



Thèse de Doctorat

Discipline : chimie

Caractérisation de composés hybrides organiques-inorganiques à base de cuivre rencontrés en peinture : étude de leur formation et transformation

Présentée par

Carlotta Santoro

à

l'Université de Cergy Pontoise

Soutenue le **5 Novembre 2013**

devant le Jury composé de :

Mme Francesca Bettini
Pr Hélène Gérard
Pr François Germinet
Pr Pascal Griesmar
Dr Michelle Gunn
Pr Nadège Lubin-Germain
Dr Michel Menu
Dr Christian Rolando

Examineur
Rapporteur
Examineur
Directeur de Thèse
Examineur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse
Rapporteur

Table des matières

REMERCIEMENTS	10
PREFACE.....	13
INTRODUCTION.....	16
CHAPITRE I : LE VERT DE GRIS DANS LA PEINTURE A HUILE	22
I.1 INTRODUCTION.....	22
I.1 STRUCTURE ET COMPOSITIONS DE PEINTURES	22
I.1.1 Définition des couches picturales.....	22
I.2 LES PIGMENTS VERTS ORGANOMETALLIQUES : LE « VERT DE GRIS » ET LE « RESINATE DE CUIVRE »	24
I.2.1 Le vert de Gris	26
I.2.2 Le « résinate de cuivre »	31
I.3 LES HUILES SICCATIVES	35
I.3.1 Evolution des matériaux utilisés en peinture. Une introduction de la peinture à huile	35
I.3.2 Définition et composition.....	36
CHAPITRE II : LE BRUNISSEMENT DES PIGMENTS A BASE DE CUIVRE : ETAT DE L'ART ET HYPOTHESES	
PRELIMINAIRES	39
II.1 ORIGINE DE LA COULEUR D'UN COMPLEXE METALLIQUE	39
II.1.1 Transitions d-d : l'ion libre et la théorie du champ cristallin.....	40
II.1.2 Colorations dues au transfert de charge métal-ligand	42
II.1.3 Colorations dues à la délocalisation électronique	43
II.2 LE CHANGEMENT CHROMATIQUE: HYPOTHESES PRELIMINAIRES	43
II.3 L'OXYDATION DES HUILES	44
II.3.1 Le procédé de séchage.....	45
II.3.2 L'effet des pigments au cuivre sur le procédé de séchage.....	50
II.3.3 La réduction du cuivre (II)	52
II.4 MODIFICATIONS DES COMPLEXES DE CUIVRE	52
II.4.1 Changement des ligands.....	52
II.4.2 Changement de l'hydratation des complexes.....	54
II.4.3 Changement de la structure des complexes	55
II.4.4 Autres hypothèses	56
II.4.5 Conclusion.....	57
II.5 STRATEGIE ET METHODOLOGIE DE TRAVAIL	58
CHAPITRE III : LES CARBOXYLATES DE CUIVRE	60
III.1 LA SYNTHÈSE DES CARBOXYLATES DE CUIVRE	60
III.1.1 Les acides choisis	60

III.1.2	<i>Synthèse des carboxylates de cuivre et méthodes testées.....</i>	63
III.1.3	<i>Choix de la méthode Robinet.....</i>	66
III.2	LA CARACTERISATION DES CARBOXYLATES	67
III.2.1	<i>Les analyses IR et la corrélation en fonction du pH du milieu réactionnel.....</i>	69
III.2.2	<i>Les analyses thermiques</i>	76
III.2.3	<i>Colorimétrie et UV-visible</i>	78
III.2.4	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	84
III.2.5	<i>Spectroscopie d’Absorption des rayons X: XAS</i>	88
III.2.6	<i>Les analyses élémentaires par combustion.....</i>	93
III.2.7	<i>Analyses en RPE</i>	94
III.3	CONCLUSIONS	96
CHAPITRE IV : L’EVOLUTION DES PIGMENTS ORGANOMETALLIQUES A BASE DE CUIVRE PENDANT LE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL: ECHANTILLONS MODELES.....		100
IV.1	CHOIX DES MODELES	100
IV.2	CHOIX DES METHODES DE VIEILLISSEMENT	105
IV.3	LES TECHNIQUES ANALYTIQUES	110
IV.4	COMPARAISON ENTRE LES SYSTEMES MODELES.....	116
IV.5	COMPARAISON ENTRE VIEILLISSEMENT THERMIQUE ET LUMIERE	124
IV.6	EVOLUTION D’UN PIGMENT AU COURS DU TEMPS : LE CAS DE L’ACETATE.....	126
IV.6.1	<i>Oxydation du film pictural</i>	129
IV.6.2	<i>Evolution de « l’environnement » du cuivre.....</i>	134
IV.7	EVOLUTION DU RESINATE.....	145
IV.8	EVOLUTION DU RAPPORT MONOMERE-DIMERE AU COURS DU TEMPS.....	152
IV.9	LE CHANGEMENT DE LA COULEUR : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	153
CHAPITRE V : ETUDE DES COUPES STRATIGRAPHIQUES ET ANALYSE DES ECHANTILLONS VIEILLIS NATURELLEMENT.....		159
V.1	ANALYSE DES MODELES DE PEINTURE SUR TOILE.....	160
V.1.1	<i>Colorimétrie et GC-MS</i>	160
V.1.2	<i>Spectroscopi infrarouge à transformée de Fourier</i>	164
V.1.3	<i>Conclusion</i>	166
V.2	RESULTATS DE L’ETUDE DES RAPPORTS D’ANALYSE	166
V.2.1	<i>Altérations et provenance géographique</i>	166
V.2.2	<i>Recherche d’un pigment ou élément chimique à l’origine des altérations.....</i>	168
V.2.3	<i>Altérations et datation.....</i>	169
V.2.4	<i>Facteurs « environnementaux »</i>	170
V.2.5	<i>Conclusion.....</i>	170
V.3	RESULTATS DE L’ANALYSE DES COUPES STRATIGRAPHIQUES	170

Table des matières

V.3.1	<i>Microscope optique</i>	171
V.3.2	<i>Le microscope électronique à balayage (MEB)</i>	171
V.3.3	<i>Résultats</i>	172
V.3.4	<i>Conclusion</i>	177
V.4	CONCLUSION	178
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	179
	BIBLIOGRAPHIE	184
A.1	LES TECHNIQUES ANALYTIQUES	211
A.1.1	<i>Techniques spectroscopies</i>	213
A.1.2	<i>Diffraction des Rayons X (XRD)</i>	218
A.1.3	<i>Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)</i>	219
A.1.4	<i>Microscopie et photographie</i>	219
A.1.5	<i>Mesures de pH</i>	220
A.1.6	<i>Analyses effectuées en collaboration externes</i>	220
A.2	LES MATERIAUX	221
A.2.1	<i>Les carboxylates de cuivre</i>	221
A.2.2	<i>Préparation des mélanges pigment- liant</i>	233
A.2.3	<i>Les modèles de peinture</i>	239
A.2.4	<i>Les coupes stratigraphiques</i>	241
	RESUME	251
	ABSTRACT	252

Liste de Figures

Figure I-1 : Schéma de la stratigraphie d'une peinture (la proportion des différentes épaisseurs n'est pas respectée).....	22
Figure I-2 : Evolution des pigments verts [http://www.webexhibits.org/pigments/intro/greens.html]	24
Figure I-3 : <i>Vierge allaitant l'Enfant entre Saint Pierre et Saint François</i> , de Alvaro Pires de Evora (1411 – 1434) ; Dijon , Musée des Beaux-arts ; Inv : D 125 Labo : F21474, photos Duval.	25
Figure I-4 : <i>Vierge entre les Vierges</i> , de Gérard David (1509 ; Rouen, musée des Beaux-Arts et de la céramique; Inv 803.4, Labo F 1264, photos Duval.	26
Figure I-5: Acétate de cuivre monohydrate [Figgis, 1956].....	28
Figure I-6 : acides Abiétadiènes.....	34
Figure I-7 : acides Pimaradiènes	35
Figure I-8 : Composants et produits de dégradation de la colophane [Daher, 2012].	35
Figure I-9 : Principaux acides gras composants les huiles siccatives	37
Figure II-1: Levée de dégénérescence des orbitales 3d d'un élément de la série de transition en environnement octaédrique.....	41
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]	43
Figure II-3 Produits d'oxydation secondaires d'acides gras insaturés présentes dans l'huile de lin [Van der Weerd, 2002].....	44
Figure II-4 : Formule développée de l'acide azélaïque	45
Figure II-5 : Formation des isomères trans, trans et trans,cis conséquence de l'oxydation de l'acide linoléique [Van der Berg 2002].....	48
Figure II-6 : Schéma des réactions pendant le processus de séchage d'une huile siccative [Van der Weerd 2002].....	49
Figure II-7 : Schéma général des réactions de vieillissement d'une huile siccative [Boyatzis 2001]	51
Figure II-8 : Représentation schématique des réactions qui peuvent se produire dans la peinture et sur les couches de vernis [Gunn, 2002].	54
Figure II-9 : Différentes structures des complexes de cuivre	56
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]:.....	57
Figure II-11 : Schéma représentant la méthodologie de travail appliquée	59
Figure III-1 : Acides heptanoïque et octanoïque.....	61
Figure III-2 : Photos de stéarates de cuivre obtenus par différentes méthodes	66
Figure III-3: Photos de carboxylates de cuivre obtenus par la méthode Robinet.....	67
Figure III-4 : Spectres infrarouge de l'acide palmitique et du palmitate de cuivre.....	69
Figure III-5 : spectres IR des carboxylates de cuivre saturés	71
Figure III-6 : spectres IR des carboxylates de cuivre insaturés	71
Figure III-7 : spectres IR de l'Abiétate et de l'Azélate	72
Figure III-8 : Structure d'un complexe bimétallique ponté.....	74
Figure III-9 : Analyse thermique différentielle, sur les carboxylates de cuivre sans insaturation.	76
Figure III-10 : Analyse thermo gravimétrique sur les carboxylates de cuivre.....	77
Figure III-11 : Chaînes de dimères : a) strictement linéaire, b) en zig-zag, c) en créneau avec décalage alternatif des dimères [Abied, 1988].	77
Figure III-12 : Spectres UV-visible des différents carboxylates de cuivre	79
Figure III-13: Représentation des coordonnées L^* , a^* et b^* selon l'espace CIELAB.....	81
Figure III-14 : Cordonnées colorimétriques a^* et b^* des différents carboxylates de cuivre	82
Figure III-15: Cordonnées colorimétriques L^* et a^* des carboxylates de cuivre	83
Figure III-16: Cordonnées colorimétriques L^*b^* des carboxylates de cuivre	83
Figure III-17 : Schéma de la loi de Bragg [http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch01/co/apprendre_ch1_21.html]	84
Figure III-18: structure de l'heptanoate de cuivre: disposition des chaînes.....	86
Figure III-19: Diffractogrammes des carboxylates à chaînes saturés (heptanoate, octanoate, palmitate and stéarate)	87
Figure III-20: Variation de la distance d en fonction de la longueur de la chaîne carbonée (Chaînes saturées)	88

Figure III-21 : Variation de la distance d en fonction de la longueur de la chaîne carbonée (Chaînes saturées et insaturées).....	88
Figure III-22 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil [Hollner, 2009, modifié]	89
Figure III-23 : Spectre XAS du stéarate de cuivre	91
Figure III-24 : Spectre XAS des carboxylates saturés	91
Figure III-25 : Spectre XAS des carboxylates saturés, Zoom	92
Figure III-26 : XAS sur les carboxylates de cuivre contenant des doubles liaisons	92
Figure III-27 : XAS sur les carboxylates de cuivre contenant des doubles liaisons (Zoom entre 8970 et 9010 eV)	93
Figure III-28 : XAS sur les carboxylates de cuivre contenant des doubles liaisons (Zoom entre 8990 et 9100 eV)	93
Figure III-29 : spectre RPE de l'heptanoate de cuivre.....	95
Figure III-30 : Spectre RPE du linoléate de cuivre.....	96
Figure III-31: Hypothèses de structure pour palmitate, stéarate et oléate de cuivre	99
Figure III-32: Hypothèses de structure pour le linéate et linoléate de cuivre	99
Figure IV-1: Acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) complexé à un ion métallique (http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Ligand)	102
Figure IV-2 : Reconstitution du vert de gris [Menouer, 2011].....	104
Figure IV-3: Spectre IR du vert de gris	105
Figure IV-4 : Représentation des niveaux d'énergie Zeeman et du couplage hyperfin pour un noyau de spin ½ couplé à un spin électronique S=1/2 [Zarkout, 2013].....	113
Figure IV-5 Attribution des signaux du monomère et du dimère dans le spectre RPE en bande X du mélange d'acétate de cuivre et d'huile de lin [Zarkout, 2013].....	114
Figure IV-6 : décomposition des tenseurs [Zarkout, 2013]	114
Figure IV-7 : Huile de lin contenant 2% (w/w) de vert de gris, après 25j de vieillissement à la lumière..	116
Figure IV-8: Huile de noix contenant le 2% (w/w) d'acétate, après 25j de vieillissement à la lumière.....	116
Figure IV-9: Linoléate (C18:2) avant et après 14 jours de vieillissement en étuve sous vide à 60°.....	117
Figure IV-10: Variation de l'angle de teinte pour l'huile de lin en absence de pigment	119
En effet l'huile de lin cuite présente des valeurs de a* moins élevées après vieillissement thermique, qui correspondent à un brunissement moindre. La variation de l'angle de teinte est par contre plus grande par rapport à l'huile de lin, car les échantillons avec de l'huile de lin cuite présentent au départ une couleur légèrement différente, plus bleue que verte, comme observé pour l'acétate dans de l'huile de lin (Figure IV-11).	119
Figure IV-12:Huile de lin contenant 2% (w/w) de Cu complexé avec EDTA après 14 jours de vieillissement en étuve sous vide à 60°.....	121
Figure IV-13 : Exemples des variations chromatiques au cours du vieillissement	123
Figure IV-14 : Mesures de pH au cours du vieillissement.....	124
Figure IV-15: Profil des acides gras pour le mélange acétate au 2% dans l'huile de lin soumis à différents types de vieillissement.	125
Figure IV-16 : Etapes de l'évolution du pigment au cours du temps.....	126
Figure IV-17 : Evolution des cordonnées colorimétriques de l'acétate de cuivre dans l'huile au cours du temps.....	127
Figure IV-18 : Variation de l'angle de teinte au cours du temps pour l'huile de lin+ acétate de cuivre. La ligne noire représente le début du vieillissement thermique.	128
Figure IV-19 : Evolution de la couleur des échantillons après 3 jours de vieillissement thermique et deux mois à l'air [Zarkout, 2013].....	129
Figure IV-20 : Spectres IR de Huile de lin+ acétate au 2%, pendant différents temps de vieillissement thermique.....	130
Figure IV-21 : Spectres IR de l'huile de lin + acétate au 2%, frais et après 14 jours de séchage	131
Figure IV-22: Spectre IR de l'huile de lin fraîche et séchée pendant 14 jours.	131
Figure IV-23: Profil des acides gras des échantillons d'huile de lin+ acétate au 2% à différentes étapes de vieillissement (frais, séchée 35 jours et vieilli en étuve 21 jours après 14 jours de séchage). Aires en % sur le total.	132
Figure IV-24: Profil des acides gras pour l'huile de lin et l'huile de lin contenant acétate vieillis thermiquement pendant 21 jours.	133
Figure IV-25 : Spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre en poudre	134
Figure IV-26 : Spectre UV-Visible de l'acétate de Cuivre.....	135

Liste de figures

Figure IV-27: Spectre XAS en Fluorescence de l'acétate de cuivre.....	136
Figure IV-28 : Spectre XAS de l'acétate de Cuivre et de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée 14 jours.....	137
Figure IV-29 : Spectre XAS de l'acétate de Cuivre et de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée, zoom entre 8970 and 9050 eV.	137
Figure IV-30 : Spectre RPE bande X de l'acétate de Cu dans l'huile de lin pendant le séchage.	138
Figure IV-31 : Spectre RPE bande X de l'acétate de Cu dans l'huile de lin pendant le séchage.	139
Figure IV-32 : Spectres UV-visible de l'acétate de cuivre et de l'acétate dans l'huile, avant et après 14 jours de séchage.	140
Figure IV-33 : Spectre XAS de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée et après 3 jours de vieillissement.....	142
Figure IV-34 : Spectre XAS de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée et après 3 jours de vieillissement, zoom entre 8970 et 9050 eV.	142
Figure IV-35 : Spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée, avant et après 3 jours de vieillissement thermique.	143
Figure IV-36 : Spectre UV-visible de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin vieillie naturellement et soumis à 21 jours de vieillissement thermique.	144
Figure IV-37 : coordonnées colorimétriques pour le résinate et le résinate mélangé à de l'huile de lin, avant et après 14 jours de vieillissement thermique	145
Figure IV-38: Absorption UV visible du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin.....	146
Figure IV-39 : XAS du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin, avant vieillissement (séché pendant 14 jours).....	146
Figure IV-40 : XAS du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin, avant vieillissement, zoom entre 8980 et 9020 eV.....	147
Figure IV-41 : Spectres XAS du Résinate dans l'huile de lin et de l'acétate dans l'huile de lin.....	147
Figure IV-42 : Spectre XAS du Résinate dans l'huile de lin et de l'acétate dans l'huile de lin (zoom entre 8970 et 9140 eV).....	148
Figure IV-43: UV visible du Résinate avant et après 28 jours de vieillissement.....	149
Figure IV-44 : spectres RPE du résinate de cuivre avant et après vieillissement, normalisés sur les signaux de g perpendiculaire.....	149
Figure IV-45: UV visible du Résinate dans l'huile de lin avant et après vieillissement.....	150
Figure IV-46 : Spectre XAS du Résinate dans l'huile de lin avant et après 21 jours de vieillissement thermique.....	151
Figure IV-47: Evolution du rapport monomère/dimère en fonction de l'amplitude des signaux RPE (a) et en fonction du temps (b) [Zarkout, 2013].	153
Figure IV-48 : hypothèse sur les espèces formées au cours du vieillissement.....	155
Figure IV-49 : Réactions de complexation du dioxygène [Zarkout, 2013].....	158
Figure V-1: Cordonnées colorimétriques a* b* pour les modèles de peinture sur toile.....	161
Figure V-2: Profil des acides gras analysés en GC-MS pour le résinate de cuivre, vieilli 295 heures à la lampe de Wood et protégé.....	162
Figure V-3 : Comparaison entre les profils d'acides gras des différents échantillons. Les données se réfèrent aux parties préalablement vieilles à la lampe de Wood.....	163
Figure V-4 : Spectre IR du vert-de-gris + huile de lin vieilli 10 jours à la lampe de Wood.....	164
Figure V-5: Spectre IR du Résinate vieilli 10 jours à la lampe de Wood.....	165
Figure V-6 : Spectre IR du blanc de plomb et vert-de-gris + huile, recouvert de résinate vieilli 10 jours à la lampe de Wood.....	166
Figure V-7 : Corrélation entre provenance des œuvres et brunissement [Bourdiel, 2012].....	167
Figure V-8 : Coupe 3454, Pieta ou déposition de croix, Jean Fouquet, 1420-1481 France, Nouans-les-Fontaines, église, F2585, manteau du vieillard, niveau du bras droit. Photographie microscope optique. Lumière naturelle x200. Image globale.....	173
Figure V-9 : 1,2 et 3 : Coupe 3453 : Pieta ou déposition de croix, Jean Fouquet, 1420-1481, manteau du vieillard à droite. Photographie microscope optique. Lumière naturelle x200(1) et fluorescence 200x(2). Image M.E.B.Détecteur BSE. X200 (3).	173
Figure V-10 : Coupe 3453 Cartographie 1 : Couche II et III + fissure, zone analysée et cartographie du Ca, P et Pb, ainsi que du Cu superposé à l'image MEB en électrons rétrodiffusés (la présence de cuivre correspond à la zone rouge).....	174

Liste de figures

Figure V-11: Coupe 3453, Cartographie III : Couche II et III et fissure ; localisation de la zone d'analyse et cartographie du Cu superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés.	174
Figure V-12 1 et 2: Coupe 3661, « L'Arrestation du Christ », Henri Met de BLES, V. 1550, Paris, Musée des arts décoratifs, PE 154, F14727, prélèvement d'un vêtement d'un homme vu de dos. Photographie microscope optique. Lumière naturelle x200 et fluorescence 200x. Image globale.....	175
Figure V-13 : Coupe 3661 Image MEB et détail de la zone de cartographie, couches III, zone contenant le globule.....	176
Figure V-14: Coupe 3661 cartographie : 1 : cartographie du Cu ; 2 : Cartographie Si (rouge), S (vert) et Ca (bleu) superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés	176
Figure V-15: Coupe 3661 : localisation de la cartographie, couches II et III, cartographie du Cu superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés; Cartographie, S (vert) et Pb (rouge) superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés.	177
Figure VI-1 : Schéma des positions possibles des altérations chromatiques.....	182
Figure A-1 : Représentation de l'angle de teinte.....	217
Figure A-2: Reconstitution du Résinate de cuivre	235
Figure A-3: Etuve utilisée pour le vieillissement thermique.....	237
Figure A-4 : Système de vieillissement à la lumière	238
Figure A-5: modèles de peinture [Bettini, 1998]	240
Figure A-6: Pieta ou déposition de croix, Jean Fouquet, 1420-1481 ; France, Nouans-les-Fontaines, église, F2585, coupes 3453; 3454 ; 3340.....	243
Figure A-7: L'arrestation du Christ, Henri Met de BLES, V. 1550, Paris, Musée des arts décoratifs, PE 154, F14727, coupe 3661	243
Figure A-8 : Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine, attribué à Piero di Cosimo;1480, Strasbourg, musée des Beaux-Arts, n°44991 , F2879, coupe 2358	243
Figure A-9: Madone de Lorette, Raphael, 1509-1510, Musée Condé, Chantilly, F4725, coupes 2077 et 2101	244
Figure A-10: St Jean Baptise, Luca di Paolo di Niccolo Paoluccio, anciennement attribué à Francesco di Gentile, 1470-1473; Avignon, Musée du Petit Palais INV 20269 / Campana 186, F2648,Coupe 1888, brun sur vert de l'architecture	244
Figure A-11: Saint Jean l'Evangeliste et Saint Erasme, Anonyme, 1475-1499, Colmar, musée d'Unterlinden, 88 RP 542, F173, coupe 2011	244
Figure A-12: Le retable des dominicains, Martin Schongauer (Atelier), 1480-1490, Colmar, musée d'Unterlinden, 88 RP 45, F 18087, coupe 15754.	245
Figure A-13: Jeune Saint Jean, Niccolo da Foligno, 1477-1480, Avignon, musée du Petit Palais, n° 2043, F 4323, coupe 1451	245
Figure A-14: Baptême du Christ, Maître de Rheinfelden, 1425-75, Dijon, musée des Beaux-Arts, D215, C2RMF68408, coupe 17014	245
Figure A-15: La Vierge et l'Enfant entre Saint Jean l'Evangeliste, Sainte Brigitte de Suède et deux anges, ansano Ciampanti, Fin XVe siècle-début XVIe siècle, Avignon, musée du petit Palais, dépôt du Musée du Louvre, MI 542 / Campana 255, F4264, coupe 2160.....	246

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier François Germinet, président de l'Université de Cergy-Pontoise, qui est à l'origine du financement de cette thèse, dans le cadre du projet PATRIMA (Fondation des sciences du patrimoine).

