales

Le produit tinctorial est une substance incolore contenue dans la glande hypobranchiale de l'animal. Celle-ci se présente comme une bandelette d'aspect opaque, blanc-jaunâtre, de 2 cm environ sur 4 à 5 mm de large, située à la surface inférieure du manteau entre l'intestin et l'appareil respiratoire [17]. L'extraction de la glande demande la casse de la coquille par un marteau et son retrait au moyen d'une pince. (Figure 1).



Figure 1 : Les glandes de *Murex trunculus*.

Mode opératoire

- Pour extraire la glande, la coquille est cassée par un marteau au niveau de la 3^e ou la 4^e spire.
- Enlever les débris de la coquille et repérer la bandelette sur le dos de l'animal. A l'aide d'une pince, la récupérer sans l'endommager.
- Répéter la même opération avec d'autres coquillages.

Le suc tinctorial de la glande de *Murex trunculus* développe une couleur bleue-violacée, alors que celui du *Murex brandaris* a besoin d'apport d'enzymes purpurase pour développer une couleur violette, par mélange des sucs des deux *Murex trunculus* et *brandaris* [18], on note cet effet (Figure 2).



Figure 2 : Les glandes de *Murex brandaris* et *trunculus*

2. Teinture des fibres de laine par contact direct avec le suc frais de la glande purpuraine

On utilise le suc de la glande pour teindre directement la laine.

Mode opératoire

- Prendre deux glandes fraîchement extraites de *Murex trunculus* et vider leur suc sur une fibre de laine (de 10 cm de long) placée dans un bécher.
- Noter la variation de couleur obtenue et le degré de fixation du colorant sur la fibre en fonction de l'exposition de la fibre teinte à l'air et à la lumière.
- Laisser la fibre en contact avec le colorant pendant 1 heure, puis la suspendre à l'air pour compléter l'oxydation (LT1).

- Laver une partie de la fibre à l'eau distillée pour contrôler la solidité de la teinture.
- Répéter l'expérience avec deux glandes de *Murex brandaris* et noter l'effet observé (LT2).
- Refaire l'expérience avec un mélange en quantités égales de sucs frais extraits de glandes de *Murex trunculus* et *brandaris*.
- Noter la différence de teinture observée entre cet essai (LT3) et le précédent.

3. Teinture de fibres de laine avec le colorant pourpre développé par macération dans l'eau salée du suc de la glande de *Murex*

Les glandes de *Murex* (*trunculus* et *brandaris*) sont extraites puis placées séparément dans l'eau salée. Cette macération dure 10 minutes pour une première série d'expériences et trente minutes pour la deuxième série, on assure ensuite les teintures suivantes :

Variante a_1 :

- Dans un becher de 50 ml, mettre 2 glandes de *Murex trunculus* en macération dans 15 ml d'eau salée à 3 % (3 g de chlorure de sodium dans 100 ml d'eau).
- Laisser le précurseur s'extraire pendant 10 minutes,
- Plonger une fibre de laine dans le surnageant et laisser réagir pendant 1 heure,
- Sortir la fibre du bain de teinture et noter le résultat obtenu (LT₄).

Variante b_1 :

- Refaire la même expérience a_1 , en partant d'un mélange d'une glande de *Murex trunculus* et d'une glande de *Murex brandaris*.
- Noter le résultat (LT5).

Variante a_2 :

- Reprendre l'expérience a_1 , en laissant la macération 30 minutes (LT₆).
- Noter l'effet du temps de macération.

Variante b_2 :

- Reprendre les essais b_1 , mais avec une durée de macération de 30 minutes dans l'eau salée puis faire la teinture avec le surnageant.
- Observer les colorations obtenues de la laine (LT₇).

4. Teinture de la laine par le Suc de coquillage réduit avec le bisulfite de sodium

La pourpre est un colorant de cuve, qui est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants. Pour sa fixation sur un support, on utilise alors sa forme réduite, soluble dans l'eau, appelée «Leucodérivé» (schéma 3). La réduction du colorant doit se faire juste avant usage en utilisant le bisulfite de sodium en milieu alcalin.

