

## «Art et couleurs»

### *Le vieillissement des œuvres d'art - Aspects chimiques*

par Jacques SENEZ  
Lycée Faidherbe - 59000 Lille

---

Après l'étude des phénomènes physiques, relatifs aux effets des couleurs et leurs applications en peinture, (B.U.P. n° 765 - juin 1994), je me suis efforcé, par des manipulations très simples, de mettre en évidence quelques causes chimiques, du vieillissement des œuvres d'art et de montrer le rôle capital, de l'analyse chimique, dans la conservation et la restauration de notre patrimoine culturel.

L'ensemble de cette étude est réparti sur plusieurs séances de travaux pratiques :

- TP 1 - Étude de pigments de peinture à l'huile,
- TP 2 - Étude d'autres pigments : les chromates,
- TP 3/4 - Interaction liant-pigment,
- TP 5/6 - Autres manipulations.

#### **INTRODUCTION (TP 1)**

De nombreuses peintures se détériorent avec le temps. Elles peuvent se gonfler lentement, en surface. Certains pigments peuvent :

- changer de couleur, sous l'effet du pH ambiant, du degré hygrométrique, de la température, de la pollution atmosphérique,
- réagir avec le liant.

Définir le pH ; le degré hygrométrique.

Quels peuvent être les agents polluants ?

#### **1. ÉTUDE DE PIGMENTS DE PEINTURE À L'HUILE**

Nous étudierons l'oxyde de zinc  $ZnO$  et la céruse, carbonate basique de plomb  $2 PbCO_3$ ,  $Pb(OH)_2$ .

### 1.1 Préparations

#### a - Oxyde de zinc

Dans l'industrie, on le prépare par combustion directe du métal, ou des vapeurs de zinc.

Écrire l'équation-bilan de la réaction.

#### b - Céruse

Dans l'industrie, on fait agir le dioxyde de carbone, sur une solution d'acétate basique de plomb, soluble dans l'eau  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $2 \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Écrire l'équation-bilan, sachant que, en plus de la céruse, il se forme de l'éthanoate de plomb  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ .

### 1.2. Couleur

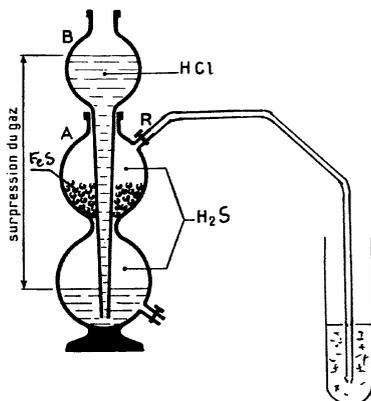
Le nom de blanc de zinc, dans les peintures à l'huile, est-il justifié ? Quelle est la couleur de la céruse ?

### 1.3. Solubilité

Mettre une spatule de chacune des substances précédentes, dans deux tubes à essais à moitié remplis d'eau pure. Agiter. Conclure.

### 1.4. Action du sulfure de dihydrogène $\text{H}_2\text{S}$

Mettre dans deux tubes à essais bouchés, contenant du sulfure de dihydrogène, dans l'un de la céruse, dans l'autre de l'oxyde de zinc. A défaut, faire barboter une faible quantité de sulfure de dihydrogène dans des suspensions aqueuses des deux corps précédents. Qu'observez-vous ? Bilans.



Appareil de Kipp.

Pourquoi l'appareil de Kipp permet-il d'obtenir un débit de gaz instantané et réglable ?

**Remarques :** ZnO a un pouvoir couvrant moindre que la céruse, les sels de plomb sont toxiques (saturnisme).

Pourquoi, depuis 1915, le blanc de zinc remplace-t-il la céruse pour la préparation des peintures à l'huile ?

### 1.5. Action de la température

Chauffer de l'oxyde de zinc, puis de la céruse. Décrire l'expérience. La longueur d'onde des radiations absorbées, par un corps, augmente quand la température s'élève. Pouvez-vous prévoir les radiations absorbées par chaque corps à froid ?

### 1.6. Influence du pH

Mettre une spatule de ZnO dans un tube, à moitié rempli d'eau permutée. Boucher et agiter. Qu'obtenez-vous ?

Partager en trois parties égales : à la première, ajouter de la soude concentrée ; de l'acide à la seconde ; diluer la troisième de façon à égaliser les volumes de solutions.