Je suis profondément reconnaissante à mes trois directeurs de thèse : Nadège Lubin Germain, Michel Menu et Pascal Griesmar, pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires et m'avoir donné l'opportunité d'accomplir cette expérience si importante pour ma formation et ma vie. Merci de m'avoir indiqué la direction à suivre quand je me sentais un peu perdue, pour votre aide, vos corrections et vos conseils.

Un remerciement spécial à Nadège pour avoir pensé à moi pour ce projet, malgré tous les efforts et l'attention que je lui avais déjà demandés pendant mon « Erasmus » !

Sans oublier Anna Maria Papini qui, en me proposant de partir à Cergy, a ouvert pour moi un monde de surprises et d'opportunités.

Je remercie également Marie Lavandier et Thierry Brigaud, directeurs respectivement du C2RMF et du laboratoire SOSCO, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Un grand merci à mes encadrants : Anne Solenn Le Hô, François Mirambet, Sigrid Mirabaud et Sandrine Pagès-Camagna, pour leurs conseils, leur écoute, leur aide et surtout pour avoir partagé avec moi leurs savoirs sur un si large nombre de techniques et de sujets. Travailler avec une si grande équipe, même si cela a parfois demandé un effort au niveau de l'organisation, a été extrêmement passionnant et enrichissant!

Merci à Solenn Reguer, Laurent Binet, Didier Gourier et Yann Le Du, qui grâce à leurs compétences en XAS et RPE, m'ont permis de donner à cette thèse une amplitude et une ouverture inespérés. Discuter avec eux a ouvert la voie à beaucoup de nouvelles hypothèses et perspectives.

Un grand merci également à Camille Bourdiel, Remi dos Santos et Karim Zarkout, qui à travers leurs stages ont apporté une contribution fondamentale à ce travail, et qui, grâce à leur sympathie, ont rendu notre collaboration si intéressante et agréable !

Remerciements

Merci à Aida Menouer pour ses reconstitutions des anciennes recettes et pour la belle amitié qui est née de nos échanges scientifiques.

Merci à Francesca Bettini pour sa gentillesse et pour nous avoir permis d'étudier ses échantillons de peinture, étape fondamentale pour lier les systèmes modèles et les observations sur les œuvres anciennes. Merci également à Muriel Vervat pour avoir joué le rôle d'intermédiaire dans l'échange des échantillons et pour m'avoir permis de me rendre compte du véritable impact du brunissement du vert de gris à travers une magnifique promenade dans les Uffizi.

Merci à tous mes collègues dans les deux laboratoires pour le support, les conseils, les discussions, les randonnées, les pauses café, les chocolats et les éclats de rire que nous avons partagés pendant ces trois années !!

Merci à tous mes amis qui ont partagé mon bureau itinérant dans la salle de thésards : Aurélia, Anita, Marie & Marie, Céline, Manon, Victor, Quentin, ainsi que Chloé, Kilian, Pedro, Julien, Johanna, Sophia et Marine.

Merci aussi à tous les autres membres du C2RMF, en particulier à Clotilde et à Jean-Jacques pour les conseils en colorimétrie, à Juliette, pour toutes les questions que je lui ai posées en chromatographie, à Eric, Laurent, Brice et Claire, et enfin à Abdelkader, pour son service de « SOS clavier » !

Un super merci à Elisa qui a supporté ma folie pendant trois années, à Fabio, Matthea, Yiohng, Raffaello, heureux membres du « bureau des italiens », désormais internationalisé, ainsi qu'à tous ceux qui sont passés pour partager un moka dans l'après midi: Julien, Olivier, Lofti, Florian, Marco et Emanuele. Merci également à tous les autres stagiaires, thesards, post-docs et maitres de conférence du SOSCO que j'ai connus pendant ces trois années, en particulier: Fanny, Emmanuelle, Gwenaël (surtout pour les discussions sur l'art contemporain !), Julien, Ibtissem, Stéphanie, Véronique, Nathalie, Evelyne, Jaques, Vincent, Cédric, Gregory, Nancy, Jocelyne et Nicolas (pour avoir essayé, en vain, de m'aider à cultiver les plantes) et Maud.

Merci à Vincent Cobut, Isabelle Laurent, Cedric Plesse, Nadège Riegel et Sylvaine Girard, pour leur aide lors de l'organisation et la gestion de ma mission d'enseignement.

Merci également aux autres étudiant en thèse à Cergy, surtout au « groupe Patrima » : Mélanie, Charlotte et Mickael, pour toutes les présentations que nous avons

Remerciements

faites ensemble et pour les déjeuners, à Bruno, pour son Pisco Sour et son indispensable aide avec les rideaux tombants et à Jean Marie, pour son aide dans un tragicomique après midi sur Latec!

Merci à tous mes amis de Paris, notamment à mes points de repère pendant ces trois ans : Samia, Aziz, Katherine, Livia, Karim et Agnieska. Merci aussi à Lucilla, Alessandra, Antoine, Soumia, Yassmina, Mattia et tous les autres qui ont partagé avec moi une partie de ce parcours.

Merci à Elvis, car, bien que nos chemins soient maintenant séparés, sa confiance en moi et son encouragement ont été fondamentaux pour arriver au bout de cette recherche.

Merci à mes parents et à Eva qui sont toujours mes références.

Et enfin un grand merci à tous mes vrais amis qui, à Florence où éparpillés dans le monde, ont toujours été à mes côtés dans les joies et dans les moments difficiles, quel que soit le nombre de kilomètres entre nous.

Préface

La présente thèse, issue de la collaboration multidisciplinaire entre scientifiques de différents domaines et restaurateurs, a été parmi les premières financées par le labex PATRIMA, projet dont elle représente parfaitement l'esprit et la finalité.

Le labex, mis en œuvre par les universités de Cergy-Pontoise (UCP) et de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ), réunit environ 200 scientifiques et experts de haut niveau, issus d'institutions patrimoniales prestigieuses telles que le Musée du Louvre, la Bibliothèque Nationale de France, le Musée du Quai Branly, ou le Château de Versailles, ainsi que nombreux laboratoires dépendant du Ministère de la Culture, du CNRS, du CEA et de l'Université Paris-XI.

L'originalité de PATRIMA tient à son approche interdisciplinaire « qui considère le patrimoine matériel comme un objet de savoir commun aux sciences de l'homme (histoire et histoire de l'art, littérature, esthétique et philosophie...) et aux sciences exactes (physique, chimie, informatique...) et qui associe des représentants de toutes les disciplines » tels que chercheurs, conservateurs et restaurateurs.

Les résultats qui seront présentés sont en effet la convergence de plusieurs compétences et disciplines : la thèse a été conduite en co-direction entre les laboratoires SOSCO (laboratoire de Synthèse Organique Sélective et de Chimie bioOrganique) de l'université de Cergy-Pontoise et le C2RMF (Centre de Recherche et Restauration des Musées de France), mais a demandé la collaboration aussi de nombreux autres partenaires, tels que la ligne DIFF-ABS du synchrotron Soleil, l'université Henri-Poincaré Nancy I, l'INP (Institut national du Patrimoine), et Chimie-ParisTech. Les échantillons vieillis de façon naturelle et les reconstitutions d'anciennes recettes ont impliqué la participation de restaurateurs ou étudiants en restauration provenant du Palazzo Spinelli de Florence et de l'université de Paris I.

Les laboratoires concernés

Le SOSCO

Le laboratoire de Synthèse Organique Sélective et de Chimie bioOrganique (SOSCO) est un laboratoire de Recherche de l'Université de Cergy-Pontoise (UCP) situé sur le site universitaire de Neuville. Le laboratoire est dirigé par le Professeur T. Brigaud

et regroupe des chercheurs sur la thématique générale du diagnostic moléculaire et des biomolécules pour la Santé.

La spécialité du SOSCO concerne la synthèse, la caractérisation et l'évaluation de ces biomolécules, ainsi que la mise au point de nouvelles méthodologies, en particulier celles respectueuses de l'environnement. A partir de 2010, les Universités de Cergy-Pontoise et de Florence (Italie) ont signé une convention qui associe les laboratoires SOSCO (Cergy-Pontoise) et PeptLab (Florence). Les objectifs de ce partenariat sont de promouvoir le développement de projets de recherche, de favoriser la mobilité des doctorants et des chercheurs, de mettre en commun les compétences et d'optimiser l'utilisation de l'instrumentation scientifique.

Le Laboratoire SATIE (UMR 8029)

Le Laboratoire Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie (SATIE) est une unité mixte de recherche du CNRS constitué d'une centaine de chercheurs permanents répartis sur plusieurs établissements : l'ENS Cachan, le CNAM-Paris et l'Université Cergy-Pontoise. Structuré en deux pôles CSEE (Composants et Systèmes pour l'Energie Electrique) et le pôle SIAME (Système d'Information et d'analyses Multi-échelles), les thématiques de recherche du laboratoire SATIE concernent les domaines de l'EEA (Electrotechnique, Electronique, Automatique), de la physique appliquée, de la physique des systèmes et des biomicrosystèmes. Parmi les thématiques développées par SIAME, on trouve l'élaboration de biomicrosystèmes, biocapteurs, et nouveaux matériaux fonctionnalisés, le CND, l'imagerie et l'élaboration de systèmes de caractérisation multi-physiques et multi-échelle.

Le C2RMF

Le C2RMF est le centre de Recherche et Restauration des Musées de France. Il a pour mission de mettre en œuvre, en liaison avec les conservateurs responsables des collections, la politique du service des musées de France de la direction générale des patrimoines en matière de recherche, de conservation préventive et de restauration des collections des musées de France.

Il constitue et conserve une documentation sur les matériaux, les techniques et la restauration des œuvres des musées, et il peut administrer les laboratoires et les ateliers de restauration qui lui sont rattachés par arrêté du ministre chargé de la Culture.

Le C2RMF se répartit sur trois sites : le laboratoire du Carrousel et les ateliers de Flore, à Paris, à proximité des grandes collections du Louvre, et les ateliers de la Petite écurie du roi, à Versailles.

Ce centre a été créé par un arrêté du Ministre de la Culture et de la Communication le 16 décembre 1998. Il s'agit d'un service à compétence nationale résultant de la fusion du Laboratoire de recherche et du Service de restauration des musées de France.

Introduction

Cette thèse a pour but la compréhension du mécanisme chimique responsable du brunissement de certains pigments verts à base de cuivre utilisés en peinture dès l'Antiquité jusqu'à la Renaissance. La variation chromatique comporte une perte de lisibilité de l'œuvre et pose un important problème de conservation/restauration. D'un point de vue chimique, on peut définir les pigments concernés comme des complexes organométalliques de cuivre (II) à différents degrés d'hydratation. Ces pigments sont généralement connus sous le nom de « *vert de gris* » et « *résinate de cuivre* », appellations qui peuvent correspondre à des significations différentes, selon le spécialiste qui les emploie.

En effet, les peintures sont des systèmes complexes et dynamiques en continuelle évolution; leur investigation demande la collaboration d'experts de différents domaines, tels que des historiens de l'art, des restaurateurs et des scientifiques.

La coopération entre ces divers acteurs est fondamentale pour la caractérisation de l'objet (étude des matériaux et des techniques de production) ainsi que pour sa conservation. Mais le dialogue entre les parties, essentiel pour définir une méthodologie d'intervention, s'avère parfois délicat et demande une grande attention dans la définition d'une terminologie commune.

Un des premiers défis de cette étude a été donc celui de mettre en relation les chercheurs des différents disciplines et de cordonner les diverses expériences par la définition d'un langage commun.

Le terme « *vert de gris* », sous une unique dénomination, rassemble une multiplicité de composés correspondant aux acétates de cuivre (II) à différents degrés d'hydratation [Kunh, 1970], [San Andres, 2010]. Ceux-ci peuvent être obtenus selon de nombreuses « recettes » élaborées par les artistes. Communément, ces complexes sont obtenus par l'oxydation du cuivre métallique en présence de vinaigre. Cependant, selon l'artiste et la région où l'œuvre a été préparée, les recettes du « *vert de gris* » peuvent contenir aussi de nombreux autres ingrédients, tels que du sel, du miel ou de l'urine. Ces recettes, parfois incomplètes, ne mentionnent pas toujours les quantités ni même les proportions des ingrédients nécessaires.

Les « *résinates de cuivre* » sont des complexes de cuivre (II) ayant pour ligands les acides terpéniques constituant les résines naturelles, notamment l'acide abiétique et ses composés de dégradation [Colombini, 2001]. Ces pigments peuvent être obtenus par dissolution de l'acétate de cuivre (II) dans les résines naturelles, et être éventuellement dilués dans de l'huile siccatrice.

Paradoxalement cette appellation désigne aussi le produit de transformation du « *vert de gris* » qui se forme dans les couches picturales par interaction avec les vernis appliqués à la surface de l'œuvre d'art.

La définition difficile des pigments donne une idée de la complexité du sujet de cette thèse, dont la description des matériaux picturaux n'est que l'étape préliminaire, pour l'étude des innombrables transformations qui ont lieu dans la peinture lors de son vieillissement.

Le premier chapitre sera donc consacré à la présentation des matériaux et à leur définition d'un point de vue chimique et historique. Après avoir décrit la structure d'une peinture et le contexte historique de l'utilisation des pigments verts à base de cuivre, les différents types d'acétate qui peuvent correspondre au terme « *vert de gris* » seront présentés. Seront ensuite donnés des exemples de recettes anciennes utilisés pour obtenir ces pigments organométalliques. Enfin une description des principales résines naturelles utilisées pour les préparations des « *résinates* » sera fournie, à travers la définition des acides qui les composent.

Le chapitre se terminera avec une description des liants utilisés pour appliquer les pigments. Ceux-ci ne peuvent pas être négligés pour la compréhension du procédé d'altération.

En fait, une difficulté supplémentaire dans cette étude réside dans le fait que les pigments peuvent interagir avec les liants et les vernis déposés sur la toile, soit lors de la conception de l'œuvre, soit lors des restaurations successives. Pendant le Moyen Age et la Renaissance, avec une large utilisation de la peinture à l'huile, un brunissement ou un jaunissement des couches picturales vertes contenant ces pigments a été souvent observé. Déjà Cennini¹ avait remarqué que le *vert de gris* «*est beau à l'œil, mais il ne dure pas*» ou

¹ CENNINI C. d'A. The craftsman's handbook, «Il libro dell'Arte», Traduit par Daniel V. Thompson, Jr., New York, éditions Dover, 1954.

Pernety², en 1757, avait écrit que: « *le vert de gris est un poison pour tous les animaux aussi bien que pour les couleurs; si quelqu'un souhaite l'utiliser en peinture à l'huile, celui-là doit l'utiliser pur ou au pire mélangé avec du noir. Il ruine toutes les couleurs [...]* ».

Par contre, dans des peintures plus anciennes, comme celles du Moyen-Age [Woudhuysen, 1995], ou en présence de liants à base de détrempe, ce pigment a gardé souvent sa couleur originale. La variation de la couleur donc ne se produit pas de façon systématique. Dans certains tableaux, le pigment a conservé sa teinte verte. En outre parfois dans une même œuvre, peuvent coexister des zones altérées (brunies ou noires) et des zones non altérées (vertes).

A l'heure actuelle, le mécanisme à l'origine de ce changement chromatique n'a toujours pas été clairement identifié bien que plusieurs études aient été réalisées ces 20 dernières années sur ce sujet [Ioakimoglou, 1999], [Boyatzis, 2002], [Gunn, 2002], [Altavilla, 2006], [Cartechini, 2008]. Cette situation comporte des difficultés pour la conservation et la restauration des œuvres. Un problème central qui se pose est par exemple la conservation ou le retrait de ces couches brunies, qui modifient et altèrent la perception de l'œuvre.

Le but du deuxième chapitre est de faire le point sur les connaissances actuelles du sujet et de répertorier les différentes théories formulées jusqu'à aujourd'hui pour expliquer le changement chromatique. Ce chapitre constitue donc l'état de l'art. Les résultats issus de la littérature seront précédés d'une brève description des mécanismes physiques qui sont à l'origine de la couleur d'un complexe métallique.

Dans la plupart des articles étudiés, pour caractériser et comprendre les réactions chimiques qui ont lieu dans les couches de préparation, picturales et vernies, l'approche classique est l'examen in situ des œuvres par des techniques non-invasives ou par prélèvement de micro échantillons.

Cependant cet examen, du à la complexité du système analysé (un système multicouches caractérisé par une large hétérogénéité des matériaux et qui comprend pigment, liants, charges et colorants) ou à la quantité réduite de matériel disponible, s'avère souvent difficile. En effet, les peintures sont des microcosmes où entrent en jeu

² PERNETY, A.J. Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure, Genève, Minkoff Reprint, réédition de 1972, p.547, cité par cité par WOULDHUYSEN-KELLER, R., "Aspect of painting Techniques in the use of Verdigrisand Copper Resinate", Looking through paintings, Leyde, 1998.

des interactions entre les couches sous et sus-jacentes et l'environnement externe. Les modifications du milieu, parfois difficilement prévisibles, sont dépendantes d'une multiplicité de facteurs, comme les conditions d'éclairage, l'humidité, la température ou plus généralement l'environnement de conservation.

L'étude des coupes stratigraphiques est compliquée car les propriétés chimiques, physiques et mécaniques des niveaux adjacents peuvent être complètement différentes. Dans le cadre de l'étude des pigments organométalliques à base de cuivre, chaque couche étudiée peut contenir des pigments, des triglycérides, des acides gras libres et des carboxylates de cuivre (II) mélangés entre eux, de sorte que l'environnement du métal est difficile à caractériser. L'idéal serait d'analyser individuellement chaque strate, mais la séparation est parfois impossible; des inhomogénéités se retrouvent même à une échelle microscopique. Pour élucider le mécanisme de dégradation, une méthodologie est nécessaire: en partant de modèles simplifiés le système est progressivement complexifié pour se rapprocher à la réalité des œuvres.

C'est pour cela que dans le cadre de ce travail de thèse, il a été choisi de suivre une procédure « inverse », basée sur la reconstitution des composés utilisés par les artistes et de ceux qui peuvent se former dans les couches picturales, et sur l'étude de leur structure, avant et après un vieillissement accéléré.

Les modèles se dévisent en simplifiés, intermédiaires et complexes. Les modèles simplifiés sont des carboxylates de cuivre employés en tant que pigments ou qui peuvent se former par réaction des sels de cuivre (II) avec les principaux composés des huiles siccatives et des résines (acides gras et acides terpéniques). L'influence de plusieurs paramètres (stœchiométrie ligand/ Cu^{2+} , nature du contre ion et du liant organique, solvant, pH, température et temps de réaction) sur la structure a été étudiée à partir d'une série de composés modèles synthétisés en laboratoire. Les résultats de cette étude systématique et les hypothèses sur la structure des carboxylates qui en résultent font l'objet du chapitre III.

Le système a été ensuite complexifié, en mélangeant liants (huiles siccatives éventuellement pré-polymerisées) et différents pigments à base de cuivre (II), plus ou moins hydratés, en proportions variées. Les échantillons ont été soumis à un vieillissement accéléré en étuve, thermique ou à la lumière, afin de déterminer les conditions du changement de couleur, et de comprendre les modifications structurales des

molécules de départ sous l'action de facteurs externes (action de l'humidité, de la température et de la lumière).

Cette méthodologie tente de simuler les réactions qui ont lieu dans les peintures et de comprendre le mécanisme de dégradation. Le choix des systèmes pris comme modèles se base sur les connaissances préliminaires de la réactivité des composés au cuivre (II), ainsi que sur une recherche bibliographique sur les anciennes « recettes » d'élaboration du « *vert de gris* » issues des traités de peinture de la fin du Moyen Age et de la Renaissance [Bourdiel, 2012]. Cette étude préliminaire a permis de choisir les composants à mélanger, et de cerner quels types de paramètres, mentionnés dans les sources anciennes de techniques picturales, sont potentiellement responsables du brunissement. En outre, une collaboration avec Aida Menouer étudiante en restauration de l'Université Paris I a permis de travailler sur des pigments obtenus par reconstitution des anciennes recettes [Menouer, 2011].