Après imprégnation de l'échantillon de la laine par la forme réduite, l'oxydation par exposition à l'air fait précipiter le colorant au sein de la fibre et à sa surface, assurant ainsi la coloration du support en laine.

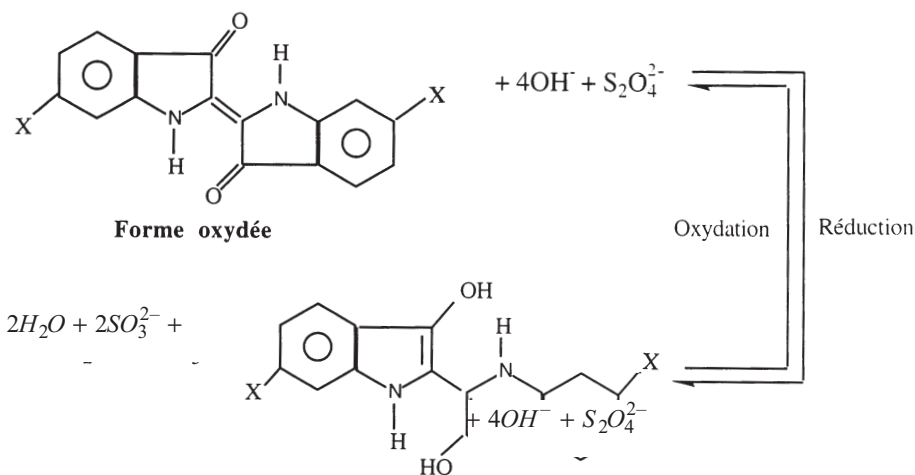


Schéma 3 : Oxydoréduction de la pourpre : (forme colorée et forme leuco indigoïque).

Matériel

- 5 Glandes fraîchement extraites de *Murex trunculus*
- Erlen avec bouchon - échantillons de laine
- Dithionite de sodium (1 g), hydroxyde de sodium (0,5 g).

Mode opératoire

- Dans un erlen, dissoudre 1 g de dithionite de sodium dans 40 ml d'eau chaude avec 0,5 g de soude. Ajouter le suc de 5 glandes macérées et oxydées au préalable et boucher l'erlen pour éviter l'oxydation de la forme «Leuco» et la précipitation du colorant.

- Chauffer doucement pendant 15 min puis immerger deux échantillons de fibre de laine à l'aide d'un agitateur en verre.
- Après deux minutes, retirer le premier échantillon et l'exposer à l'air libre pendant une heure pour permettre l'élaboration du colorant suite à l'oxydation de la forme «Leuco».
- Trois minutes après, retirer la seconde fibre teinte et assurer son exposition à l'air pendant une heure aussi.
- Noter la couleur de l'échantillon de laine teinte (LT₈) (pour l'immersion de 2 minutes) et (LT₉) (pour l'immersion de 5 minutes).
- Ces essais correspondent au premier bain de teinture (une fois les fibres sont retirées après les séjours de 3 min. pour l'une et 5 min. pour l'autre). La solution restante est utilisée comme deuxième bain ; y plonger une fibre de laine, la faire sortir après 5 min. et l'exposer à l'air. Noter la couleur de cette fibre teinte (LT₁₀).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

- La laine teinte (LT₁) par contact direct avec le suc frais de la glande hypobranchiale du *Murex trunculus* est de couleur violette tirant vers le rouge (figure 3), qui résiste bien au lavage. Cette coloration est le résultat de la fixation des dérivés indigoïques (Indigo et 6,6'-dibromoindigo) développés à partir des précurseurs tinctoriaux de la pourpre provenant de la glande du coquillage.
- La fibre de laine est plongée pliée (LT₄) dans le surnageant obtenu par macération (10 minutes) de *Murex trunculus*. Après un séjour de deux heures précédant une exposition à l'air pendant 30 minutes, elle est rincée et séchée. Deux teintes apparaissent sur la fibre : une bleue claire au niveau des zones ayant eu un contact avec la lumière et l'autre violette au niveau des plis ayant manqué de lumière au cours de la teinture (figure 4).