Qu'observez-vous ?

Quelle est l'influence du pH sur la couleur ?

Quelle est l'influence de la dilution sur la couleur ?

L'oxyde de zinc réagit avec les acides et les bases : c'est un oxyde amphotère.

Sachant qu'en milieu acide, il se forme des ions  $Zn^{2+}$ , et en milieu basique des ions zincate  $ZnO_2^{2-}$ , établir les bilans réactionnels.

### 1.6. Lithophone

C'est un pigment utilisé en peinture à l'huile, de pouvoir couvrant remarquable, mélange des deux sels insolubles obtenus par action du sulfate de zinc sur le sulfure de baryum.

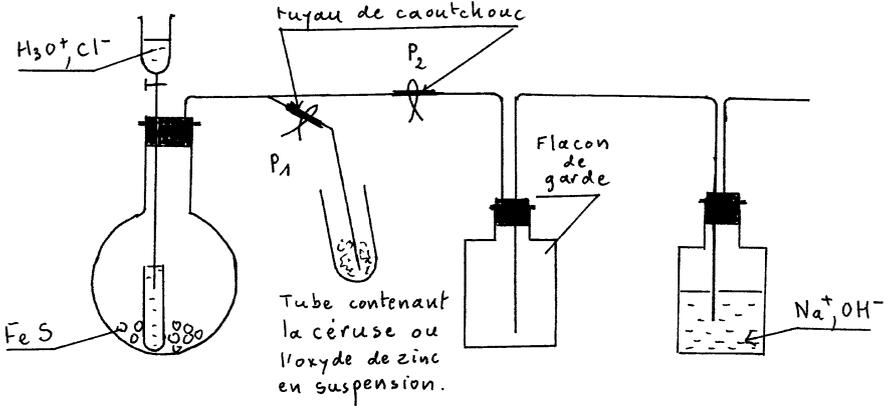
Dans un tube à essais, mélanger deux volumes égaux de solutions aqueuses équimolaires, de sulfate de zinc et de sulfure de baryum.

Filtrer pour récupérer le lithophone.

Établir le bilan réactionnel.

## AUTRE MONTAGE POUR PRÉPARER LE SULFURE DE DIHYDROGÈNE

Expliquer son fonctionnement.  $P_1$  et  $P_2$  sont des pinces de Mohr.



## 2. ÉTUDE D'AUTRES PIGMENTS : LES CHROMATES (TP 2)

Les chromates sont très utilisés dans l'industrie des pigments et en peinture fine.

## 2.1. Couleurs

## a - Chromates

Quelle est la couleur du chromate de potassium  $K_2CrO_4$  en cristaux ? en solution aqueuse ?

Quelle est la couleur du chlorure de potassium  $KCl$  ?

A quelle espèce chimique est due la couleur des chromates ?

## b - Dichromates

Quelle est la couleur du dichromate de potassium en cristaux ? en solution aqueuse ?

A quelle espèce chimique est due sa coloration ?

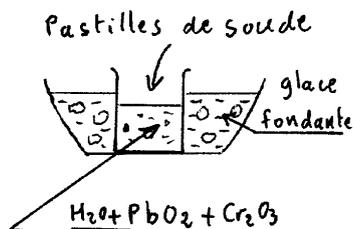
2.2. Synthèse du jaune de chrome :  $PbCrO_4$ 

Mélanger, dans un bécher de  $200\text{ cm}^3$ , 4 g de dioxyde de plomb  $PbO_2$  et 1,5 g de trioxyde de dichrome (III)  $Cr_2O_3$ , à  $40\text{ cm}^3$  d'eau distillée. Ajouter très lentement, **en refroidissant**, des pastilles de soude,

**prises avec une spatule.** Ajouter lentement, de l'eau distillée, environ  $25 \text{ cm}^3$ . Filtrer.

Quel est le rôle de l'ajout d'eau distillée ?

Établir l'équation-bilan.



### 2.3. Préparation rapide du jaune de chrome

Dans un tube à essais, verser une solution de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ajouter un égal volume de nitrate de plomb,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Les deux solutions sont de même molarité.