Les produits de départ et les composés de dégradation ont été caractérisés par différentes techniques. La morphologie et la répartition chimique du cuivre au sein des systèmes ont été étudiées par MEB -EDS³. La structure moléculaire a été caractérisée par IRTF et micro-Raman et diffraction des rayons X. La caractérisation des liants et de leurs produits de dégradation a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Parallèlement l'étude des propriétés optiques a été réalisée par spectroscopie UV-visible. Des analyses en RPE et par spectroscopie d'absorption des rayons X, avant et après vieillissement ont permis de suivre l'évolution de la structure des complexes au cours du vieillissement. L'étude des résultats analytiques permet d'évaluer l'influence des différents facteurs sur la couleur finale et de formuler des nouvelles hypothèses sur le mécanisme de changement chromatique. La discussion de ces résultats fait l'objet du chapitre IV. L'ensemble des données analytiques collectés sur les mélanges pigments-liants et sur les carboxylates de cuivre est par contre consultable en annexe (Annexe A).

Les chapitres III et IV constituent la première étape du travail, c'est à dire la phase de caractérisation des systèmes modèles préparés en laboratoire et vieillis de façon artificielle.

³ Pour la signification des sigles voir la liste des abréviations

La deuxième étape, dont le but est de se rapprocher de plus en plus de la « réalité » des œuvres a été aussi structurée sur des niveaux de complexité croissante. D'abord, ont été analysées des peintures modèles, réalisés par une restauratrice [Bettini, 1998] et vieillis naturellement pendant 15 ans et ensuite des coupes stratigraphiques sur les échantillons prélevés sur des œuvres datant de la fin de la Renaissance. Les peintures modèles, six en total, ont été étalées sur toile pre-préparée avec une « imprimatura » de gypse et colle de lapin. Ils contiennent du *résinate* ou du *vert de gris* en liant huileux ou à l'œuf, seul ou en mélange avec d'autres pigments, principalement à base de plomb (blanc ou jaune de plomb). Ces spécimens ont subi un vieillissement naturel à l'air du laboratoire à partir de la fin des années 90. Ils représentent donc des modèles au plus proche toiles originales, avec l'avantage de pouvoir disposer d'une remarquable quantité de matière pour les analyses. Leur caractérisation a été effectuée avec les mêmes techniques utilisées pour les carboxylates ou les échantillons fraîchement préparés.

Par contre, les coupes stratigraphiques font partie de l'archive du C2RMF. Elles ont été observées au microscope optique et au MEB, en effectuant une cartographie afin d'étudier la variation de la concentration de cuivre II en fonction de la couleur, et l'éventuelle présence d'autres éléments.

Les résultats de l'analyse des échantillons vieillis naturellement (pendant 15 ans ou plusieurs siècles) font l'objet du chapitre V.

Dans la conclusion, les données collectées à différents niveaux de complexité, sont reprises et comparées entre elles. Ce travail permet à la fois de mieux comprendre les mécanismes de formation et de transformation au cours du vieillissement et de valider ou d'invalider certaines hypothèses concernant les changements des propriétés optiques observées.

Chapitre I : Le vert de gris dans la peinture à huile

I.1 Introduction

Dans ce premier chapitre seront présentées les techniques utilisées en peinture, à travers la description de la stratigraphie d'une oeuvre, et seront définis les matériaux employés, leur composition et leur fonction.

Nous présenterons ensuite plus en détail le « vert de gris » et le « résinate de cuivre » à travers leur caractérisation d'un point de vue chimique ainsi qu'historique. Des recettes et des exemples d'utilisation seront indiqués.

Une deuxième partie sera dévolue à la description de la fonction et de la composition des huiles siccatives, utilisées comme liants des pigments.

I.1 Structure et compositions de peintures

I.1.1 Définition des couches picturales

Les tableaux peuvent être considérés comme des systèmes d'une remarquable variété et complexité. Ils sont constitués par plusieurs couches picturales, appliquées sur un support préalablement préparé comme le montre la Figure I-1.

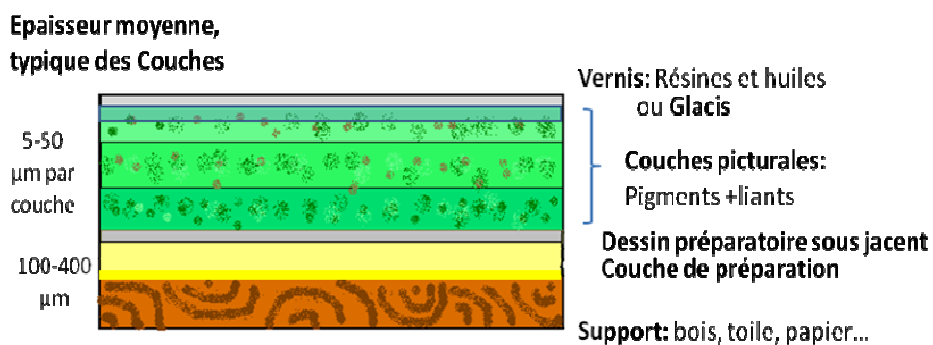


Figure I-1 : Schéma de la stratigraphie d'une peinture (la proportion des différentes épaisseurs n'est pas respectée).

Le **support** consiste généralement en un panneau de bois, dont l'usage est progressivement remplacé au cours du XVI^{ème} siècle par de la toile, plus pratique à transporter.

La première couche posée sur le support est la **couche d'encollage**. À base de colles de peau, cette couche modifie la porosité du support et l'isole des couches successives. Sur la couche d'encollage est posée la **couche préparatoire** [Garcia, 1990]. Elle est formée de colle et de sulfate ou carbonate de calcium (dans certains cas elle contient aussi du blanc de plomb). La préparation joue un rôle mécanique, en permettant à la matière picturale des couches sus-jacentes de s'ancrer; esthétique, elle fournit une surface homogène, de couleur neutre, blanc ou gris [Van der Weerd J., 2002]; et technique, elle va déterminer la porosité de la surface sur laquelle les couches picturales vont être appliquées.

Parfois entre les couches de préparation et les couches picturales se trouvent une ou deux **couches d'impression**. Constituées de liants aqueux dans les cas de préparation maigre, ou à l'huile, dans le cas de préparations grasses, elles ont une fonction imperméabilisante. Leur présence est presque systématique lorsque la peinture est à l'huile, car elles permettent d'éviter que la couche peinte ne soit absorbée par le gypse [Simonot, 2002].

Les peintres réalisent souvent un **dessin** avant de poser les couches picturales. Ce dessin peut être réalisé en utilisant du charbon, de l'encre, de la sanguine ou bien encore de la craie. L'artiste peut aussi reporter sur la préparation un dessin effectué auparavant sur papier perforé suivant le contour de la composition (méthode du « Spolvero »).

Les couches picturales sont variables par leur nombre, leur épaisseur et leur composition. Ce sont des systèmes hétérogènes comportant un liant dans lequel sont mélangées et dispersées des particules colorées absorbantes et diffusantes, les pigments. Contrairement aux colorants solubles, les pigments sont des particules solides très fines (entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres), insolubles, que l'on peut mettre en suspension dans un milieu aqueux ou huileux [Champetier, 1956].

Le liant est un constituant filmogène, assurant la cohésion et l'adhérence de la peinture au support et lui conférant, en fonction de sa nature, différentes propriétés mécaniques, physiques, optiques et chimiques [Pincas, 1991]. Le liant, initialement fluide, devient solide après le séchage.

Au dessus des couches colorées, on peut trouver un **verniss**. Ce vernis constitue une couche transparente qui présente plusieurs fonctions : elle joue un rôle optique, en

changeant la saturation des couleurs et la brillance, et, dans une moindre mesure, un rôle de protection des couches sous-jacentes contre l'abrasion et les dépôts [De la Rie, 1987].

Au dessous ou à la place du vernis, peut être déposé un **glacis**. Les glacis sont utilisés à partir du XV^{ème} siècle dans la peinture à l'huile. Un glacis est une couche translucide colorée, capable de donner des effets de transparence et d'intensifier les tons. Le glacis est constitué d'une faible concentration de pigments dans le liant. Il s'applique en couches fines superposées, en quantité croissante de liant, parce qu'une partie est destinée à accrocher la couche inférieure [Garcia, 1990]. En augmentant l'épaisseur ou le nombre de couches les couleurs deviennent plus profondes (i.e. plus sombres et plus saturées) [Simonot, 2002].

I.2 Les pigments verts organométalliques : le « *vert de gris* » et le « *résinate de cuivre* »

Jusqu'au XVIII^{ème} siècle, quand les innovations technologiques ont permis un important élargissement de la palette du peintre, les variétés de verts disponibles étaient plutôt limitées. C'est pour cette raison ainsi que pour leur caractéristique de brillance et transparence, que le vert de gris et les résinates de cuivre étaient si répandus, malgré leur tendance au brunissement connue depuis l'Antiquité.

Préhistoire	Antiquité			500-1200	1300	1400	1500	1600	1700	1750	1800	1850	1900	1950
	Egyptiens	Grecs	Romains											
	Malachite													
	Terre verte													
	Vert de gris													
	Résinate de cuivre													
	Vert cobalt (1780)													
	Vert émeraude(1814)													

Figure I-2 : Evolution des pigments verts [http://www.webexhibits.org/pigments/intro/greens.html]

Le brunissement n'est pas systématique^{4,5}, bien que visible dans une importante partie des œuvres de la Renaissance. Deux exemples opposés sont la « *Vierge allaitant l'Enfant entre Saint Pierre et Saint François* » (Figure I-3), où le manteau de la Vierge a complètement bruni; et la « *Vierge entre les Vierges* » (Figure I-4), de Gérard David (1509), où le vert n'a pas viré.

Dans un même tableau peuvent en outre, coexister des zones brunies et des zones non altérées qui ont conservé leur teinte verte.



Figure I-3 : *Vierge allaitant l'Enfant entre Saint Pierre et Saint François*, de Alvaro Pires de Evora (1411 – 1434) ; Dijon, Musée des Beaux-arts ; Inv : D 125 Labo : F21474, photos Duval.

⁴ Il existe des auteurs, comme Dosso Dossi, qui semblent avoir trouvé la façon d'empêcher le changement chromatique. Ceux qui trouvaient les recettes pour obtenir de teintes stables avaient en général la tendance à les garder bien secrètes, dans une optique de concurrence.

⁵ Certaines reconstitutions de recettes anciennes semblent indiquer un brunissement préférentiel des résinates de cuivre préparés à partir de vert de gris non distillé (c'est-à-dire d'acétate de cuivre basique) [Woudhuysen-Keller, 1995].



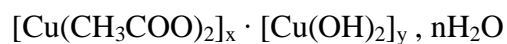
Figure I-4 : *Vierge entre les Vierges*, de Gérard David (1509 ; Rouen, musée des Beaux-Arts et de la céramique; Inv 803.4, Labo F 1264, photos Duval.

1.2.1 Le vert de Gris

1.2.1.1. Vert de gris neutre et basique

Souvent, d'après les recettes anciennes et dans le langage courant (restaurateur, historien), le terme « *Vert de gris* » est un terme générique renvoyant à une diversité de composés formés lors de l'action du vinaigre sur du cuivre métallique ou ses alliages, avec dans certains cas l'addition de sel (NaCl). En effet au cours de cette réaction, différents composés peuvent se former selon les modes de préparation et les produits utilisés (hydroxydes de cuivre, acétates, chlorures de cuivre).

Depuis les travaux d'Hermann Kühn [Kühn, 1970], il est convenu que le « *vert de gris* » désigne uniquement les sels de cuivre de l'acide acétique (acétates de cuivre (II)) répondant à la formule générale:



Dans le cadre de cette thèse, nous nous référerons à cette désignation plus restreinte.

En outre, les acétates de cuivre (II) comprennent une remarquable variété de composés différents, leur couleur pouvant varier du vert au bleu. Selon leur composition

chimique on distingue deux types de « vert de gris » : les acétates neutres et les acétates basiques.

Les acétates basiques sont formés par réaction des vapeurs d'acide acétique et d'eau sur le cuivre ou sur ses alliages [Kühn, 1970]. Selon J. Gauthier [Gauthier 1958] le vert de gris basique peut contenir différents acétates comme indiqué dans le Tableau I-1 :

	Formule chimique	Dénomination	Couleur
1*	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$	2:1:5	bleu
2*	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$	1:1:5	bleu
3*	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$	1:2:0	bleu
4*	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3, 2\text{H}_2\text{O}$	1:3:2	Vert
5**	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_4, 3\text{H}_2\text{O}$	1:4:3	bleu

Tableau I-1 Liste des différents verts de gris basiques répertoriés par J.Gauthier (*) et par G. Rahn-Kolterman(**)

Selon les conditions de préparation les acétates basiques peuvent être présents isolés ou en mélange ; en particulier on peut retrouver des mélanges de composés soit de 2:1:5 et 1:1:5 ; soit de 1:1:5 et 1:3:2.

Le composé 1:2:0 semble avoir été analysé seulement isolé [Perego, 2005].

Le vert de gris neutre est un acétate de cuivre monohydrate dont la formule est la suivante : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$. Ce composé, de couleur bleu-vert, se forme par dissolution des acétates basiques dans l'acide acétique.

Les deux types de vert de gris, basique et neutre, tendent à virer du bleu vert au vert pendant les premiers mois de leur application. Dans les acétates neutres, le changement de la couleur est généralement moins prononcé, ce qui explique que le vert de gris neutre a été préféré comme pigment, quoique plus onéreux car nécessitant une purification ultérieure [Van Eikema Hommes 2002].

1.2.1.2 Structure des acétates de Cuivre

L'acétate de cuivre neutre, c'est à dire l'acétate de cuivre monohydrate, présente à l'état solide une structure bien connue. Elle a été clairement déterminée⁶ en 1953 par J. N.

⁶ Des études préliminaires avaient été conduites par Brooke [Brooke, 1823, Annals of Philosophy, 22, 6, 38], Schaubus [Schaubus, 1855, Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter

Niekerk et F.R.L. Schoening [Niekerk, 1953] et décrite à nouveau plusieurs fois dans la littérature [Figgis, 1956], [Kato, 1964], [Jotham, 1970], [Brown, 1972], [Abied,1988], [Ibn-Elhaj ,1992], [Cartechini, 2008].

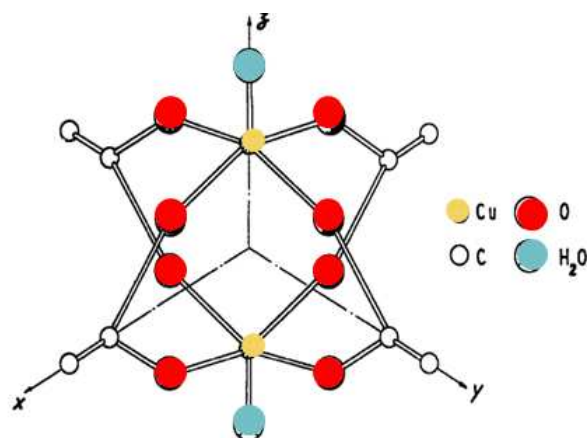


Figure I-5: Acétate de cuivre monohydrate [Figgis, 1956]

L'acétate monohydrate présente une structure structure binucléaire dans laquelle les atomes de cuivre sont liées par paire à 4 groupes acétates avec 2 molécules d'eau en position terminale. Les deux atomes de cuivre sont distants de 2,64 Å [Figgis , 1956]. Cette distance est légèrement plus grande que la distance Cu–Cu dans le cuivre métallique (2,56 Å). Dans cette structure les deux groupes acétates bidentés sont pontants et assurent une structure coplanaire.

La maille élémentaire, contient 4 molécules de $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Elle adopte une symétrie monoclinique (groupe spatial C_2/c ; $a = 13,16 \text{ \AA}$; $b = 8,56 \text{ \AA}$; $c = 13,86 \text{ \AA}$, $\beta = 117^\circ$ [Brown, 1972].

R. D. Harcourt [Harcourt, 1986] suggère une structure dimérique aussi pour la forme anhydre. En effet, il déclare que les carboxylates de cuivre sont une large classe de composés avec la même structure, de formule générale : $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4\text{L}_n$ où $n = 0$ ou $n = 2$.

1.2.1.3 Contexte historique et anciennes recettes

Une étude approfondie de la terminologie employée au cours du temps pour définir le « vert de gris » et des anciennes recettes utilisées pour l'obtenir, a fait l'objet du mémoire de Camille Bourdiel, étudiant à l'école du Louvre [Bourdiel, 2012]. Les

Produite], Groth [Groth ,1910 ,Chemische Kristallographie] et Hull [Hull, 1938, Univer.of Pittsburgh. Bull., 35, 142].

paragraphes suivants, largement influencés par son travail, visent à préciser le contexte historique et à montrer la variété d'appellation et préparations liées à ce pigment.

1.2.1.3.1 Terminologie et méthodes de préparation

Pour le chimiste, la définition du terme « *vert de gris* », correspond une multiplicité de composés. Cependant, au cours du temps, les « *verts de gris* » ont été désignés par des termes assez variés. Par exemple « *viride hispanicum*⁷ » ou « *viride Grecum*⁸ », font référence à la région d'origine du pigment. « *Viride aeris*⁹ » et « *verderame*¹⁰ », littéralement « *vert au cuivre* », font plutôt référence au matériau utilisé pour produire le pigment [Bourdiel, 2012].

Déjà au IV^{ème} siècle avant J.C., Théophraste, considéré comme un des premiers minéralogistes grecs, décrit la recette du « *vert de gris* »: des lames de cuivre étaient immergées pendant 10 jours environ dans des bocaux de terre cuite contenant du vinaigre [Bettini, 1998].

La réaction du cuivre en présence de vinaigre est à la base d'une diversité de recettes décrites dans des traités de peinture¹¹. Le problème de ces textes est qu'ils sont souvent des transcriptions, faites par des « hommes doctes », qui n'ont pas forcément l'expérience directe de la pratique de ces recettes, et qui ont essayé de rassembler les indications transmises oralement pendant longtemps [Bourdiel, 2012].

Ainsi ces recettes, souvent imprécises, ne mentionnent pas les quantités ni même les proportions des ingrédients nécessaires à la mise en œuvre. De plus, les termes utilisés sont souvent ambigus, rendant difficile une reproduction des recettes.

Dans ces traités sont souvent indiqués des conseils d'utilisation et des indications comme l'incompatibilité avec d'autres pigments, ou la façon de les étaler. Par exemple Cennini dans « *il libro dell'Arte* » conseille de pas mélanger le « *vert de gris* » avec le blanc de plomb parce qu'ils se dégradent réciproquement.

⁷ THEOPHILE, *Diversarium Artium Schedules* English editino by C.R. Dodwell, Theophilus, The various arts, Thomas Nelson and Sons Ltd., London 1961.

⁸ PIERRE DE SAINT AUDEMAR, *Liber magistri Petri de Sancto audemaro de coloribus faciendis*, XIIIe-XIVe, publié par MERRIFIELD M., *op. cit.*

⁹ GUINEAU B., *Glossaire des matériaux de la couleur*, Brepols, 2005, p 771.

¹⁰ CENNINI C. d'A. *The craftsman's handbook*, « *Il libro dell'Arte* », Traduit par Daniel V. Thompson, Jr., New York, éditions Dover, 1954.

¹¹ Une grosse partie de ces traités est disponible actuellement grâce à la collection mise en place par Merrifield en [Merrifield, 1849]

C'est surtout pendant le Moyen Age que la description des recettes se précise.

Theophilus, au XI^{ème} siècle, dans la « *Schedula diversarum artium* » propose plusieurs recettes, toutes basées sur l'immersion de lames de cuivre dans le vinaigre mais avec certaines variantes comme l'adjonction d'urine, de sel ou de sels d'ammoniaque. L'ensemble était ensuite généralement exposé au soleil jusqu'à ce que le mélange sèche.

Dans le « *Mappae clavicula* », un recueil de textes dont les premiers auraient été rédigés au I^{er} siècle avant J.C. et enrichis ensuite au IV^{ème} et XII^{ème} siècle, on trouve des variantes qui proposent de mélanger le « *vert de gris* » et du miel, probablement pour le rendre plus homogène et plus facile à étaler [Halleux, 1990].

L'ajout des différents ingrédients est donc assez répandu : Pierre Le Brun¹² dans son « *Recueil des essais des merveilles de la peinture* », conseille de détremper au vinaigre les lames de cuivre en présence, entre autres, de levain de froment, alors que Petrus de Saint Audemar¹³ propose d'utiliser de la bière à la place du vinaigre.

Le contact direct du cuivre avec le vinaigre peut être ou non conseillé, selon les recettes. Dans le *Manuscrit de Bologne*, un traité de la fin du XIV^{ème} siècle, on y retrouve les deux indications [Merrifield M, 1849].

En général, l'utilisation du vinaigre permet la dissolution du vert de gris basique qui s'accompagne de la formation de vert de gris neutre [Kuhn, 1970]. Un exemple de cette « purification » est reporté dans le chapitre 32 du *manuscrit de Padoue* : le « *vert de gris* » était plongé dans le vinaigre et laissé à macérer jusqu'à ce que ce dernier devienne bleu [Wouhuysen-Keller R., 1995].

1.2.1.3.2 *Conseils d'utilisation*

Souvent, outre les recettes, les traités donnent des conseils d'utilisation du pigment. Pendant la Renaissance, même Leonardo da Vinci dans son « *Trattato della pittura* » cite le « *vert de gris* », en mettant en évidence le fait qu'il perd sa beauté au cours du temps, notamment s'il est mélangé à l'huile et s'il n'est pas vernis tout de suite. Leonardo conseille de mélanger le « *vert de gris* » avec du safran ou avec de « l'aloë camellino », un jus de couleur jaune provenant d'une plante.

¹² voir [Merrifield, 1849].

¹³ Petrus de Saint Audemar, « *Liber magistri Petri de Sancto audemaro de coloribus faciendis* », XIIIe-XIVe, publié par Merrifield [Merrifield, 1849].