Dans le suc du *Murex trunculus*, on note la présence de 4 précurseurs : deux dérivés non substitués (Ia₁ et Ia₂ ; schéma. 1) et deux dérivés substitués (Ib₁ et Ic₁ ; schéma. 2). Les deux premiers ont besoin de l'oxygène pour se transformer respectivement en indigotine bleue et dibromoindigotine (rouge pourpre) ; le mélange des deux teintes conduit au violet, nuance observée au niveau des zones restées à l'abri de la lumière.

Les parties de la fibre recevant à la fois la lumière et l'oxygène développent majoritairement l'indigotine bleue amenée par les précurseurs substitués (Ib₁ et Ic₁, schéma 1) qui ont besoin de lumière.

- Quand on réalise la teinture de la laine (LT₆) avec le surnageant du suc macéré pendant 10 minutes, on remarque que la laine présente aussi deux zones : une bleue aux

niveaux des endroits qui avaient reçu de la lumière, et une violette dans les plis de la fibre qui sont restés non exposés à la lumière. C'est le même phénomène précédent qui se produit. Un échantillon de laine non plié montre, dans ces mêmes conditions l'absence de la coloration violette (figure 5).

Ces teintures obtenues sont plus foncées que dans le cas précédent. La comparaison de (LT₆) avec (LT₄) montre donc qu'un temps de macération plus court fait développer plus la couleur sur la fibre, car plus le temps de macération du suc est long, plus les pigments précipitent dans le bain, et se fixent sur la laine que les précurseurs restant qui développent une coloration moins foncée à cause d'une concentration moindre en colorant.

– Le mélange des glandes des *Murex trunculus* et *brandaris* permet de rendre compte du fait que ce dernier coquillage manquant d'enzyme purpurase, a besoin d'un apport de ce catalyseur disponible dans le *Murex trunculus*. Le mélange conduit à des teintures alternées (LT₃) bleue et violette sur la fibre ayant été plongée pliée dans le surnageant du bain de suc macéré dans l'eau salée pendant 10 minutes. Le résultat explicite bien que l'association brandaris avec trunculus est nécessaire pour élaborer une pourpre plus violacée que celle obtenue avec le *Murex trunculus* seul, et cela est dû au fait que *Murex brandaris* livre seulement le 6,6'-dibromoindigo, de couleur rouge pourpre, ce qui transforme la nuance bleuâtre en faveur de la violette (figure 6).

– La teinture conduite avec la pourpre réduite par le métabisulfite donne une teinte bleue à violette, obtenue après oxydation à l'air de la solution jaune verdâtre dans laquelle a été plongée la fibre de laine. Pour un temps d'immersion court (2 minutes) (LT₈) (figure 7), la fixation du colorant est faible et la teinte obtenue est bleu clair. Cependant le résultat de la teinture conduite après 5 minutes d'immersion dans le bain réduit, suivie d'une oxydation à l'air, est très concluant vue qu'une teinte bleue légèrement violacée a été obtenue (LT₉, figure 8). Une fibre de laine immergée dans le 2^e bain montre une teinte rouge violacée qui correspondrait au 6,6'-dibromoindigo, celui-ci paraît se fixer sélectivement et après l'indigo sur la laine. Il semble avoir une affinité plus grande pour la laine et se fixe en premier, le bain de teinture s'appauvrit ainsi en indigo ce qui amène le 6,6'-dibromoindigo à se fixer à son tour au niveau du 2^e bain, (LT₁₀, figure 9)

– La glande du *Murex brandaris* ne donne pas de teinture (LT₂) car bien qu'elle renferme un précurseur colorant, elle manque d'enzyme pour le développer.

CONCLUSION

Le patrimoine antique de Tunisie et de la Méditerranée renferme des exemples de parachimie pouvant constituer des manipulations de travaux pratiques. Dans ce premier travail nous avons traité le modèle de la pourpre en teinture de fibres textiles pour illustrer une expérience de chimie destinée à l'enseignement par les colorants naturels. À travers cette étude, les notions de base ont été exposées (teinture de cuve et mécanisme d'oxydoréduction, catalyse enzymatique, effet du temps de macération et d'immersion sur la fixation du colorant).