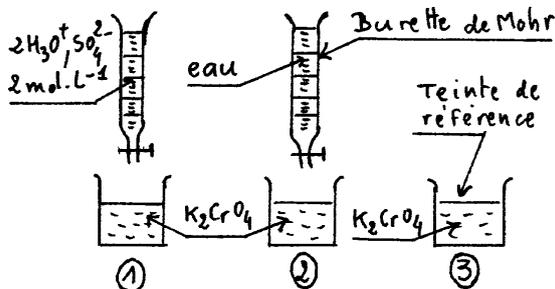
Quelle est la teinte du précipité obtenu ? du filtrat ?

Déduire des teintes, les produits formés.

Écrire l'équation-bilan.

Filtrer la solution, ajouter à une fraction du solide  $5 \text{ cm}^3$  de potasse à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Remarque ? Bilan.

### 2.4. Influence du pH sur la couleur des pigments



#### a - Action d'un acide

Dans trois béchers identiques, de  $50 \text{ cm}^3$ , introduire  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution de chromate de potassium à 10 %.

Ajouter dans l'un, 3 à  $4 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide sulfurique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , à l'aide d'une burette de Mohr.

Ajouter dans le second un égal volume d'eau. Le troisième sert de teinte de référence.

Comparer les couleurs des trois solutions.

Quels sont les paramètres qui produisent un changement de teinte ? Pourquoi ajouter dans le second béccher un volume d'eau, égal au volume d'acide versé dans le premier ?

Déduire de la teinte des solutions, la nature des ions qu'elles renferment. Écrire l'équation-bilan de chaque réaction.

### *b - Action d'une base*

Refaire la même manipulation, en remplaçant le chromate **par le dichromate de potassium** à 7 %, et l'acide sulfurique par l'**hydroxyde de sodium** à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Répondre aux mêmes questions.

### *c - Dilution*

Introduire dans un béccher de 200 cm<sup>3</sup>, 1 cm<sup>3</sup> de la solution de dichromate de potassium à 7 %. Mesurer le volume d'eau pure que l'on doit ajouter pour produire un changement complet de couleur. Calculer le facteur de dilution.

Expliquer ce changement de teinte.

Rincer le béccher, y introduire 1 cm<sup>3</sup> de la solution de chromate de potassium, ajouter une quantité d'eau égale à celle précédemment utilisée.

Y-a-t-il un changement de teinte ? Le résultat était-il prévisible ?

Dans quel milieu, les ions chromates CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont-ils stables ?

Dans quel milieu, les ions dichromates Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> sont-ils stables ?

### 1.5. Conclusion

Déduire des expériences précédentes certaines causes du «vieillissement» d'œuvres d'art.

## 3. INTERACTION LIANT-PIGMENT (TP 3)

Nous prendrons l'exemple des peintures à l'huile de noix. Toutes les huiles renferment des acides gras libres. La **teneur en acide** gras d'une huile est mesurée par son **indice d'acide**.

### 3.1. Définition

L'indice d'acide I, d'une huile, est le nombre de milligrammes de potasse, KOH, nécessaire pour neutraliser 1 g de substance.

### 3.2. Relation à la neutralisation

Démontrer, que si  $n$  est le volume (en  $\text{cm}^3$ ) de potasse alcoolique, à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , pour neutraliser une masse  $m$  (en grammes) d'huile de noix, l'indice d'acide I est calculable par la relation :  $I = 1,12 * n/m$ .  
Masses molaires, en  $\text{g.mol}^{-1}$  : K = 39 ; O = 16 ; H = 1.

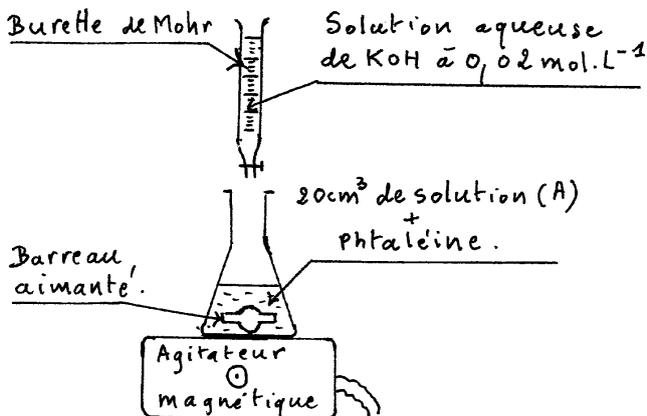
### 3.3. Dosage de l'huile de noix

On pèse directement dans un erlenmeyer A, une masse  $m = 1 \text{ g}$  d'huile de noix, on y ajoute  $20 \text{ cm}^3$  d'éthanol, l'huile se dissout et l'on obtient une solution (A).