Un important texte du 1584 « il trattato dell'arte, della pittura, scultura e architettura » de Lomazzo¹⁴, signale l'utilisation de l'huile comme liant usuel pour le « vert de gris ». De même Cennini a remarqué le fait qu'avec l'œuf ou la gomme, ce type de pigment a un pouvoir couvrant limité. À la différence de Cennini, Lomazzo propose de diluer le « vert de gris » avec le blanc de plomb, pour en varier la tonalité, et décrit la protection du pigment avec une laque, pour le rendre plus brillant.

1.2.2 Le « résinate de cuivre »

1.2.2.1 Définition et occurrence

1.2.2.1.1 Définition

Le terme « résinate de cuivre » porte à confusion parce qu'il désigne

- un pigment de synthèse issu de la réaction entre acide résinique (colophane ou térébenthine) et un composé au cuivre [Perego, 2005].

- ou un produit de réaction entre pigment à base de cuivre, comme les acétates, et liant ou vernis terpéniques. Il s'agit alors d'une réaction qui se produit in situ dans les couches picturales après leur réalisation par le peintre.

Dans le cadre de cette thèse, le terme « résinate de cuivre » correspondra à la première de ces deux descriptions.

D'un point de vue chimique, « les résinates de cuivre » correspondent à des sels d'acides terpéniques. Si pour leur préparation on utilise des résines issues des conifères, comme l'essence de térébenthine de Venise, on retrouve les sels de cuivre de l'acide abiétique ($C_9H_{19}COOH$, formule développée voir Figure I-6) comme produit principal [Kühn, 1970].

1.2.1.1.2 Reconnaître le « résinate de cuivre »

Le « résinate de cuivre », pour son aspect brillant et transparent, était souvent utilisé pour la réalisation des glacis verts.

¹⁴ Lomazzo, "Trattato dell'arte, della pittura, scultura e architettura", édité par S. Del Monte, 1844.

Reconnaître le résinate de cuivre dans une coupe stratigraphique est une opération complexe. La présence du cuivre¹⁵ dans des couches picturales organiques, qui ne montrent pas, au microscope, des grains de pigment clairement visibles ne constitue une preuve suffisante pour le caractériser [Kühn, 1970].

Pour éviter toutes ambiguïtés, il faut que les analyses révèlent vraiment la présence de sels dans lesquels le cuivre est complexé aux acides terpéniques.

Colombini [Colombini, 2001] précise que les acides présents sont les acides abiétiques oxydés (acides déhydroabiétiques et 7-oxodehydroabiétiques) et pimaradiéniques, qui peuvent être identifiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et chromatographie en phase gazeuse. Toutefois, au vu des quantités de matière nécessaire pour ce type de technique, il n'est pas toujours possible de les analyser par GC-MS. Il faut alors se baser sur les seules analyses en spectroscopie IRTF, qui peuvent se révéler insuffisantes.

1.2.2.2 Les préparations

Comme pour le « *vert de gris* », il existe beaucoup de procédés d'élaboration du « *résinate de cuivre* ».

La plupart de ces procédés préconisent la dissolution à chaud de « *vert de gris* » dans des résines. Souvent on retrouve la présence d'huile de lin incorporée initialement dans le mélange, ou incorporée par la suite lors de la dilution du pigment.

Les études de P. Woudhuysen et R. Woudhuysen-Keller [Woudhuysen-Keller, 1998] portant sur les reconstitutions des « *résinates de cuivre* » ont montré qu'il existait deux méthodes principales pour la préparation de ces composés, Théodore Turquet de Mayerne serait [Woudhuysen-Keller, 1998] le premier auteur d'une recette pour les fabriquer.

Turquet de Mayerne indique de mélanger :

- deux onces de térébenthine de Venise,

¹⁵ Pour détecter la présence de Cu(II) l'échantillon peut être dissous dans une solution acide de HCl ou HNO₃ dilués. Une goutte de la solution est mise sur de papier filtrant en présence d'ammoniac et d'une solution d'acide Rubéanique au 1% en Ethanol. Si le cuivre est présent un précipité noir-verdâtre se forme (Bettini, 1998).

Le cuivre peut être détecté aussi pour traitement de la solution acide avec une goutte chlorure de fer au 5% et une goutte de thiocyanate de potassium. Il se forme une solution rouge sombre de thiocyanate à laquelle sont ajoutés deux gouttes de thiosulfate de Na au 16%. Si le cuivre est présent la solution est décolorée (Kuhn, 1970)

- une once et demie d'huile de térébenthine
- et deux onces de « *vert de gris* » en petits morceaux.

Le mélange doit ensuite être chauffé doucement.

Une deuxième recette, toujours de Turquet de Mayerne, est fondée sur la dissolution du « *vert de gris* » dans un « vernis commun », interprétée par P. Woudhuysen et R. Woudhuysen-Keller comme mélange d'huile et de colophane. Les proportions respectives sont:

- 4 parts d'huile
- 1 part de « *vert de gris* » chauffé à 80°C,
- 8 parts de grains de colophane.

Le mélange est chauffé à 120°C.

G. B. Birelli donne en 1601, une autre recette [Woudhuysen-Keller, 1998] : « On chauffe de **l'huile de lin pure ou de l'huile d'olive**, et on ajoute une once d'**alun** en poudre par livre d'huile. Une fois l'alun dissous, la même quantité de **vert de gris** broyé à l'huile peut être ajoutée au mélange. Le pot peut ensuite être retiré du feu et doit reposer huit à dix jours. Au moment de le broyer, on y ajoute de la **résine de pin** en petite quantité ».

P. Ball [Ball, 2001] cite également G. B. Birelli pour une recette du « résinate de cuivre » mais en donne une version différente : « prendre une livre de résine de térébenthine blanche, trois onces de **mastic**, et une demi once de **cire**, faire bouillir au feu modéré et ajouter une once de **vert-de-gris**, en mélangeant doucement ».

D'autres reconstitutions de glacis à base de pigments verts organométalliques ont été proposées mais sans qu'on puisse parler de « *résinates de cuivre* » proprement dit, à cause de l'absence d'acides terpeniques. Par exemple, P. Woudhuysen [Woudhuysen-Keller, 1998] a broyé de l'acétate de cuivre (II) neutre dans de l'huile de lin avant de chauffer le mélange à 50°C pour dissoudre les grains.

Une thèse récente de M.H. van Eikema-Hommes [Eikema-Hommes, 2002] semble contredire les reconstitutions précédentes. En effet l'auteur affirme qu'aucune recette de peinture sur chevalet ne nécessite de chauffer le mélange liant/pigment, et que les recettes précédemment décrites pouvaient servir plutôt pour la peinture de meubles. Dans les

traités anciens, le domaine d'application des recettes fournies n'est pas toujours clairement précisé.

1.2.2.3 Les résines naturelles

Les recettes pour l'obtention de « *résinate de cuivre* » citent différents types de résines naturelles. Il est donc important de donner des informations sur la composition chimique de ces composés.

Les résines naturelles sont formées majoritairement de composés appelés terpènes, constitués d'unités d'isoprène (un diène C5) de façon linéaire ou cyclique. Selon le nombre d'unités isoprènes, on peut avoir des mono- (C10), des sesqui-(C15), des di- (C20) et des tri-terpènes (C30).

1.2.2.3.1 Térébenthine de Venise et colophane

La térébenthine de Venise et la colophane sont des résines terpéniques, produites par des conifères. La térébenthine de Venise est un exsudat (gemma) extraite d'un mélèze européen (*Larix decidua*) qui pousse dans les montagnes du Tyrol. Il s'agit d'une oléo-résine, c'est-à-dire une solution naturelle de résine dans une essence naturelle.

La colophane est, par contre un produit transformé. Il est le produit solide résultant de la distillation de l'exsudat de pins appartenant au genre *Pinus*.

La colophane comprend des acides terpéniques que l'on peut répartir en 3 catégories :

- Acides qui contiennent des doubles liaisons conjuguées, très sensibles à l'oxydation, les acides abiétadiènes (abiétique, néoabiétique, lévopimarique et palustrique) (Figure I-6)

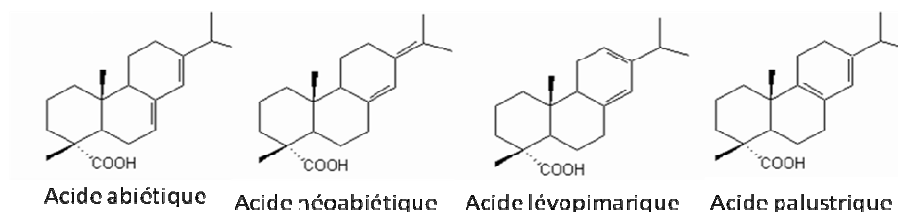


Figure I-6 : acides Abiétadiènes

- Acides qui comportent des liaisons doubles non conjuguées, moins sensibles à l'oxydation, les acides pimaradiènes (acide pimarique et isopimarique)

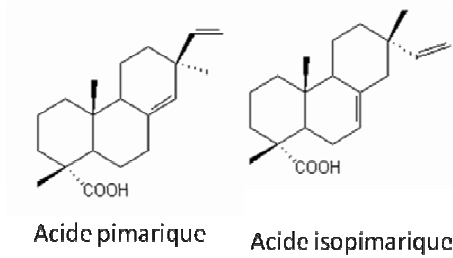


Figure I-7 : acides Pimaradiènes

- un groupe d'acides peu sensibles à l'oxydation, dont l'acide déhydroabiétique (Figure I-8).

Les composés d'oxydations majoritaires qui se forment au cours du vieillissement de la colophane sont l'acide déhydroabiétique, didéhydroabiétique, 7-oxodéhydroabiétique (Figure I-8).

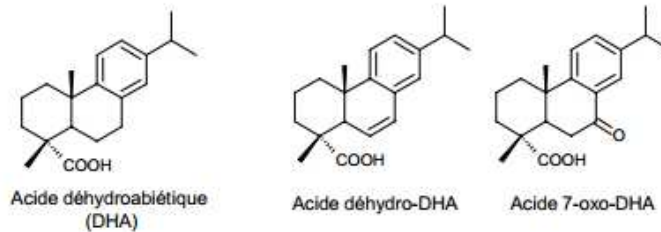


Figure I-8 : Composants et produits de dégradation de la colophane [Daher, 2012].

La térébenthine de Venise contient plusieurs acides résiniques (dont l'acide isopimarique, lévopimarique et palustrique sont majoritaires), et 15 à 25% d'essence (pinène, acétate de bornyle et limonène) [Mills and White, 1994]. Cette « essence » (ou huile) de térébenthine correspond à l'huile issue de la partie volatile de la distillation, dont la colophane constitue le résidu solide [Mills and White, 1994].

I.3 Les huiles siccatives

I.3.1 Evolution des matériaux utilisés en peinture. Une introduction de la peinture à huile

Une grande variété de composés chimiques pigmentaires ainsi qu'une remarquable diversité des liants peut être rencontrée dans les œuvres peintes.

Au Moyen Âge, en Europe s'imposent les techniques à l'eau, désignées également par détrempe ou « *a tempera* ». La détrempe utilise l'eau, additionnée de colle ou de gommes, provenant de sécrétions végétales. Par extension on utilise ce terme dans un

sens plus général pour toutes les techniques à l'eau (dont l'aquarelle) [Viguerie, 2009]. Dans la « *tempera* » proprement dit le liant utilisé est le jaune d'œuf, dont Cennino Cennini (1370-1440) donne la première description complète de son utilisation [Van den Berg, 2002] dans son « *Libro dell'Arte* ». Les peintures à l'eau présentent des inconvénients, comme la modification des tons au séchage, en outre le séchage rapide empêche généralement de modeler longtemps la peinture fraîche [Helme, 1998].

Après le XV^{ème} siècle, les huiles végétales progressivement remplacent l'œuf : elles sont préférées parce qu'elles rendent la peinture plus transparente et plus intense. Vasari attribue l'invention de la peinture à l'huile au flamand Van Eyck (1390-1441) [Simonot, 2002] et son introduction en Italie par Antonello de Messine (1430-1479). Il est maintenant reconnu que l'origine de l'emploi de l'huile en tant que liant pour la peinture est bien antérieure. Son utilisation est déjà citée par Théophile, un moine du XII^{ème} siècle, mais sans doute les Flamands ont su introduire des améliorations techniques fondamentales.

Une technique mixte d'œuf et d'huile est très répandue pendant la Renaissance [Strehlke, 2002]. Cennino Cennini présente en effet un compromis entre l'œuf et l'huile : il propose de recouvrir des couches *a tempera* avec de légers **glacis** à l'huile des dessous.

1.3.2 Définition et composition

Pour appliquer les pigments, il est nécessaire de les mélanger dans un liant qui assure la cohésion des pigments entre eux et permet une bonne adhésion au support et forme un film mince, cohérent et uniforme. L'addition d'un liant change en outre les propriétés optiques des pigments, comme leur indice de réfraction et le choix du liant influence donc la couleur et la transparence. Un bon liant doit en outre avoir le pouvoir de modifier les propriétés viscoélastiques du mélange au cours du temps, en passant d'un système souple, nécessaire à l'application, à un système solide.

Parmi les différents liants, les huiles ont été largement utilisées. Pour qu'une huile trouve une utilisation dans le domaine artistique, elle doit être siccatrice, c'est-à-dire qu'elle doit former un film solide continu en quelques jours après avoir été appliquée en couches minces et exposée à l'air.

Toutes les huiles végétales ne présentent pas la capacité de former un film sec après exposition à l'air : les principales huiles qui présentent cette capacité sont l'huile de

lin, de noix et de pavot. Les propriétés d'une huile siccatrice dépendent, en effet, de sa composition chimique : les huiles siccatives sont composées principalement de triglycérides (triesters du glycérol) et d'acides gras libres [Van der Berg, 2002], saturés (5-15%, en masse) et insaturés (85-95%). Pour qu'une huile soit siccatrice elle doit contenir au moins 65% d'acides carboxyliques polyinsaturés [Mills and White, 1994]. En effet, le procédé qui permet le séchage des huiles implique la réticulation des doubles liaisons présentes dans les acides. Les acides saturés et mono-insaturés ne peuvent donc pas polymériser. Une description détaillée du mécanisme sera fournie au chapitre II (II.3.1).

Les principaux acides gras qui se trouvent dans les huiles siccatives sont les suivants :

- l'acide palmitique¹⁶ (avec 16 atomes de carbone sans insaturation, C16:0, nomenclature indiquant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne et le nombre de doubles liaisons)
- l'acide stéarique (avec 18 atomes de carbone, sans insaturation, C18:0)
- l'acide oléique (avec 18 atomes de carbone et 1 insaturation, en position C9, C18:1)
- l'acide linoléique (avec 18 atomes de carbone et 2 insaturations, en position C9, C12, C18:2)
- l'acide linoléique (avec 18 atomes de carbone et 3 insaturations en position C9, C12 et C15, C18:3)

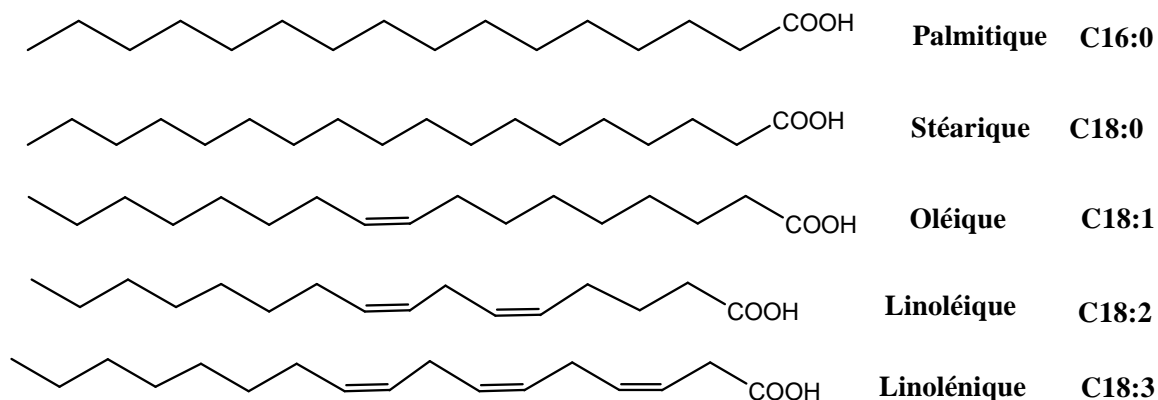


Figure I-9 : Principaux acides gras composants les huiles siccatives

¹⁶ C'est le nom commun. Le nom exact est : hexadécanoïc- (palmitique), octadécanoïc- (stéarique), (9Z)-octadéc-9-énoïc-(oléique), (9Z,12Z)-octadéca-9,12-diénoïc- (linoléique), et (9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïc acide (linoléique), respectivement. Les notations courtes sont C16, C18, C18:1, C18:2, et C18:3, respectivement

Ces acides peuvent se mélanger aux triglycérides en un nombre de combinaisons extrêmement large. La teneur en acides gras selon le type d'huile est consignée dans le tableau I-2:

huile	Acides gras (% du total des acides gras)				
	Palmitique	stéarique	Oléique	Linoléique	Linoléinique
lin	4-10	2-8	10-24	12-19	48-60
pavot	9-11	1-2	11-18	69-77	3-5
noix	3-8	0,5-3	9-30	57-76	2-16

Tableau I-2 : Composition des huiles siccatives : pourcentage des acides gras [Mills 1994, Sultana 1996]

Chapitre II: 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.

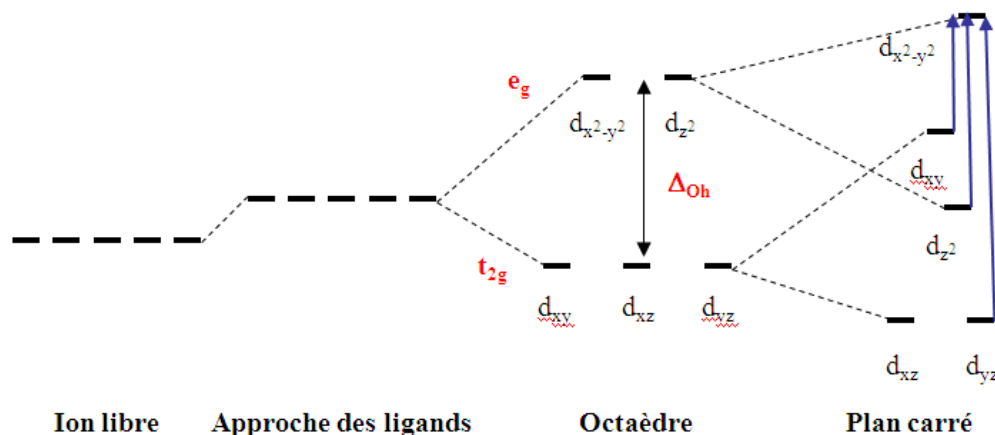


Figure II-1: Levée de dégénérescence des orbitales 3d d'un élément de la série de transition en environnement octaédrique

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 ΔE représente la différence d'énergie entre deux niveaux, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ_{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 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 σ et π , Figure II-2), alors que les orbitales anti-liantes (orbitales π^* et σ^* , 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].

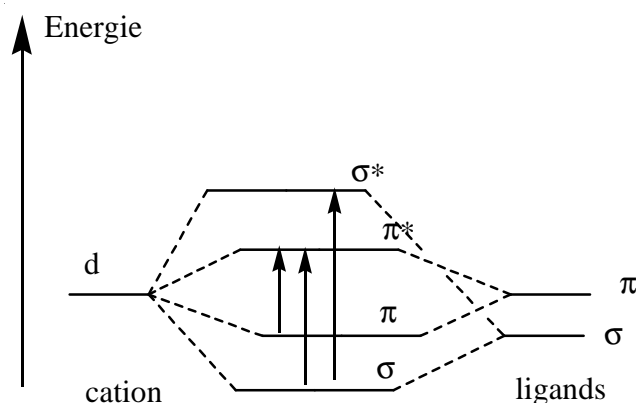


Figure II-2 : Schéma simplifié d'un diagramme d'orbitales moléculaires. Les orbitales anti liantes sont notées *. Les flèches indiquent les transitions de charge possibles [Jolivet, 1995]

A noter que pour les ions dont la sous couche d possède la configuration d^0 ou d^{10} , (cas du 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 π (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)

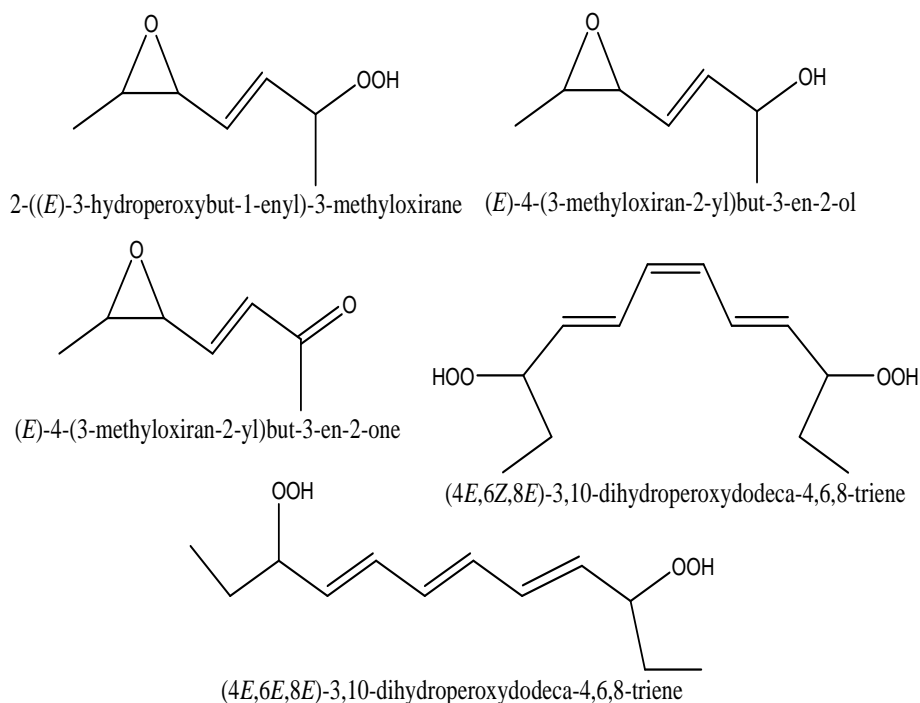


Figure II-3 Produits d'oxydation secondaires d'acides gras insaturés présentes dans l'huile de lin [Van der Weerd, 2002]

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.