Nous avons élaboré plusieurs teintures sur laine en utilisant les sucs des glandes hypobranchiales de *Murex trunculus* et *brandaris*. Le surnageant obtenu par macération de suc de *Murex trunculus* dans l'eau salée, permet de teindre la fibre en bleu si celle-ci est exposée à la lumière, ce qui indique que c'est la composante indigotine de la pourpre qui se développe pleinement sur la fibre.

En absence de la lumière, la nuance violette est obtenue ; elle correspond à la coexistence sur la fibre de l'indigotine et de la 6,6'-dibromoindigotine (de couleurs respectives : bleue et violette).

Les mêmes observations sont constatées lorsque la teinture est effectuée avec le suc frais mélangé avec un peu d'eau salée, l'accrochage du colorant sur la fibre est plus important puisque des nuances plus foncées sont remarquées.

La teinture conduite avec un mélange de glandes de *Murex trunculus* et *Murex brandaris* permet de noter des nuances légèrement différentes de celles obtenues avec le *Murex trunculus* seul.

La durée de macération intervient dans le mécanisme de la teinture, plus elle est courte plus le colorant pourpre est mieux fixé sur la fibre.

La teinture en cuve a été conduite également avec de la pourpre réduite par le métabisulfite de sodium et la durée d'immersion de la fibre montre un effet sur la teinte obtenue. L'indigo semble avoir une affinité pour la laine plus grande que celle du 6,6'-dibromo indigo qui se fixe majoritairement au second bain.

Ces essais de teinture par la pourpre illustrent les notions de base relatives à la coloration des fibres au naturel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. CHELBI : «*Prospection archéologique dans la région de Bizerte revue des études phéniciennes et puniques*» - REPPAL 3 - (1996) - pages 71-115.
- (2) T. KARMOUS , N. AYED, F. CHELBI, et A. EL HILI : «*La pourpre de l'ère punique en Tunisie : extraction et analyse de ce pigment*» - Techné n° 4 (1996) - pages 57-67.
- (3) T. KARMOUS , N. AYED, M.H. FANTAR, J. WOUTERS : «*Purple earth from Zembra and cosmetic Make-up from Carthage*» (carthago, Tunisia) - Dyes in History and Archaeology 14 - (1996) - pages 3-8.
- (4) «*Le colorant Indigo*» : BUP n° 757 volume 87 (1986).
- (5) D. CARDON et G. Du CHATENET : «*Guide des teintures naturelles*» - Delachaux et Niestlé - Paris (1990) - pages 337-351.
- (6) P.E. MC GOVERN, R.-H. MICHAEL : «*Royal purple Dye : Tracing Chemical origins of the Industry*» - Analytical Chemistry 57 (1985) - pages 1514-1522.
- (7) P.E. MC GOVERN, J. LAZAR, R.-H. MICHEL : «*The Analysis of indigoid Dyes by Mass spectrometry*» - J.S.D.S. Volume 106 - (1990) - pages 22-25.
- (8) J. WOUTERS, A. VERHECKEN : «*HPLC of Bleue and Purple Indigoid Natural Dyes*» J.S.D.C Volume 107 - (1991) - pages 266-269.
- (9) J. WOUTERS : «*A New method for Analysis of Bleue and purple Dyes in textiles* » D.H.A - (1992) - pages 10, 10- 17.
- (10) J.-T. BAKER, M.-D. SUTHERLAND : «*Pigments of Marine animals*» - Tetrahedron Letters n° 1 - (1968) - pages 43-46.
- (11) H. FOUQUET, H.-J. BIELIG : «*Biological Precursors and Geneesis of Tyrian Purple*» Angew Chem. International Edition volume 10, n° 11 - (1971) - pages 816-817.
- (12) R.-H. MICHEL, L. LAZAR, P.-E. MC GOVERN : «*The chemical composition of the indigoid dyes derived from the hypobranchial glandular secretions of Murex molluscs*» - Journal of society of Dyes and colourists - Volume 108 - (1992) - pages 143-150.
- (13) S. BOUCHILLOUX, J. ROCHE : «*Contribution à l'étude biochimique de la pourpre des Murex*» - Bulletin de l'Institut Océanographique (Fondation Alber 1^{er}, prince de Monaco - n° 1054 - (1955) - pages 13 et suivantes.
- (14) I.-I. ZIDERMAN : «*Biblical Dyes of Animal Origin*» - Chemistry in Britain - (1986) pages 419-421.
- (15) J.-T. BAKER : «*La pourpre de Tyr : colorant ancien, Problème Moderne*» - Endeavour (England) - Volume 33 - (1974) - pages 11-18.