On met, d'autre part, dans une fiole témoin B, la même quantité d'éthanol. On ajoute dans A et B, quatre à cinq gouttes de phénolphthaleine et l'on dose le contenu de A, puis de B par une solution aqueuse de potasse à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Si  $n_1$  et  $n_2$  sont les volumes (en  $\text{cm}^3$ ) utilisés, pour doser, respectivement les contenus de A et B, montrer que l'indice d'acide est :

$$I = 1,12 * (n_1 - n_2)/m$$



**Attention :** La détermination de la fin du tirage *est délicate*. Quand la teinte violette est obtenue, il faut s'assurer qu'elle persiste, après une agitation de une à deux minutes.

### 3.4. Résultat

Calculer l'indice I de l'huile de noix.

### 3.5. Méthode statistique d'encadrement des résultats

On suppose que tous les résultats sont aléatoires.

On rassemble les résultats obtenus par tous les binômes du groupe de travaux pratiques, soient N mesures.

Valeurs de I :

Pour les N mesures de l'indice I, **on a x % de chances de trouver la valeur exacte I<sub>0</sub> de l'indice d'acide dans l'intervalle :**

$$\bar{I} - \frac{t}{\sqrt{N-1}} \cdot \sigma_N < I_0 < \bar{I} + \frac{t}{\sqrt{N-1}} \cdot \sigma_N \quad (\bar{I} : \text{moyenne des } I_i).$$

L'écart absolu :

$$\Delta I = \frac{t}{\sqrt{N-1}} \cdot \sigma_N$$

$\sigma_N$  est l'écart type, défini par :

$$\sigma_N = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i - \bar{I})^2}$$

$I_i$  est l'indice d'acide de la i ème mesure.

Le coefficient t dépend de N et de x souhaité : ses valeurs sont données par les tables de Student-Fischer.

Si nous prenons par exemple, x = 95 % de chances de trouver I<sub>0</sub> dans l'intervalle :

$$\bar{I} - \Delta I < I_0 < \bar{I} + \Delta I.$$

t prend les valeurs consignées dans le tableau suivant :

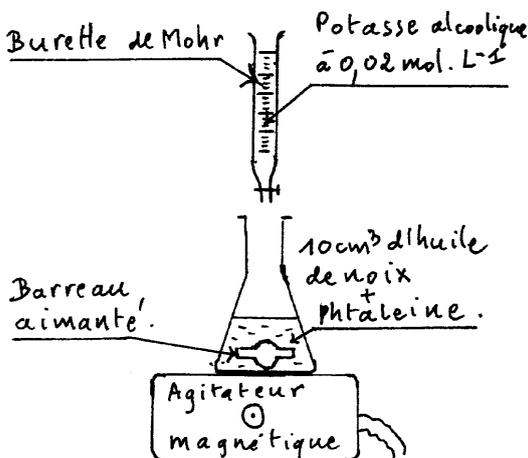
N	5	6	7	8	9	10	11	12
t	2,77	2,57	2,45	2,36	2,30	2,26	2,23	2,20

Encadrer la valeur de I et indiquer la précision de sa détermination.

### Exemple de programmation de la Casio FX 180 P :

- Mode 3 : mode statistique,
- Entrée des données une par une : donnée  $I_i$  - DATA (pour confirmer),
- K out - n : indique le nombre de données introduites, N,
- INV x : donne la moyenne des  $I_i$  soit  $\bar{I}$ ,
- INV  $\times 6n$  : donne l'écart type.

### 3.6. Autre méthode de détermination de l'indice d'acide



Dans une fiole jaugée de 200 cm<sup>3</sup>, introduire 30 g d'huile et ajouter un mélange d'oxyde de diéthyle et d'éthanol, en proportions égales, jusqu'au trait de jauge 200 cm<sup>3</sup>.

L'huile se dissout et forme la solution A.

**Avec une pipette et une propipette**, prélever un volume V de 10 cm<sup>3</sup> de la solution A, et l'introduire dans un erlenmeyer, y ajouter cinq gouttes de phénolphtaléine.

Déterminer le nombre n de cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique, nécessaire, pour neutraliser la solution d'huile.