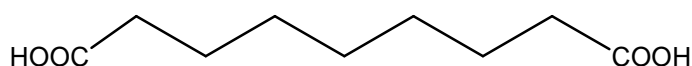


Figure II-4 : Formule développée de l'acide azélaïque

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.

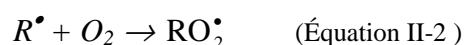
A ce stade, il y a formation d'une fine pellicule solide à la surface du film sans que celui-ci se soit pour autant solidifié.

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] :

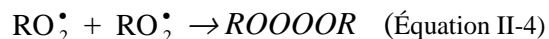


Les radicaux formés sont stabilisés par des antioxydants qui sont naturellement présents dans l'huile (par exemple tocophérol et carotène). Le piégeage des radicaux inhibe le séchage des huiles, mais désactive l'antioxydant. Le radical peut alors réagir sur une double liaison dans un acide gras voisin. 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).

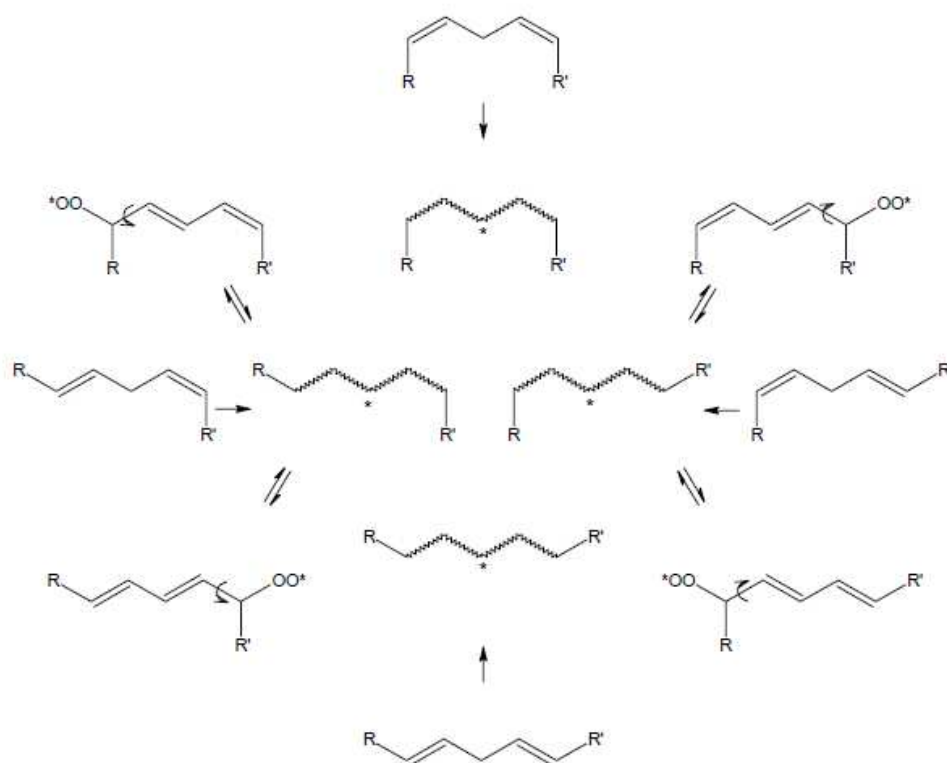


Figure II-5 : Formation des isomères trans, trans et trans,cis conséquence de l'oxydation de l'acide linoléique [Van der Berg 2002]

Les hydroperoxydes formés par addition de dioxygène ne sont pas stables et peuvent former des peroxydes (ROO^\bullet) et des radicaux alcoxy (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.

Les aldéhydes sont ensuite oxydés par l'O de l'air en formant des peracides. Ces derniers sont très réactifs et peuvent réagir sur une double liaison pour donner soit un ester d'alpha-glycol soit l'acide correspondant et une fonction époxyde. Ces deux derniers composés vont réagir entre eux pour donner l'ester d'alpha-glycol.

Les fonctions peroxydiques issues de l'oxydation des aldéhydes vont se comporter comme des fonctions terminales dans les molécules oxydées de glycéride et pourront assurer une liaison covalente entre 2 unités de glycérides. Ce qui conduit à la formation d'un réseau macromoléculaire, responsable du durcissement et de la solidité du film d'huile sèche.

Les réactions principales qui ont lieu pendant le processus de séchage sont résumées dans le schéma suivant [Van der Weerd 2002] ; basé sur les mécanismes proposée par Wexler [Wexler , 1964] et Porter [Porter, 1995].

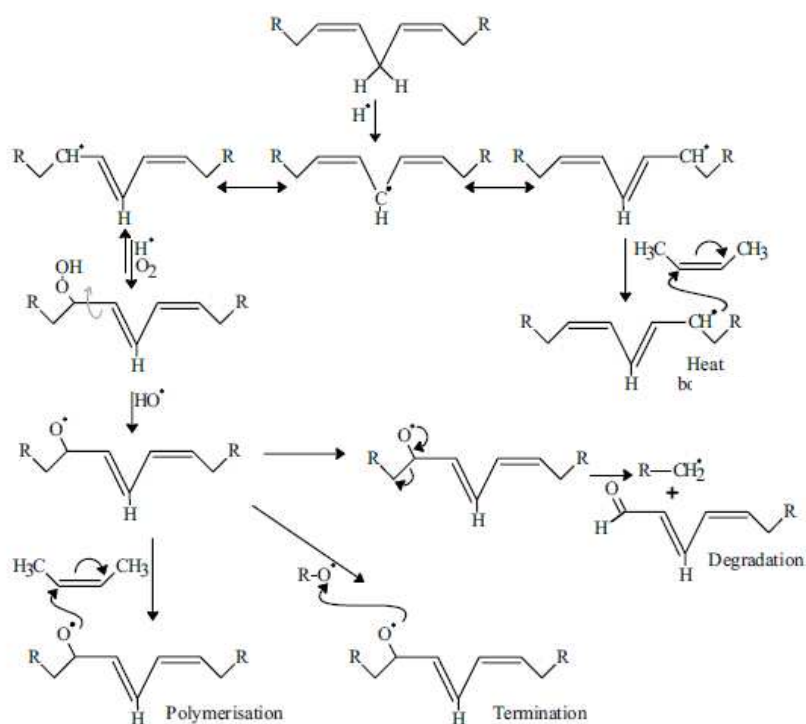


Figure II-6 : Schéma des réactions pendant le processus de séchage d'une huile siccative [Van der Weerd 2002]

A la fin du processus de séchage, on obtient un film polymérisé, insoluble et non volatil qui rend difficile les analyses successives.

Pour essayer de comprendre ce qui se passe pendant le séchage, différentes études ont été effectuées. Pour faciliter la compréhension des phénomènes, des systèmes

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.

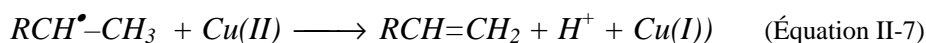
Les études sont habituellement conduites sur une échelle de temps très réduite, par rapport au temps de séchage réel, en utilisant des techniques de vieillissement artificiel [Mallegol 1999], [Lazzari 1999], [Meilunas 1990], [Rasti 1980b], [Luxan 1999].

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):

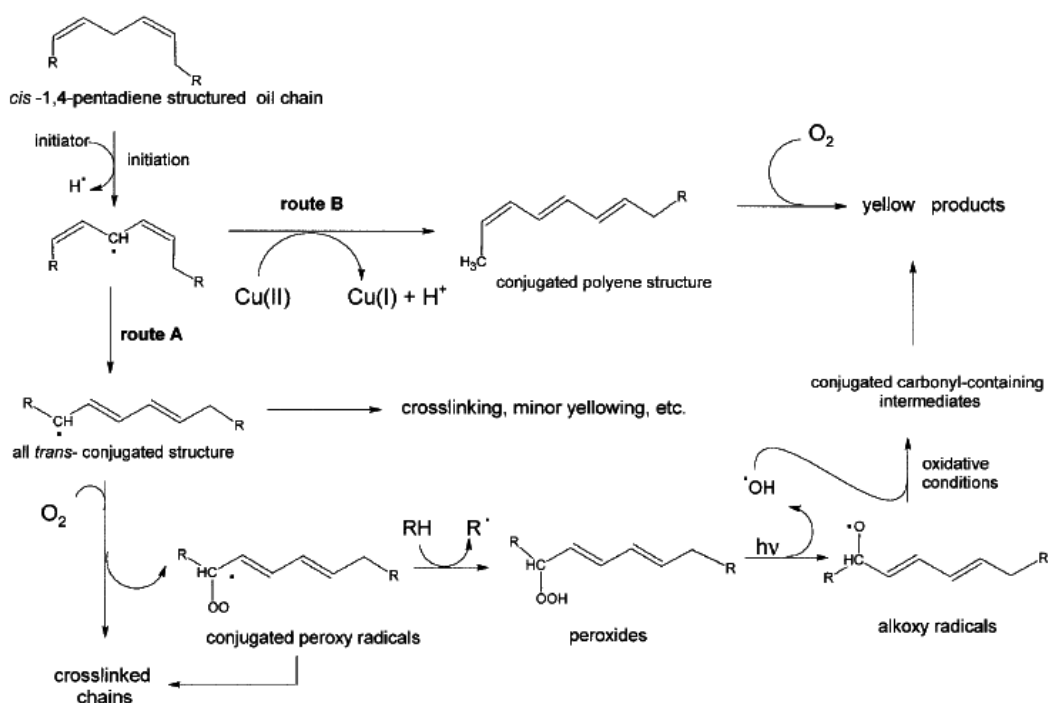


Figure II-7 : Schéma général des réactions de vieillissement d'une huile siccative [Boyatzis 2001]

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 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 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 Cu(I) et 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 SO₂, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂ ou le dioxyde d'azote NO₂.

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).

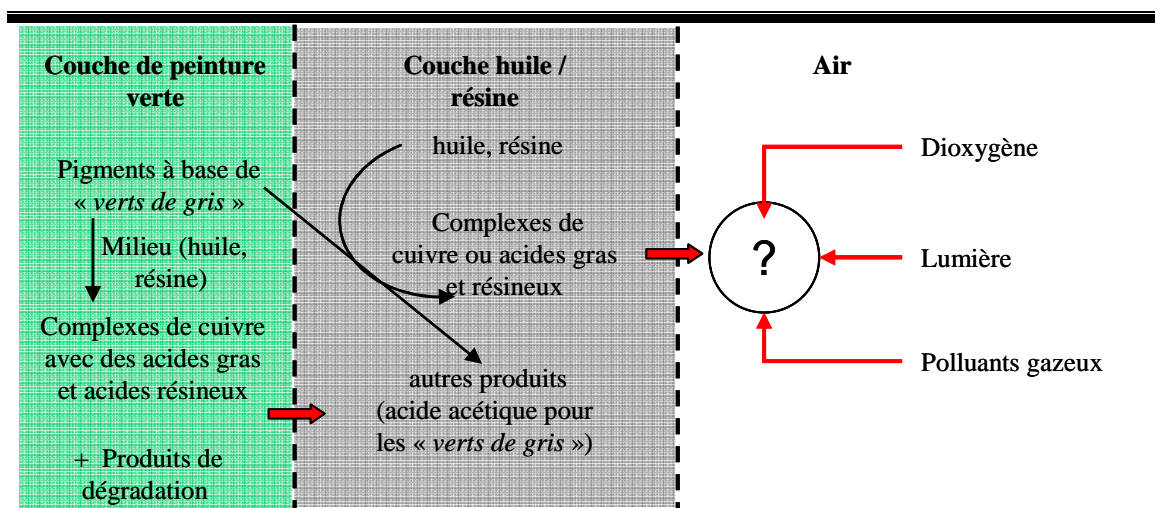


Figure II-8 : Représentation schématique des réactions qui peuvent se produire dans la peinture et sur les couches de vernis [Gunn, 2002].

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 hydroxyles 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 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).

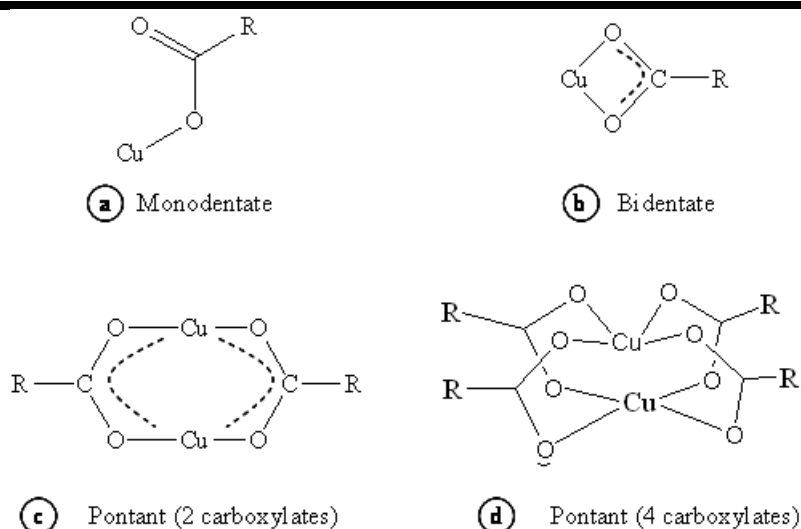


Figure II-9 : Différentes structures des complexes de cuivre

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.

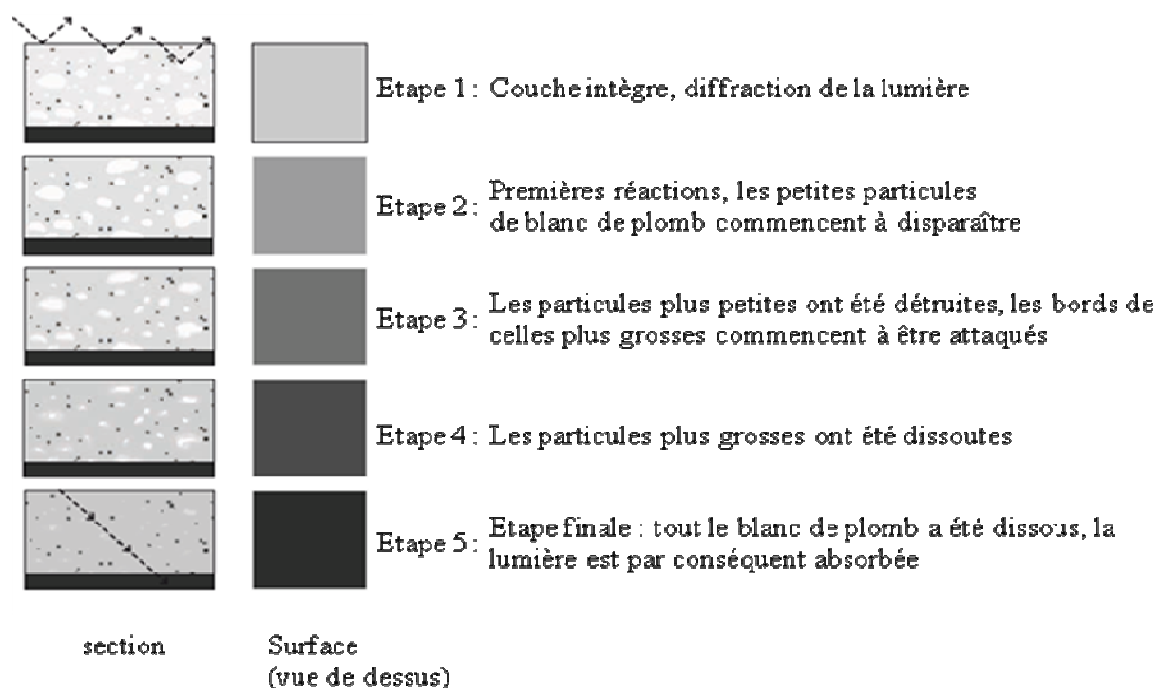


Figure II-10 Schéma montrant la dissolution graduelle et la saponification du blanc de plomb sur les couches extérieures expliquant le changement de l'index de réfraction et le brunissement [Van Loon, 2008]:

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.

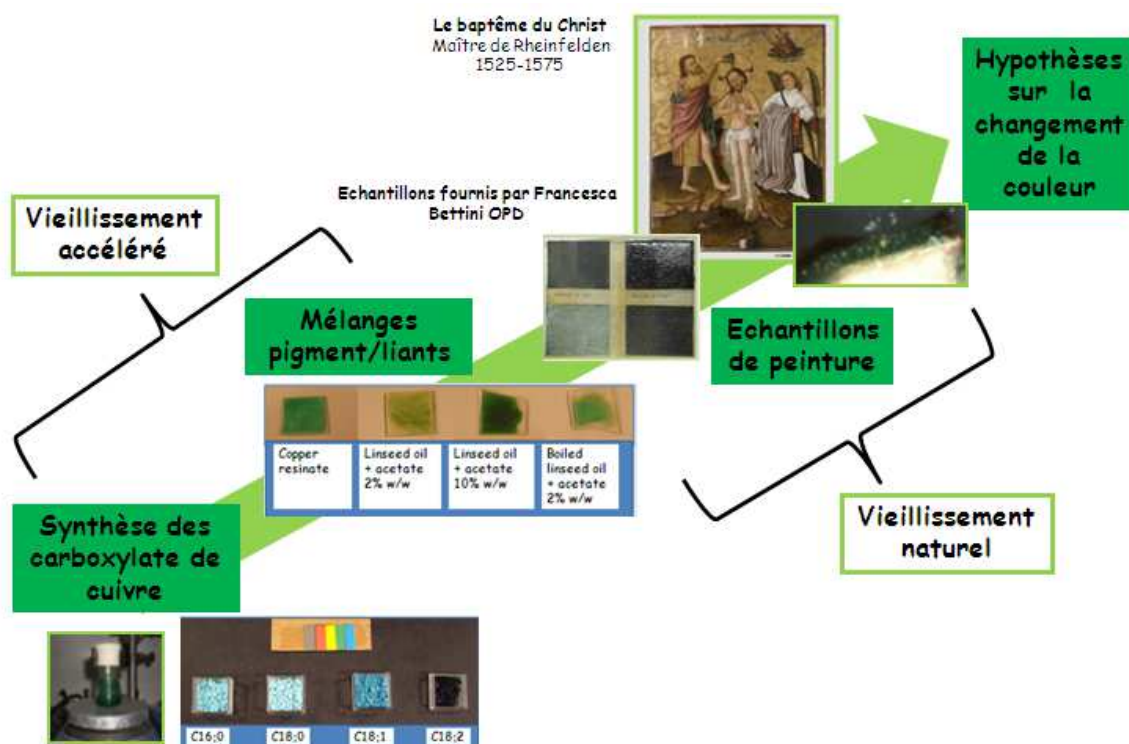


Figure II-11 : Schéma représentant la méthodologie de travail appliquée

Chapitre III: Les Carboxylates de cuivre

Les systèmes modèles les plus simplifiés pour étudier les réactions sur les couches de peinture sont des carboxylates de cuivre qui peuvent se former par réaction des sels de cuivre (II) avec les principales composantes des huiles siccatives et des résines (acides gras et acides terpéniques).

Dans ce chapitre seront présentés les acides choisis, les méthodes de synthèse sélectionnées pour prendre en compte différents paramètres (température, pH, effet du contre-ion, etc.) et la caractérisation des composés obtenus, par plusieurs techniques analytiques.

III.1 La synthèse des carboxylates de cuivre

III.1.1 Les acides choisis

Les carboxylates de cuivre ont été synthétisés à partir des 5 acides que l'on retrouve majoritairement dans l'huile de lin frais (voir figure I-6) :

1. l'acide palmitique (C16 sans insaturation)
2. l'acide stéarique (C18 sans insaturation)
3. l'acide oléique (C18 avec 1 insaturation, en position C9)
4. l'acide linoléique (C18 avec 2 insaturations, en position C9, C12)
5. l'acide linoléique (C18 avec 3 insaturations en position C9, C12 et C15)

Afin de mieux identifier les produits de dégradation issus des complexes de cuivre formés avec les acides carboxyliques décrits ci-dessus, trois autres complexes de cuivre ont été synthétisés avec les acides suivants :

- L'acide azélaïque¹⁷ (C9 avec deux groupes carboxyliques) (figure I-7). En effet cet acide se révèle être le principal produit de dégradation des acides insaturés à 18 atomes de carbone [Erhardt D., 2005]

¹⁷ Ce composé a été synthétisé même si selon K.Keune [Keune, 2005] les carboxylates des métaux qui se forment en peinture sont très rarement des azélates.

K. Keune admet que les acides dicarboxyliques sont difficiles à détecter et ça peut être une des raisons pour laquelle ils sont rarement repérés dans la couche picturale, mais selon l'auteur leur absence est dû surtout au fait que les acides bifonctionnels ont la principale tendance à être incorporés dans le film vieilli, grâce à leur capacité

- L'acide heptanoïque
- L'acide octanoïque

La Figure III-1 présente la structure de ces deux derniers acides.

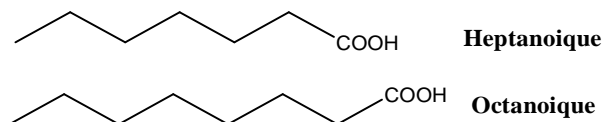


Figure III-1 : Acides heptanoïque et octanoïque

Ces deux composés bien connus et décrits dans la littérature [Rapin, 1994], [Lomer, 1974] ont servi de références, pour extrapoler la structure des autres carboxylates de Cu(II).