- (16) «*Dictionnaire des Antiquités grecs et romaines*» - D'après les textes et les monuments - Edmond Saglio - Hachette Tome VI - première partie - (1873) - pages 769-778.
- (17) W. BORN : «*La science des teintures animales et végétales*» - Article Mollusques de pourpre - Ed. Dessain et tolra - Paris (1981) - pages 47-71.
- (18) J. DOUMET : «*Étude sur la couleur pourpre ancienne*» - Imprimerie Catholique - Beirut - Liban - (1980) - pages 1-60.



Figure 3 : Laine teinte par contact direct avec le suc frais de la glande du *Murex trunculus*.

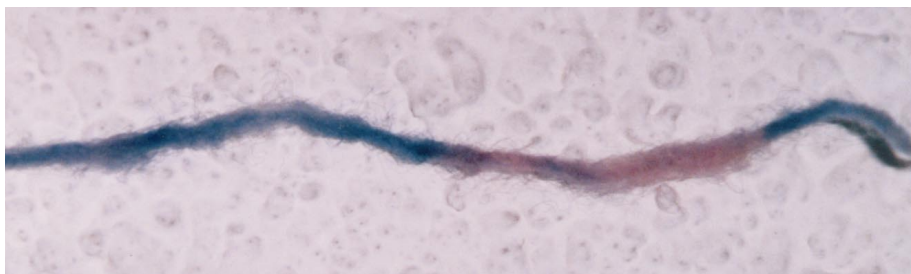


Figure 4 : Effet de la lumière sur la teinte obtenue avec le surnageant obtenu par macération dans l'eau salée du suc de la glande du *Murex trunculus*.



Figure 5 : Effet de la lumière sur la nuance de la laine teinte par le surnageant du *Murex trunculus*.

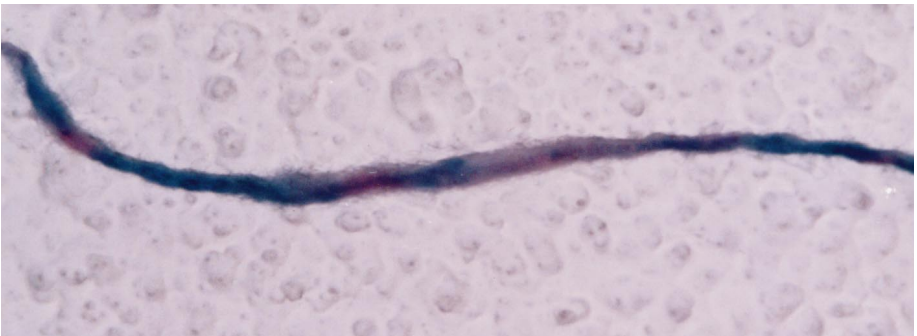


Figure 6 : L'action enzymatique apportée par *Murex trunculus* sur l'élaboration de la pourpre avec le suc de la glande de *Murex brandaris*.