### Mode opératoire :

On effectue un premier dosage, *très rapide*, pour localiser la zone de virage, soit x cm<sup>3</sup>, et l'on réalise **un deuxième dosage précis**, en ajoutant, *goutte à goutte*, la solution titrante à partir du volume (x - 1) cm<sup>3</sup>.

**Attention :** A cause de l'émulsion, la détermination de la fin du titrage *est délicate*. *Quand la teinte violette est obtenue, il faut s'assurer qu'elle persiste, après une agitation de une à deux minutes.*

### 3.7. Mise en évidence de l'interaction liant-pigment (TP 4)

Ajouter, **au temps t = 0**, dans chacun des deux erlenmeyers contenant 100 cm<sup>3</sup> de solution (A), (cf. TP 3) 0,1 g d'oxyde de zinc ZnO.

Boucher et agiter les deux récipients.

**Au temps t = 30 mn**, filtrer l'une des solutions.

Prélever, avec une pipette et une propipette, 10 cm<sup>3</sup> de solution filtrée, les mettre dans un erlemeyer.

Quel est son indice d'acide I<sub>1</sub> ?

**Au temps t = 60 mn**, refaire la même manipulation, avec la deuxième solution.

Quel est son indice d'acide I<sub>2</sub> ?

Comparer les indices d'acide I, I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>.

Quel est le rôle du pigment ZnO, dans l'évolution de l'indice d'acide, de l'huile de noix ?

Sachant que les acides gras, contenus dans une huile, sont des acides carboxyliques RCOOH (sous forme d'esters), et se transforment en savons de zinc, ou alcanooates de zinc, établir l'équation-bilan.

Les savons hydrophiles, (avides d'eau), sont la cause du gonflement des peintures mais accroissent leur souplesse. Quelle huile a-t-on intérêt à utiliser comme liant pour les peintures ?

Pour clôturer ce thème, (TP 5 et 6) je me suis fortement inspiré de l'ouvrage de **Christophe BUREAU et Mireille DEFRANCESCHI** (100 manipulations de chimie : des teintures égyptiennes aux micro-ondes), édité chez Ellipses.

Les élèves ont, d'abord, mis en évidence l'influence des interactions moléculaires sur la couleur perçue. Ils ont synthétisé le MOED ; 1-méthyl-4-[(4'-oxocyclohexa-2',5'-diénylidène)-éthylidène]-1,4-dihydro-1,4-diazepine ; par condensation de l'iodure de 1,4-diméthylpyridinium et du 3-hydroxybenzaldéhyde, puis, étudié l'influence de la polarité du solvant sur la teinte des solutions de MOED.

Ils ont ensuite observé les propriétés métachromatiques de certains colorants azoïques, très utilisés, pour restaurer les tapisseries anciennes.

Ils ont constaté la nécessité, de bien choisir la nature du sel métallique, utilisé lors du mordantage des fibres, en étudiant les

variations de teintes du PAN, 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol, avec la nature des ions métalliques.

## BIBLIOGRAPHIE

- D. et P. CHEVALLIER, P.-F. BERTRAND : *Les tapisseries d'Aubusson et de Felletin*, Bib. des Arts, Paris.
- M. HEDAYATULLAH : *Les colorants synthétiques*, P.U.F.
- L. JATTEAU : *Teinture naturelle des laines employées en tapisserie, tapis et broderie*.
- G. CHARLOT : *Chimie analytique quantitative*, Masson.
- M. DEFRANCESCHI : *144 manipulations de chimie générale et minérale*, Collection Ellipses.
- C. BUREAU et M. DEFRANCESCHI : *Des teintures égyptiennes aux micro-ondes*, Collection Ellipses.
- *Chimie minérale*, éditions Mir. Moscou.
- H. PARISELLE : *Chimie métaux*, Masson.
- M. CAPON : *Chimie des couleurs et des odeurs*, Cultures et Techniques, Nantes.
- *Actualité chimique*, Septembre-Octobre 1988.
- A. STREITWIESER et C.-H. HEATHCOCK : *Introduction to Organic chemistry*, éditions MacMillan 85.
- M. DÉRIBÉRE : *La couleur*, n° 20, Que sais-je ? P.U.F.
- *La vie mystérieuse des chefs-d'œuvres*, éditions des Musées Nationaux, 80.