Enfin un dernier complexe a été synthétisé avec l'acide abiétique car cet acide est le composant majoritaire de la colophane et de la térébenthine.

La série complète des carboxylates a été synthétisée suivant différentes méthodes comme le montre le Tableau III-1. Tous les complexes ont été réalisés selon la méthode décrite par Laurianne Robinet [Robinet, 2003] (voir partie expérimentale A.2.1.2) et nommée Rob dans le tableau. Certains des complexes ont été synthétisés soit selon les deux méthodes de MichelleGunn [2002] (dénommées dans le tableau Gu1 et Gu2), R. Seghrouchni [Seghrouchni, 1995] (Seg dans le tableau) ou T.R. Lomer [Lomer 1974] (Lom dans le tableau).

de lier les chaînes avec les deux groupes carboxyliques, et ont ainsi une tendance secondaire à être extraits du film par les cations métalliques.

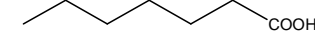
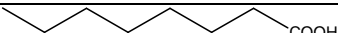
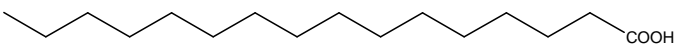
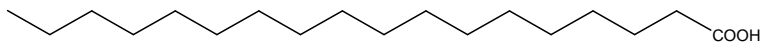
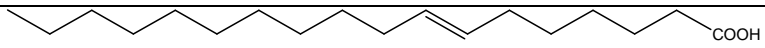

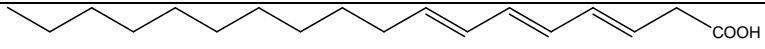

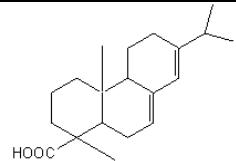
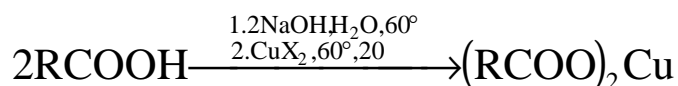
Acide utilisé pour la formation du complexe	Nombre de carbones et de doubles liaisons		Méthode				
			Rob	Gu1	Gu2	Seg	Lom
Acide :	Désignation	Description					
Heptanoïque	C7						
Octanoïque	C8						
Palmitique	C16						
Stéarique	C18						
Oléique	C18 : 1						
Linoléique	C18 : 2						
Linoléique	C18 : 3						
Azélaïque	C9						
Abiétique	C20						

Tableau III-1 : Mode d'élaboration des différents carboxylates de cuivre ; les cases grises correspondent aux synthèses effectuées

III.1.2 Synthèse des carboxylates de cuivre et méthodes testées

Dans la littérature il existe de nombreuses et différentes méthodes de synthèse pour obtenir des carboxylates de cuivre. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs méthodes ont été testées [Robinet 2003, Gunn 2002, Seghrouchni 1995a; Rapin 1994 et Lomer 1974], (voir partie expérimentale) en tenant compte de différents paramètres tels que la variation de la stœchiométrie, l'effet du contre ion et l'influence des paramètres de réaction comme le solvant, le pH, la température, le temps de réaction et les procédés de purification.

Les méthodes Robinet [Robinet, 2003] et Rapin [Rapin, 1994] sont substantiellement identiques : elles consistent en la déprotonation de l'acide en solution aqueuse sodée (Équation III-1).



Équation III-1 : Schéma de la méthode Robinet

Une variante est décrite dans un brevet de 1992, [Subban, 1992], qui propose de partir de l'huile et d'utiliser la potasse, KOH, comme base, en récupérant après le produit dans une phase organique. En particulier on utilise comme solvant le butan-2-one (éthyl méthyl cétone) $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ou le 4-méthylpentan-2-one $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ (MIBC).

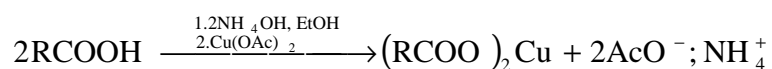
La récupération du produit dans la méthode Robinet (et Rapin) est plus simple : il suffit de filtrer le produit et de le laver à l'éthanol pour éliminer l'acide et les sels de cuivre II qui n'ont pas réagi. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, simple et avec des bons rendements ($\approx 80\text{-}90\%$) mais il est important de bien calculer la stœchiométrie de réaction et de bien laver le produit obtenu pour éliminer les réactifs en excès, car la purification de produits dans certains cas (notamment les carboxylates des acides contenant des insaturations) s'avère compliquée.

Les carboxylates obtenus à partir des acides contenant deux ou trois doubles liaisons forment une huile. Le linoléate de cuivre et linoléate de cuivre sont donc obtenus par simple évaporation du solvant, mais présentent une pureté moindre car on ne peut pas les recristalliser. En outre ces acides présentent des problèmes de solubilisation dans l'eau. Il est pourtant nécessaire de travailler en solution diluée ($< 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pour faciliter la dissolution et de chauffer ($\approx 60^\circ\text{C}$), en prenant soin de ne pas altérer les acides de départ.

En effet il est important de remarquer que les synthèses décrites dans la littérature ne concernent qu'un seul type d'acide (ou un groupe d'acides présentant des caractéristiques similaires). En testant ces méthodes sur des acides différents par la longueur de la chaîne carbonée et par le nombre d'insaturations, plusieurs problèmes se sont posés, dans toutes les cas, notamment au niveau de la solubilisation et de la purification.

A cause des problèmes de cristallisation des acides linoléique et linoléique et de la difficile solubilisation dans l'eau, nous avons aussi adopté d'autres méthodes.

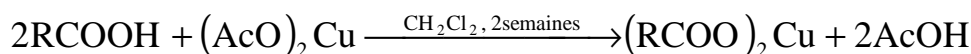
Michelle Gunn [Gunn 2002] propose deux autres méthodes différentes. La première prévoit un traitement basique, cette fois en présence d'ammoniac aqueux.



Équation III-2 : Schéma de la méthode Gunn 1

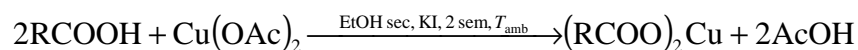
La réaction a lieu directement dans l'éthanol, qui est ensuite évaporé. Le produit est récupéré avec de l'éther et lavé à l'eau.

La deuxième méthode proposée est un échange de ligands : l'acide est mis en présence de l'acétate de cuivre dans dichlorométhane pendant plusieurs jours de sorte qu'une réaction d'échange des ligands puisse avoir lieu.



Équation III-3 : Schéma de la méthode Gunn 2

Une méthode similaire, est proposée par R. Seghrouchni [Seghrouchni 1995a]: l'acide réagit avec l'acétate de cuivre dans l'éthanol anhydre et sous argon pendant deux semaines, à température ambiante, en présence de quelques cristaux de iodure de potassium, qui agit comme catalyseur. Le produit est ensuite recristallisé dans l'heptane.



Équation III-4 : Schéma de la méthode Seghrouchni

Ces deux dernières méthodes ont été testées, parce qu'un échange de ligands est supposé avoir lieu au sein de la peinture. Même si ces méthodes sont plus lentes et laborieuses que les méthodes présentées précédemment, elles fournissent des produits dans des conditions plus proches de celles que l'on peut trouver dans la peinture. Par contre, ces synthèses présentent des désavantages : par exemple il est difficile de connaître le degré d'avancement de la réaction.

La réaction peut être suivie par titrage, comme proposé par N. Mathur [Mathur, 2009], qui, comme Michelle Gunn, effectue la réaction dans l'heptane en ajoutant de la phénolphthaléine et en ajoutant une solution de potasse, goutte à goutte, jusqu'à la neutralisation de l'acide.

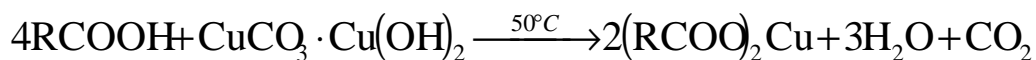
Dans le cadre de cette thèse, le pH n'a pas été suivi par titrage à l'aide d'un pH-mètre.

Dans l'ensemble, mis à part K. Ohashi [Ohashi 2009] qui propose la fusion des acides gras en présence d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques, on voit que les réactions de formation de ces composés sont des échanges de ligands avec des sels de cuivre. Les plus souvent des chlorures, des sulfates, des carbonates ou des nitrates sont utilisés [Robinet, 2003], [Gunn, 2002], [Subban, 1992], mais on peut aussi utiliser directement la poudre de cuivre en présence d'une solution d'acides gras [Sagakami 2002], ou encore d'acétate [Seghrouchni, 1995 a], le sel correspondant au « *vert-de-gris* ».

Le solvant de réaction peut être simplement de l'eau [Robinet, 2003], ou du solvant organique [Gunn, 2002], notamment de l'éthanol [Seghrouchni, 1995], [Gunn, 2002], [Mathur, 2009].

La recristallisation peut aussi être effectuée dans différents solvants: l'heptane [Segrouchni, 1995], le benzène [Mathur, 2009] ou directement l'acide de départ [Lomer 1974].

En particulier la synthèse proposée par T.R. Lomer évite les sous produits: le carbonate de cuivre réagit en effet directement avec l'acide carboxylique, dans l'éthanol. Le carbonate attaqué par l'acide libère du dioxyde de carbone CO₂ et le métal qui peut être complexé par l'acide (équation III-5). Cette réaction a aussi été testée.



Équation III-5 : Schéma de méthode Lomer

La poudre obtenue a été reprise en filtrant la solution et mélangée à l'acide en chauffant à 50°C. L'effervescence due au dégagement de CO₂ a été alors observée. A ce stade le produit a été mis à sécher sous vide. Une pâte difficile à purifier a été obtenue au lieu d'un produit propre et bien cristallisé.

III.1.3 Choix de la méthode Robinet

Les différentes méthodes testées, pour un même acide, ont donné lieu à des produits différents, au niveau de la couleur (voir Figure III-2), et de la structure (caractérisés par différentes techniques analytiques, notamment XRD, XAS, IR et UV-visible) (voir III.2).



Figure III-2 : Photos de stéarates de cuivre obtenus par différentes méthodes

Les synthèses sont en fait sensibles et la nature des complexes obtenus peut être influencée par la température¹⁸ et les solvants d'extraction ou de recristallisation.

Le paramètre le plus important semble être l'acidité du milieu réactionnel. Comme montré par C. Rapin [Rapin 1994]. Les conditions idéales sont un pH neutre ou légèrement acide. En milieu pH basique, la formation d'hydroxyde de cuivre commence à être prépondérante par rapport à la formation de savons métalliques.

Une fois considérés tous les avantages et les désavantages de chaque synthèse, comme présenté dans le paragraphe précédent (III.1.2), la synthèse de Laurianne Robinet (ou C. Rapin) a été retenue, car plus simple, reproductible et plus facile à contrôler.

Les carboxylates présentés dorénavant seront donc basés uniquement sur cette méthode.

En utilisant cette méthode, la plus part des carboxylates de cuivre (II) a été obtenue sous forme de poudre, forme qui facilite la conservation et qui a permis d'effectuer des bonnes analyses de diffraction.

En ce qui concerne le linoléate et le linoléate de cuivre, il a été impossible d'obtenir des complexes cristallisés en accord avec la littérature [Gunn 2002], [Robinet, 2003]. Les deux complexes, sous forme huileuse, ont été obtenus par simple évaporation de la solution aqueuse, d'abord par évaporation sous pression réduite puis par lyophilisation.

Néanmoins différents solvants de cristallisation ont été testés (toluène, acétone, éthanol, dichlorométhane et acétate d'éthyle) afin d'obtenir des cristaux. Aucun n'a donné les résultats satisfaisants. En outre, l'utilisation d'un solvant de recristallisation amène à des changements dans les spectres infrarouges. Le linoléate et le linoléinate de cuivre ont été donc obtenus au final par simple élimination de l'eau.

Tous les produits ont été stockés sous vide dans un cristalliseur contenant du pentoxyde de phosphore (P_2O_5).

Les données présentées dans les paragraphes suivants se réfèrent aux palmitate, stéarate, et oléate recristallisés, et aux linoléate et linoléinate obtenus sans purification (figure III-3).



Figure III-3: Photos de carboxylates de cuivre obtenus par la méthode Robinet

III.2 La caractérisation des carboxylates

Les échantillons ont été étudiés avec un grand nombre de techniques analytiques, afin de les caractériser et de pouvoir ensuite évaluer les modifications dues au vieillissement. L'ensemble des techniques utilisées pour la caractérisation des carboxylates est résumé dans le tableau suivant (Tableau III-2).

Aspect investigué	Information recherchée	Technique utilisée	
Aspect visuel	Couleur / Variations chromatiques	Colorimétrie (Cordonnés L*a*b*)	
		Table de Munsell	
	Morphologie	Photographie	
		Loupe binoculaire	
Analyse des éléments présents	Analyse élémentaire	MEB (microscope électronique à Balayage)	
Informations sur le type de complexe	Environnement du cuivre	UV-Visible	
		XAS	XANES
			EXAFS
	RPE		
	Structure cristalline	XRD	
	Hydratation	ATG-ATD	
		Techniques de spectroscopiques vibrationnelle	Raman
Type de liaison chimique	IR		
Conditions du milieu réactionnel	Etude du pH	pHmètre en solution	
		pHmètre de contact	

Tableau III-2 : Ensemble des techniques analytiques utilisées.

III.2.1 Les analyses IR et la corrélation en fonction du pH du milieu réactionnel

Les analyses IR permettent de vérifier la pureté des produits, en comparant les carboxylates obtenus avec les acides de départ, et fournissent des indications sur la structure moléculaire de composés synthétisés.

Certaines bandes, notamment celles indiquées dans le Tableau III-3, sont caractéristiques et on les retrouve pour les différents carboxylates de cuivre.

Fréquence cm^{-1}	intensité	Attribution
2914	très intense	ν_a -CH ₂ -
2848	très intense	ν_s -CH ₂ -
1585-1610	très intense	Elongation antisymétrique ν_a (CO) de -COO- (carboxylate)
1467	intense	δ -CH ₂ -
1440-1400	intense	Elongation symétrique ν_s (CO) de -COO- (carboxylate)
1315	faible	δ -CH ₂ -
720	faible	ρ -CH ₂ -

Tableau III-3: bandes caractéristiques des carboxylates de cuivre en infrarouge.

ν = élongation (stretching), δ = déformation dans le plan (bending), π et ρ = déformation hors-plan, s = symétrique, a = antisymétrique. Sources : Johnson 1981, Robinet 2003

La formation des carboxylates de cuivre (II) est indiquée par le déplacement du signal d'élongation du groupe carbonyle à 1700 cm^{-1} pour l'acide libre, à 1585 cm^{-1} pour le carboxylate [Schrenk J.L., 1994] (Figure III-4). Le seul composé qui fait exception est l'abiétate, dans ce cas la formation du carboxylate est indiqué par la présence d'un pic à 1604 cm^{-1} [Gunn, 2002].

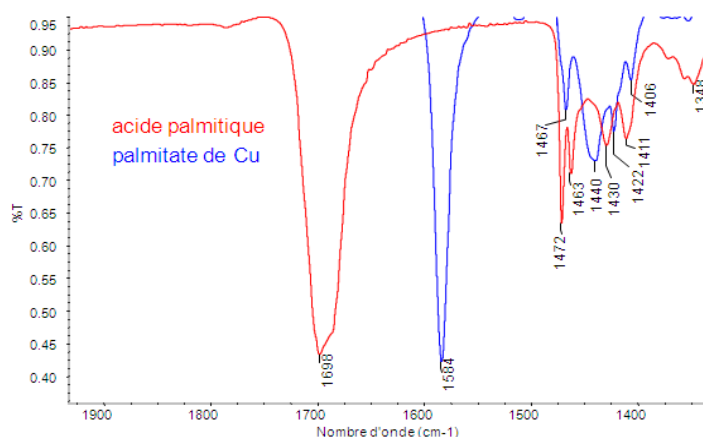


Figure III-4 : Spectres infrarouge de l'acide palmitique et du palmitate de cuivre

Tous les composés sont purs, à exception du palmitate non recristallisé, qui présente un faible pic résiduel d'acide à 1704 cm^{-1} (voir Tableau III-4).

C7	C8	C16	C18	C18:1	C18:2	C18:3	Azélate	Abiétate
2957 w 2921	2953 2922	2957 vw 2914 vs	2958 w 2914 vS	3005 2956 2918 vS	3009 2955 w 2922 s	3013 2960ep 2924 s	2942 m/w 2925 m 2909 m	2928
2870w	2874	2873 vw	2872 vw				2864 w ep	2870
2851	2853	2843 vs 1704 vw 1681 vw	2849 s	2851 vS	2853 1739 v w	2856 1740	2850	1693 1604
1587 s	1587 vS	1584 vS	1585 vS	1584	1587	1591 S 1576 ep	1584	
1559 ep			1538 w	1546 epaul	1537	1543		
1508 m 1465	1511 1462 1459	1514 w 1468 1445	1515 vw 1467 m 1445 m	1463 1440		1456 ep	1514 w 1465 w 1444 1435	1457
1432 m/s 1416 m/s 1358 w	1435 1418 1404	1422 1406	1422 m	1415	1415 s	1416	1423 1408	
	1376w 1364w 1343w				1379 w	1376 w		1397 1361
1322 1304	1314 1306	1319	1315 m	1309	1319 m	1320 w	1366 w 1344 w 1311	
1261	1292 vw 1259					1270	1270 w	1265
1220 w 1202 w 1184 w	1214 1194 1181			1176			1173 w	1190 1152
1110	1114 1071 w 1028 w	1118	1118 w	1115 1092	1103			
				1012	1048			1045 1025 963 939
883 842 799 771	910 801 772	830 794	876 w 761 w		913	913	792	885 826
723 m	723	741 721 682	721 S 682	712 692 676	722 686	723	722 681	
666 m	668	627	627				626	
613 w								

Tableau III-4 : Signaux Infrarouge des Carboxylates de cuivre (en cm^{-1}) et leur intensité

Tous les carboxylates, à l'exception de l'azélate et de l'abiétate, présentent certaines similitudes. Tous les composés montrent une intense double bande d'élongation de la liaison C-H à 2960 et 2920 cm^{-1} , déplacée à 2942 et 2925 cm^{-1} pour l'azélate, et limitée à une seule bande à 2928 cm^{-1} pour l'abiétate.