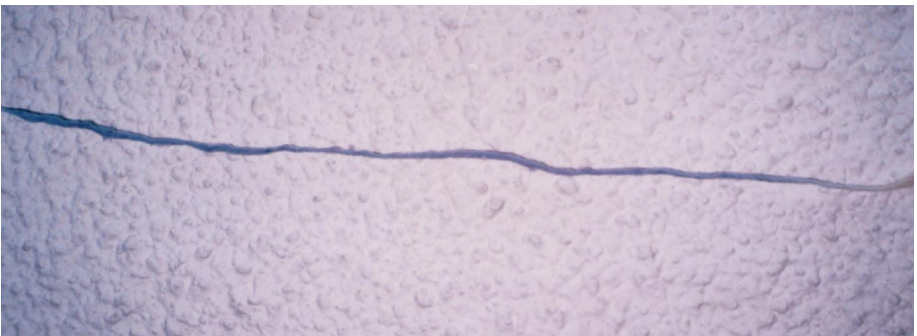


Figure 7 : Laine teinte par les leucodérivés de la pourpre (1^{er} bain de teinture) avec la glande du *Murex trunculus* oxydée puis réduite, temps d'immersion : 2 minutes.

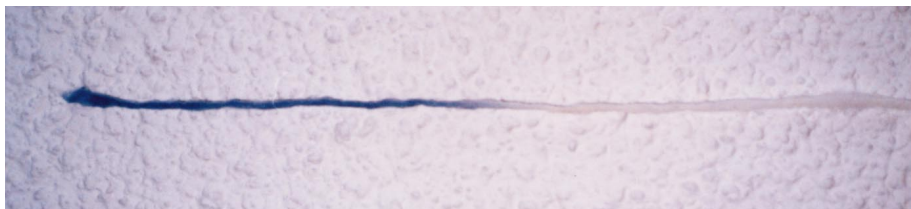


Figure 8 : Laine teinte par les leucodérivés de la pourpre (1^{er} bain de teinture) avec la glande du *Murex trunculus* oxydée puis réduite, temps d'immersion : 5 minutes.

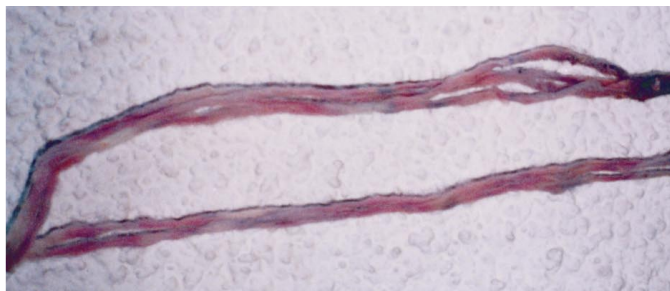


Figure 9 : Laine teinte par les leucodérivés de la pourpre (2^e bain de teinture) avec la glande du *Murex trunculus* oxydée puis réduite au métabisulfite de sodium.

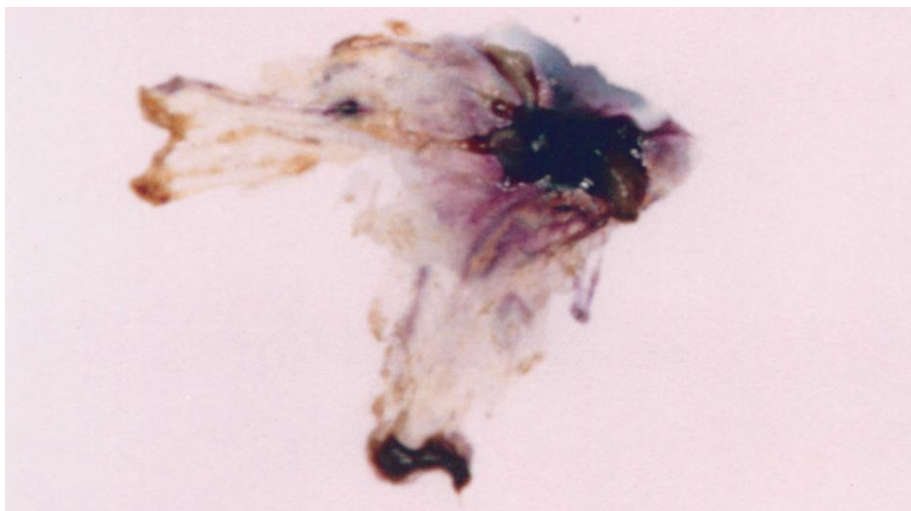


Figure 10 : Glande de *Murex trunculus* et ses principes tinctoriaux.