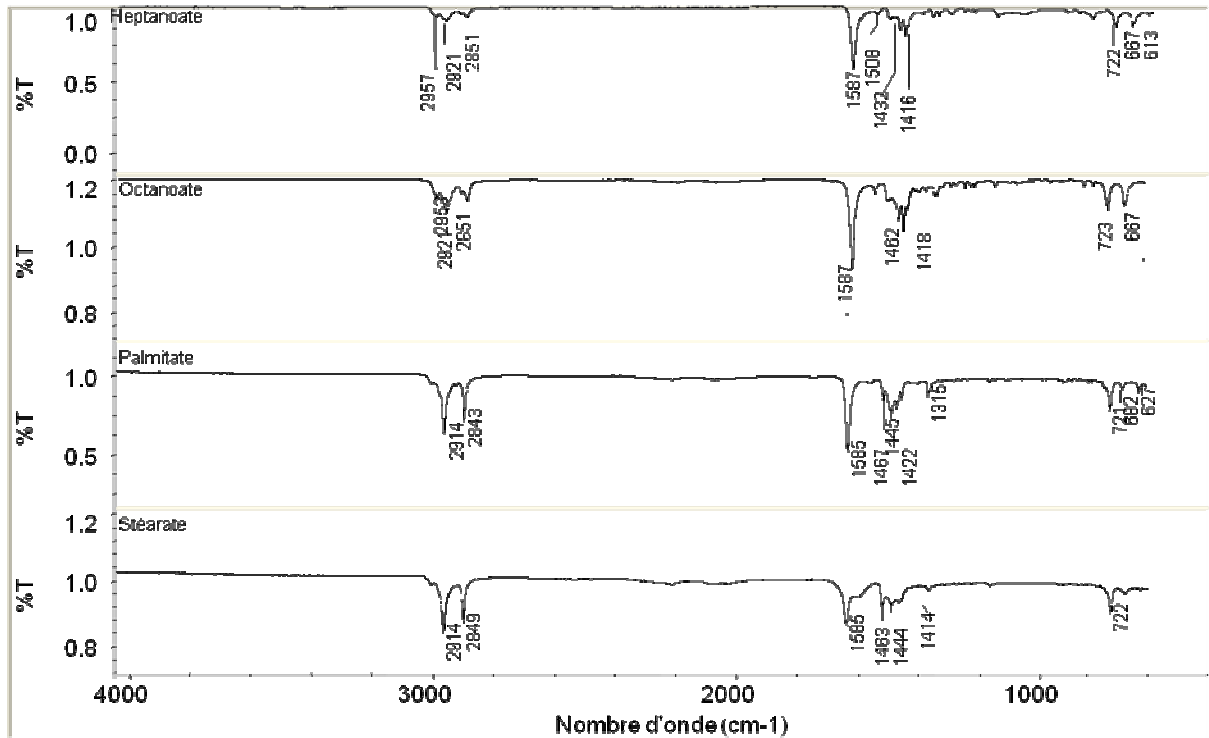


Figure III-5 : spectres IR des carboxylates de cuivre saturés

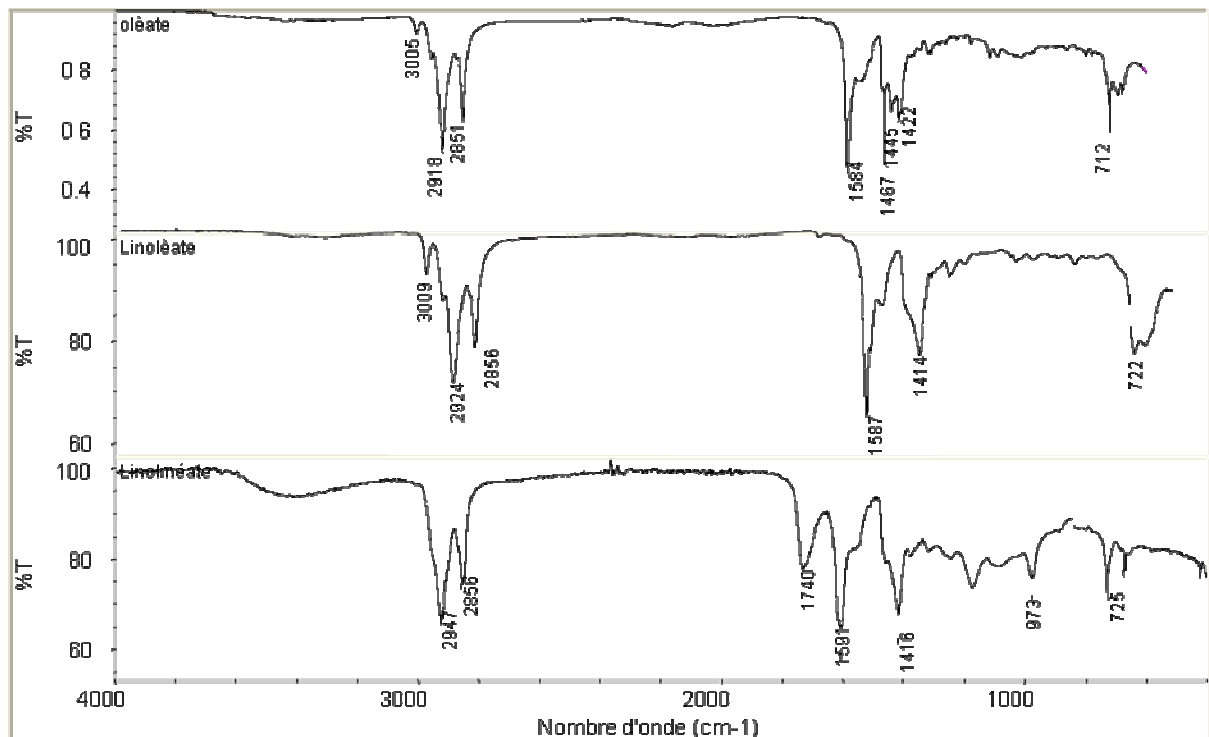


Figure III-6 : spectres IR des carboxylates de cuivre insaturés

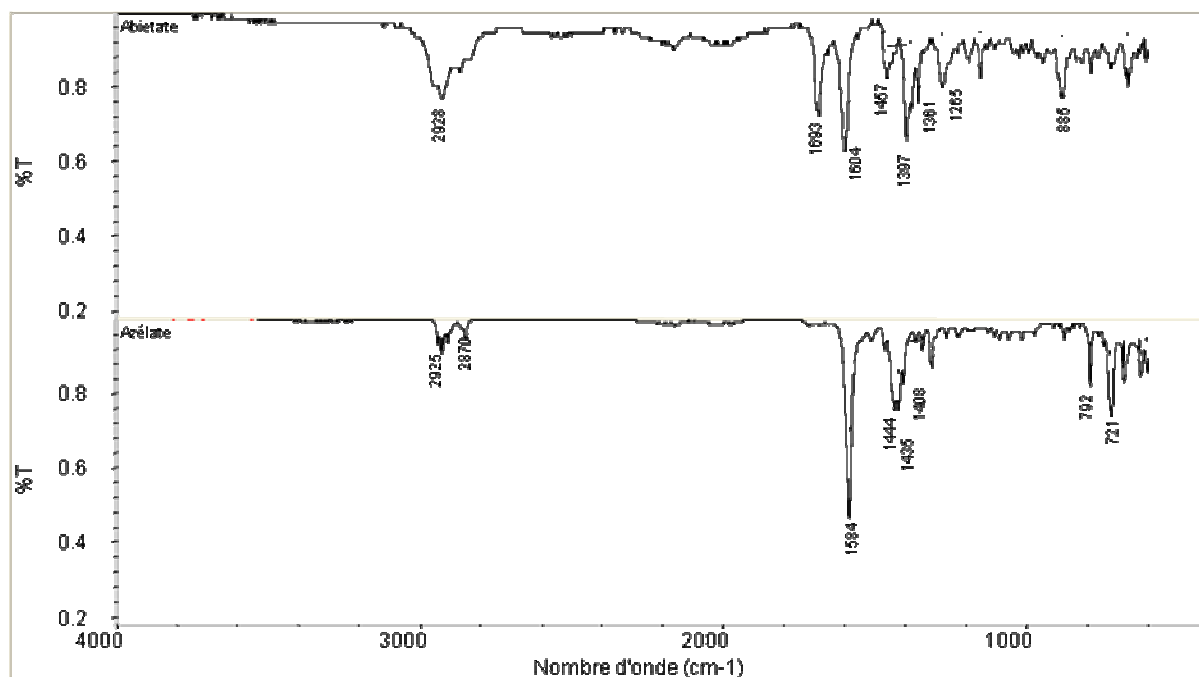


Figure III-7 : spectres IR de l'Abiétate et de l'Azélate

En ce qui concerne les autres zones du spectre, l'azélate présente un spectre très similaire aux autres carboxylates à chaîne courte sans insaturation (heptanoate et octanoate), notamment dans la zone de l'élongation de la liaison C–O, entre 1500 et 1400 cm^{-1} (bandes à 1514 , 1465 et 1435 cm^{-1}).

L'abiétate par contre, ne présente pas comme tous les autres composés une chaîne linéaire, mais cyclique. Son spectre est complètement différent des autres complexes. Les signaux sont presque identiques à ceux de l'acide abiétique libre, à l'exception de la bande à 1604 cm^{-1} , qui indique la complexation entre l'acide carboxylique et le cuivre.

Entre les carboxylates à chaîne linéaire, il est possible de distinguer deux autres sous-groupes : le premier comprend les composés contenant les acides saturés (C7; C8; C16 et C18), l'autre les composés qui contiennent des doubles liaisons (C18:1; C18:2; C18:3).

Les insaturés présentent un pic en plus par rapport aux autres, situés à 3010 cm^{-1} , du aux élongations des liaisons $\text{C}=\text{H}$ *cis* [Van der Weerd, 2002]. Les acides saturés montrent, par contre, trois bandes supplémentaires à 2870 , 1510 et 1460 cm^{-1} .

La bande à 2870 cm^{-1} est probablement due à l'élongation de la liaison C–H dans le groupement CH_3 , alors que celle à 1510 aux liaisons C–C, saturés. Cette dernière devient moins intense si des insaturations sont présentes.

Cette bande est particulièrement intéressante parce qu'elle est caractéristique des complexes du Cu(II), mais pas des autres types de « savons métalliques », comme noté par Laurianne Robinet [Robinet, 2003].

Tous les carboxylates linéaires montrent une bande d'élongation symétrique du groupe carboxylate à 1415 cm^{-1} , mais pour le linéate et linoléate c'est une bande unique, alors que palmitate et stéarate montrent 4 bandes à $1472, 1442, 1415$ et 1406 cm^{-1} . Pour l'oléate le premier pic est divisé en deux bandes à 1468 et 1463 cm^{-1} , et le signal à 1415 présente une autre bande à 1408 cm^{-1} .

Selon différents auteurs [Cartechini, 2008], [Nakamoto, 1986], [Hu, 1992, 1], la position des bandes d'élongation symétrique et asymétrique des groupes carboxylates entre 1600 et 1420 cm^{-1} , peut permettre d'établir le type de structure du complexe bimétallique qui se forme : monodentate (Figure II-9, a), si le cuivre est lié à un seul oxygène, bidentée (Figure II-9, b), s'il est complexé par deux oxygènes, ou pontée (bimétallique) (Figure II-9, c et d), si deux atomes de cuivre sont liés par un pont carboxylique.

Selon Nakamoto et Hu, les fréquences d'élongation asymétrique $\nu_A(\text{CO}_2^-)$ et symétrique $\nu_S(\text{CO}_2^-)$ pour les acétates libres sont de 1560 et 1416 cm^{-1} respectivement.

La séparation entre les deux vibrations dans le cas des complexes monodentates est plus grande par rapport aux ions libres, en fait $\nu_A(\text{C=O})$ est plus grande que $\nu_A(\text{CO}_2^-)$ et $\nu_S(\text{C-O})$ est plus bas que $\nu_S(\text{CO}_2^-)$. Les deux bandes sont déplacées à 1585 et 1400 cm^{-1} , respectivement.

Le contraire se vérifie dans le cas des complexes bidentates, où les deux bandes sont plus proches : $\nu_A(\text{CO}_2^-)$ 1535 et $\nu_S(\text{CO}_2^-)$ 1443 cm^{-1} .

Dans le cas de nos synthèses, plusieurs bandes sont toujours visibles, comme indiqué dans le Tableau III-4.

La présence de plusieurs bandes entre 1470 et 1400 cm^{-1} , dans un premier temps, a fait donc penser à un mélange de complexes.

Mais d'autres auteurs, en travaillant sur l'acétate de cuivre [Heyns, 1971], ou sur les carboxylates à chaîne courte [Lomer, 1974 ; Rapin, 1994], ont identifié clairement une seule structure, bien qu'en présence de plusieurs bandes.

En effet selon A. M. Heyns [Heyns, 1971], la division de la bande du stretching antisymétrique du C=O est due à la division de la vibration fondamentale du ligand entre les

composantes g et u de la structure bimétallique, qui ressemble à celle observée dans le dimère de l'acétate.

En outre, C. Rapin [Rapin, 1994], qui a effectué une caractérisation structurale de l'heptanoate de cuivre, en travaillant sur le monocristal, a mis en évidence que la présence de différentes bandes dans la zone considérée, et leur déplacement relatif, est dépendant du pH de la synthèse, mais n'indique pas un changement de structure de complexe.

Les décalages des bandes en fonction du pH sont indiqués dans le tableau suivant (Tableau III-5) [Rapin, 1994].

pH 5,5	pH 7,0	pH 7,9	pH 8,8	pH 10,2	Attribution
1580	1580	1560	1560	--	$\nu_a(\text{COO}^-)$
--	--	1540	1540	--	
1505	1505	1505	--	--	
1460	1460	--	--	1460	Carbonates
--	--	1450	1450	--	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1430	1430	1430	1430	--	
1415	1415	1415	1415	--	$\nu_s(\text{COO}^-)$
--	--	--	--	1380	

Tableau III-5 : [Rapin, 1994] principales bandes d'absorption des produits précipités entre pH 5,3 et 10,2.

La structure indiquée par C. Rapin est un complexe bimétallique ponté. (Figure III-8).

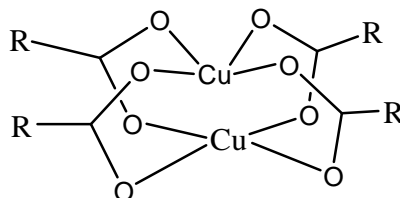


Figure III-8 : Structure d'un complexe bimétallique ponté

Cette structure a été indiquée comme caractéristique des carboxylates de cuivre, par plusieurs auteurs [Lomer, 1974], [Rapin, 1994], [Ibn-Elhaj, 1992].

Pour voir si on se situait dans des conditions proches de celles de C. Rapin, le pH pendant la synthèse de l'heptanoate a été mesuré grâce à un pH-mètre standard Radiometer Analytical PHM210, constitué d'une électrode Ag/AgCl in solution de KCl 3M, saturé avec AgCl.

La mesure, effectuée au moment de l'ajout du sel de cuivre à la solution saponifiée, a indiqué un pH de 5,65. Nos signaux IR correspondent bien à ceux indiqués par C. Rapin au même pH.

Une fois identifiée la structure bimétallique pontée comme la plus probable, nous nous sommes demandés si une telle structure présente ou non de l'eau en position apicale.

La large bande de stretching OH autour de 3400 cm^{-1} , n'est pas visible pour aucun des composés saturés, et semble donc exclure l'hypothèse d'hydratation des complexes. Une confirmation nous a été fournie par Analyse ThermoGravimétrique (voir paragraphe suivant, III.2.2).

Une large bande vers 3400 cm^{-1} , semble par contre visible pour le linoléate et le linoléinate, mais son intensité est extrêmement faible, peut être à cause de la faible sensibilité de l'ATR dans cette zone.

Selon L. Cartechini [Cartechini, 2008], la présence d'eau en position apicale est indiquée par trois bandes larges et intenses dues au stretching des OH à 3476 , 3370 and 3277 cm^{-1} , et par deux bandes de balancement (rocking) de la liaison O-H à 694 et 630 cm^{-1} .

Les trois bandes d'OH stretching ne sont pas visibles pour aucun des composés saturés synthétisés. Pour les insaturés, est présente une large bande à 3400 cm^{-1} , mais les trois pics ne sont pas distinguables.

Des signaux, éventuellement attribuables à l'OH rocking à 680 et 630 cm^{-1} , sont visibles pour le palmitate, le stéarate et l'azélate, mais il semble difficile de les corrélérer à la présence d'eau, pour l'absence d'autres signaux à 3400 cm^{-1} , et pour les résultats en ATG. Les pics à 680 et 630 cm^{-1} sont donc plus probablement dus à des liaisons Cu-O. En fait Laurianne Robinet [Robinet, 2003] attribue le signal du stéarate de Cuivre à 627 cm^{-1} à la liaison CuO.

Il est intéressant de corrélérer ces informations avec les mesures de pH effectuées au cours de la synthèse. Le pH de synthèse est autour de $5,7$ pour les complexes à chaîne courte, mais il peut monter jusqu'à 8 , pour les longues chaînes contenant des insaturations, à cause de leur difficile solubilisation. Pour ces composés en effet, le pH a tendance à diminuer au cours du temps, en fonction de la solubilisation. Le pH a un effet sur la position des bandes d'élongation du groupement carboxylique, qui passe de 1460 cm^{-1} pour les saturés à chaîne courte, à 1450 cm^{-1} , pour les insaturés. Cela est en accord avec les observations de C. Rapin [Rapin, 1994], qui avait observé un déplacement vers les faibles nombres d'ondes lorsque le pH devient plus élevé (jusqu'à $8,8$, voir Tableau III-5).

L'analyse des spectres IR a permis en outre de comparer les différentes synthèses. Les composés obtenus à partir de différents sels de cuivre montrent des spectres IR comparables, donc le contre-ion de départ ne semble pas influencer le résultat de la synthèse.

Par contre, comme montré précédemment, le pH joue un rôle fondamental sur la position des bandes. La température et l'utilisation d'un solvant de recristallisation peuvent également entraîner des variations d'intensité et des déplacements de pics, notamment entre 1400 et 1700 cm^{-1} . Pourtant on a choisi d'obtenir le linoléate de cuivre par simple déshydratation, même si renoncer à la recristallisation joue au détriment de la pureté finale.

III.2.2 Les analyses thermiques

Les analyses thermiques sur les carboxylates qui ne contiennent pas d'insaturations (heptanoate, octanoate et stéarate) montrent des résultats comparables: tous les composés présentent un pic endothermique à 100°C environ (95°C pour l'heptanoate, 92°C pour l'octanoate et 121°C pour le stéarate), sans perte de masse (Figure III-9 et Figure III-10).

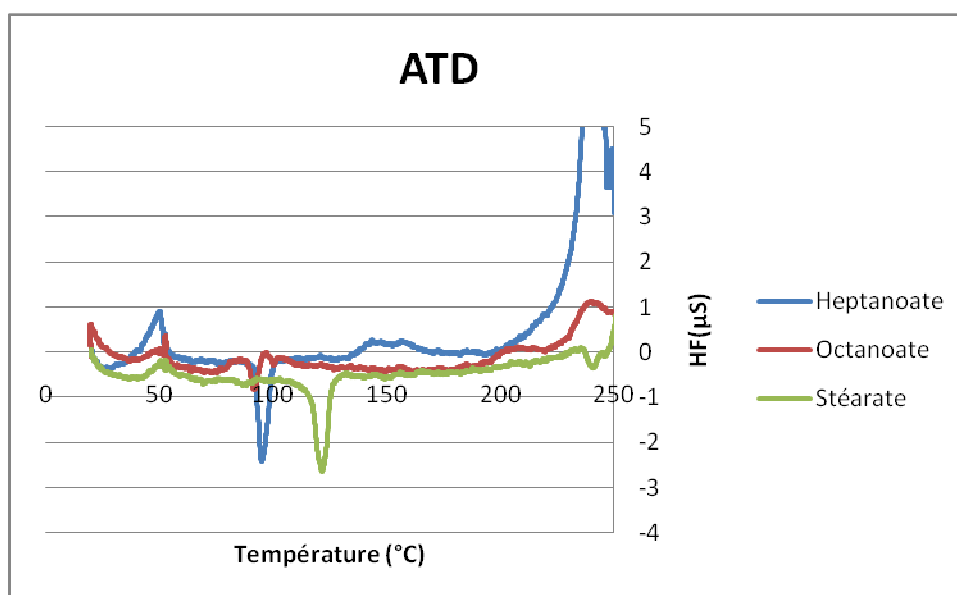


Figure III-9 : Analyse thermique différentielle, sur les carboxylates de cuivre sans insaturation.

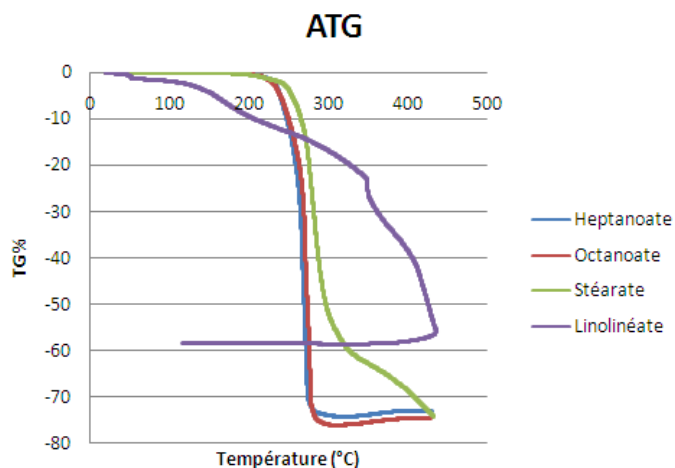


Figure III-10 : Analyse thermo gravimétrique sur les carboxylates de cuivre.

Ces pics semblent caractéristiques d'une transition entre l'état cristallin et mésomorphe, comme mis en évidence par H. Abied (Figure III-11, transition A→C) [Abied, 1988].

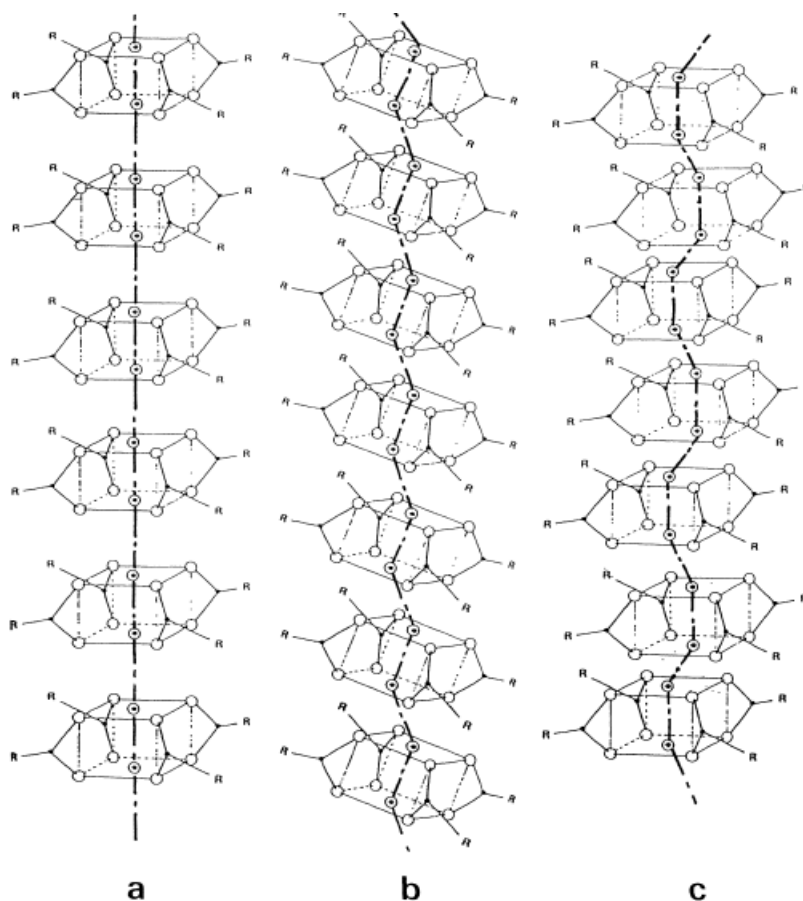


Figure III-11 : Chaînes de dimères : a) strictement linéaire, b) en zig-zag, c) en créneau avec décalage alternatif des dimères [Abied, 1988].

Selon H.D. Burrows [Burrows, 1982] le stéarate de cuivre passe de solide cristallin à liquide isotropique en traversant une phase intermédiaire.

Cette transition peut être liée au brunissement. Effectivement dans le même article H.D. Burrows, décrit un assombrissement notable du décanoate de cuivre à 97°C. Les tests de déshydratation du stéarate de cuivre au four montrent une variation chromatique de ce dernier du vert au bleu autour de 120°C, donc en correspondance de la transition vers l'état mésomorphe. Le brunissement a lieu seulement si la température dépasse 230°C, mais ce changement chromatique correspond probablement à une décomposition de l'échantillon¹⁹.

Le linoléate de cuivre, présente quant à lui, une légère perte de masse au début de chauffe ou lors du palier, ce qui est très probablement dû à une déshydratation.

Pour l'heptanoate et l'octanoate de cuivre, la décomposition semble avoir lieu en une seule étape, alors que le stéarate de cuivre montre deux pentes différentes dans le thermogramme, qui indiquent deux étapes de décomposition (Figure III-10). La décomposition semble alors complète.

Le thermogramme du linoléate de cuivre est complètement différent: la décomposition commence à la fin du plateau de température à 50°C, a lieu en plusieurs étapes et ne semble pas complète.

III.2.3 Colorimétrie et UV-visible

La spectroscopie UV-visible peut fournir des informations sur l'environnement du cuivre, en observant la position et la forme des pics de réflectance, alors que les coordonnées colorimétriques sont fondamentales pour décrire la couleur des complexes et quantifier un éventuel brunissement dû à des modifications structurelles.

III.2.3.1 Spectroscopie UV-Visible

Le nombre et la position des bandes en UV-visible donnent des informations sur l'environnement du cuivre, leur largeur sur la pureté des composés. Des bandes particulièrement larges peuvent indiquer une moindre pureté ou à un mélange des complexes.

Les spectres ont été obtenus par réflexion et traités selon la fonction de Kubelka Munk (f(R)) (Voir partie expérimentale A.1.1.1.1), dont le maximum, dans les conditions considérées, correspond au maximum d'absorption.

¹⁹ En ce cas l'observation de la couleur a été faite seulement à l'œil, la réduite quantité disponible ne permettant pas d'effectuer des mesures colorimétriques.

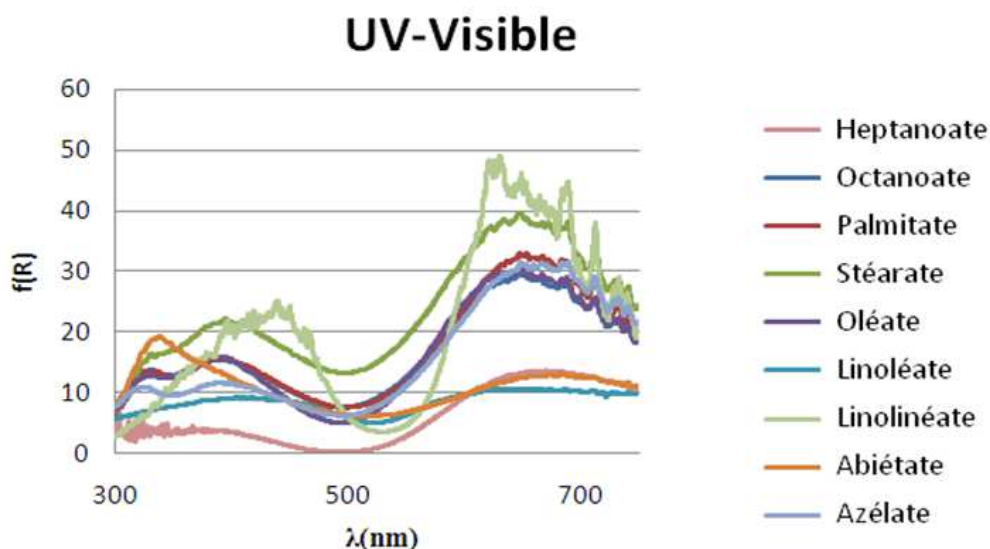


Figure III-12 : Spectres UV-visible des différents carboxylates de cuivre

	f(R)	f(R)	f(R)
Nombre de carbones	λ_1 max(nm)	λ_2 max(nm)	λ_3 max(nm)
C7		370	658
C8	324	382	643
C16	319	376	645
C18:0	319	372	645
C18:1	322	374	641
C18:2		459	617
C18:3		407	618
Abiétate	332		654
Azélate	315	385	648

Tableau III-6 : Max d'absorption pour les différents carboxylates de cuivre.

En regardant les maxima d'absorption des bandes, on peut distinguer deux groupes principaux : le premier, dont les poudres ont une couleur bleu, comprend tous les composés saturés, l'azélate et l'oléate, le deuxième, de couleur vert, comprend le linoléate et le linolinéate de cuivre.

Les composés du premier groupe présentent une bande majoritaire vers 650 nm, dû aux transitions d-d du cuivre (II) [Burrows, 1982], et deux autres bandes, vers 370 nm et 320 nm. Ces bandes sont liées aux transitions entre deux ions métalliques, et peuvent être dû à des transitions directes cuivre-cuivre [Tsuchida, 1955], ou à l'interaction impliquant des ions carboxylates pontés qui lient le cuivre [Dubicki, 1966]. L.Cartechini [Cartechini, 2008] confirme cette deuxième interprétation, en attribuant la bande à 370 au transfert de charge

métal-ligand et indiquant ce dernier comme caractéristique des structures bimétalliques. Cela semble donc une confirmation de la présence d'une structure bimétallique pontée.

L'abiétate, de couleur verte, montre une similitude avec ce groupe, en ce qui concerne la transition d-d à 650 nm, mais présente seulement une bande à faible longueur d'onde, à 332 nm. L'absence de la bande à 370nm, typique des complexes bimétalliques, suggère, pour ce carboxylate, une structure différente.

Les deux composés présentant deux insaturations forment un groupe à part. Ils ont une bande majoritaire vers 618 nm, et une deuxième qui se situe à 459 nm pour le linoléate et à 407 pour le linoléate.

III.2.3.2 Colorimétrie

Les couleurs perçues des pigments est une notion très subjective qui rend difficile une simple description des teintes des complexes de cuivre. Afin de pouvoir confronter les résultats colorimétriques, il convient de normaliser le langage. La colorimétrie permet de qualifier d'une manière scientifique et rigoureuse la perception des couleurs. Elle a été définie au début du 20^{ème} siècle par la Commission Internationale de l'éclairage (CIE). La CIE a tout d'abord tenté de construire la courbe de vision d'un observateur standard. Cet observateur est représentatif de la moyenne de la population humaine ayant une vision de la couleur normale. Les fonctions colorimétriques de l'observateur standard permettent de convertir toute courbe spectrale en trois nombres appelés valeurs tristimulus XYZ. Ces valeurs définissent la couleur perçue par l'observateur standard CIE, d'un objet donné, éclairé par une source précise. L'objet est défini par sa transmission spectrale ou sa réflectance spectrale, la source est caractérisée par sa distribution spectrale et l'observateur par ses fonctions colorimétriques. En assemblant les spectres de la source, de l'observateur moyen et de l'objet toutes les couleurs peuvent être représentées sur un diagramme en forme de « fer à cheval », qui présente, par contre, le désavantage d'avoir un espace couleur non uniforme.²⁰

Pour éviter ce problème, en 1976, l'espace CIE a été converti par une transformation mathématique en espace CIELAB, uniforme et de forme sphérique.

L'espace CIELAB est définie par trois coordonnées : L^* , a^* et b^* (parfois notée L , a et b)

²⁰ Uniforme signifie qu'une distance donne correspond à une même sensation de différence de couleur dans tout l'espace.

- L^* représente la **clarté** et va de [0, 100]
- a^* représente la **composante chromatique rouge-vert** de [-50 ; +50] (ou de [-100; +100] selon le logiciel)
- b^* représente la **composante jaune-bleu** [-50 ; +50] (ou de [-100 ; +100] selon le logiciel)

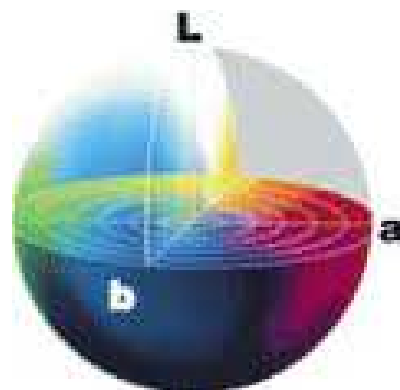


Figure III-13: Représentation des coordonnées L^* , a^* et b^* selon l'espace CIELAB

Les coordonnées colorimétriques L^* , a^* , b^* sont collectées en même temps que les spectres de réflectance. Pour chaque composé 4 mesures au moins ont été collectées, et la moyenne est indiquée dans le Tableau III-7. Sont également indiquées les valeurs trouvées par comparaison avec les tables de Munsell.

Complexe de Cu	L^*	a^*	b^*	Angle de teinte (°)	Munsell
Heptanoate	49	-26	-18	216	
Octanoate	64	-28	-14	207	2,5B/7/6
Palmitate	72	-23	-13	210	2,5B/7/6
Stéarate	78	-24	-13	207	2,5B/8/4
Oléate	58	-31	-18	210	10/BG/5/6
Linoléate	31	-54	11	169	2,5BG/2/2
Linoléate	29	-38	16	159	
Azélate	59	-30	-15	269	2,5 B 6/6
Abietate	59	-12	4	162	7,5 BG 7/4

Tableau III-7: Cordonnés CIELab , angle de teinte et valeurs de Munsell pour les différents carboxylates de cuivre (II).

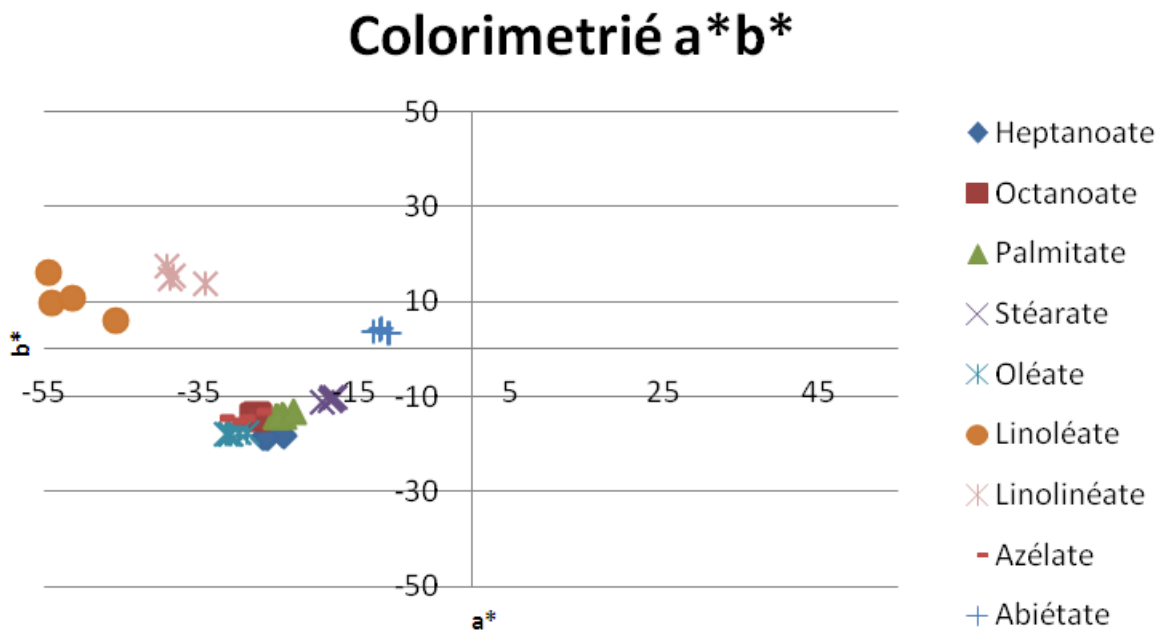


Figure III-14 : Cordonnées colorimétriques a* et b* des différents carboxylates de cuivre

En reportant les données colorimétriques en fonction de a^* et b^* (Figure III-14), la plupart des composés montrent des analogies d'un point de vue chromatique.

Tous les complexes élaborés avec des acides carboxyliques saturés, l'azélate et l'oléate sont sur la même ligne par rapport à l'axe, et ont en effet des angles de teinte très similaires, qui varient entre 207° (pour l'octanoate de cuivre) et 216° (pour l'heptanoate de cuivre).

Les composés ont donc la même teinte, parce qu'un écart devient significatif à partir d'une variation de l'angle d'au moins 10° .

Ces composés, qui présentent des coordonnées a^* et b^* négatives ($-31 < a^* < -23$; $-18 < b^* < -13$) sont de couleur bleue.²¹ La distance de l'origine indique la saturation de la teinte, des composés qui sont plus proches de l'origine présentent une saturation des couleurs plus grande (Par exemple le stéarate de cuivre a une couleur plus saturée que l'oléate de cuivre).

En regardant l'angle de teinte le linoléate, le linolinéate et l'abiéate forment un deuxième groupe, mais moins homogène du point de vue de la teinte et de la saturation ; en effet l'angle de teinte peut varier entre 169° (linoléate) et 159° (linolinéate).

²¹ Des valeurs de a^* négatives indiquent un couleur verte, positives un couleur magenta, alors que des coordonnées b^* négatives correspondent à un ton bleu et positives au jaune.

Ces composés présentent des valeurs de a^* négatives ($-54 < a^* < -12$) et de valeurs de b^* positives ($4 < b^* < 16$) ; ils sont donc de couleur verte.

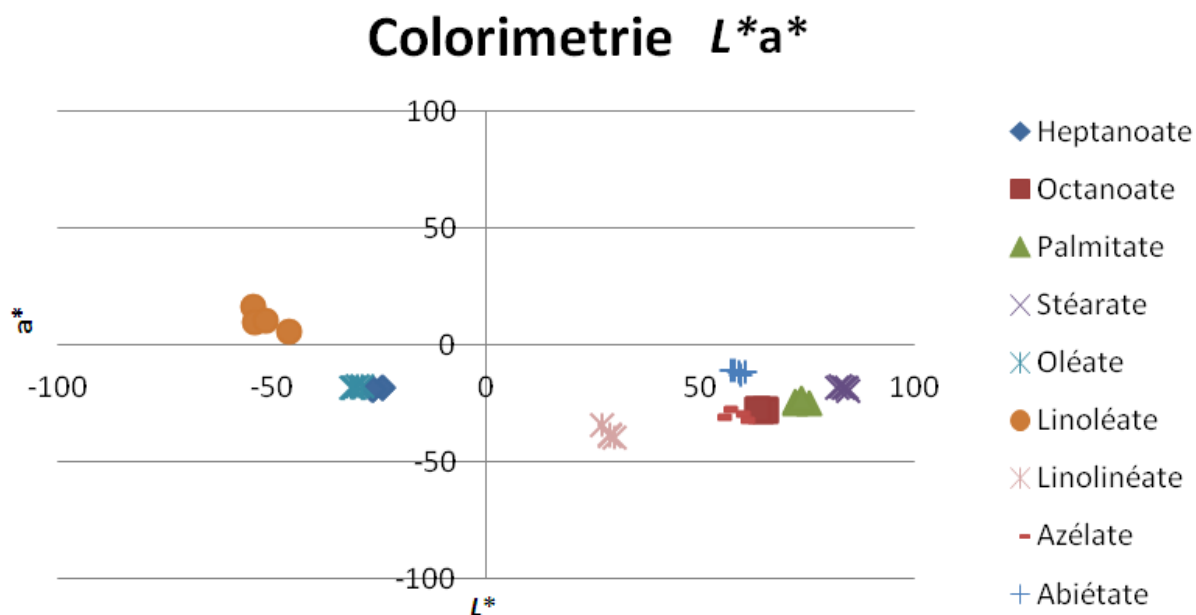


Figure III-15: Cordonnées colorimétriques L^* et a^* des carboxylates de cuivre

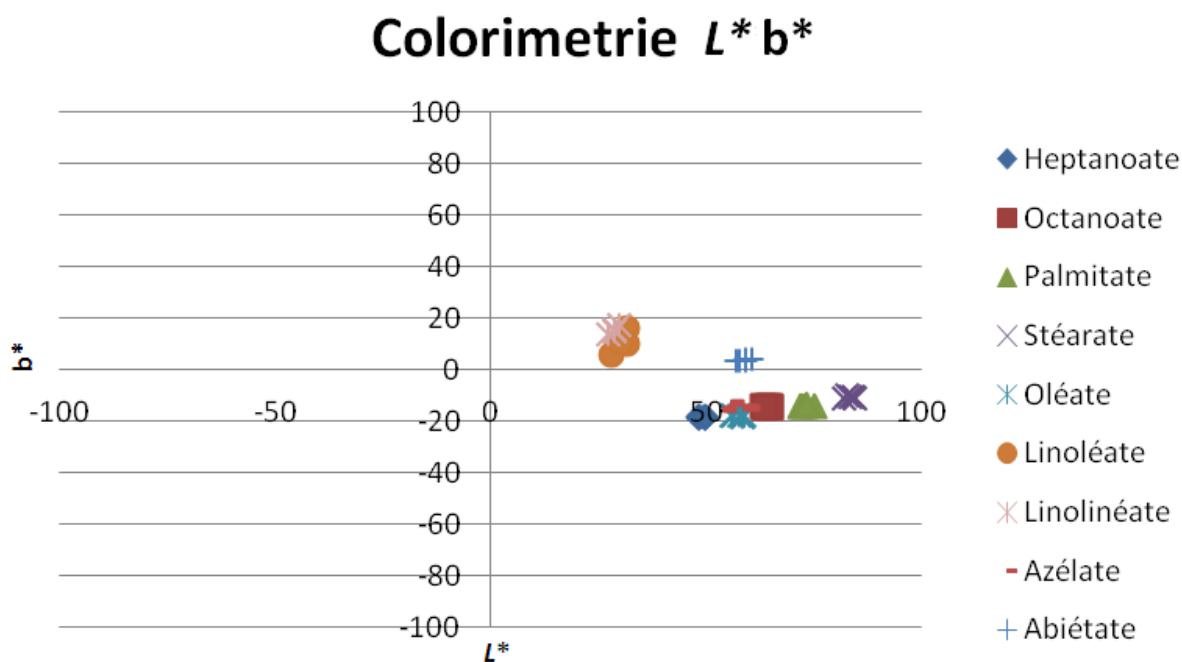


Figure III-16: Cordonnées colorimétriques L^*b^* des carboxylates de cuivre

En reportant L^* en fonction de b^* la séparation des deux composés contenant plusieurs insaturations en un groupe à part est confirmée.

III.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'analyser la structure cristallographique des produits synthétisés.

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'Angstrom (\AA), c'est-à-dire du même ordre de grandeur des distances interatomiques, qui permet de donner un effet de diffraction avec les atomes du réseau cristallin réticulé.

Un solide cristallisé peut être vu comme un réseau infini se propageant dans les trois directions de l'espace. Ce réseau peut être défini par une maille, association d'un trièdre de vecteurs et de nœuds qui définissent la position des motifs chimiques se répétant dans l'espace [Aronica, 2010]. On peut obtenir les caractéristiques de cette maille grâce à la loi de Bragg (Figure III-17), qui donne les distances interreticulaires :

$$2d \sin(\theta) = \lambda$$

Où:

- d est la distance interréticulaire entre les plans réticulaires
- θ est l'angle d'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X
- λ est la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée.

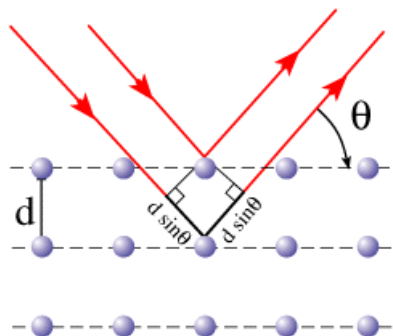


Figure III-17 : Schéma de la loi de Bragg
 [http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch01/co/apprendre_ch1_21.html]

La position des pics de diffraction permet de remonter aux paramètres de maille et ainsi à la symétrie générale associée au groupe d'espace du complexe de cuivre cristallisé.

La technique idéale pour déterminer la structure d'un nouveau composé est donc la diffraction des rayons X, mais pour avoir l'exacte position des atomes dans la maille, il est nécessaire de travailler sur un monocristal. Malheureusement l'augmentation du nombre de

carbone dans la chaîne aliphatique rend de plus en plus difficile l'obtention de monocristaux [Mauchauffee, 2007].

Dans le cadre de cette thèse dans aucun cas n'est possible d'obtenir des monocristaux.

L'abiétate, l'azélate de cuivre et les composés obtenus à partir des acides saturés sont sous forme de poudres cristallines (ensemble de cristaux microscopiques); ils montrent des cônes de diffraction extrêmement bien formés, qui indiquent une bonne cristallisation, alors que les insaturés, à exception de l'oléate, sont amorphes. La diffraction n'est donc alors pas possible.

Pour élucider la structure nous avons choisi de travailler par comparaison avec des composés de référence, connus et bien caractérisés, tels que l'heptanoate [Rapin, 1994] et l'octanoate [Lomer, 1974, 2913].

L'heptanoate et l'octanoate de cuivre cristallisent dans un système triclinique de groupe spatial *P1* dont les paramètres de maille sont donnés dans le tableau suivant (Tableau III-1)

	Cu(C ₇) ₂		Cu(C ₈) ₂	
Système	triclinique		triclinique	
Groupe spatial	<i>P1</i>		<i>P1</i>	
Paramètres de maille	<i>a</i> = 5,170 Å	α = 86,65°	<i>a</i> = 8,80 Å	α = 95,1°
	<i>b</i> = 8,518 Å	β = 83,60°	<i>b</i> = 5,20 Å	β = 92,4°
	<i>c</i> = 19,217 Å	γ = 75,46°	<i>c</i> = 22,06 Å	γ = 110,5°

Tableau III-8 : système cristallin et paramètres de maille de l'heptanoate de cuivre (Rapin, 1994) et de l'octanoate de cuivre (Lomer, 1974, 2913)

Les carboxylates ont des structures en feuillets, formés par des plans parallèles contenant les cations métalliques, en complexes bimétalliques, séparés par les chaînes carbonées du carboxylate [Mauchauffee, 2007].

Ces dernières ne sont pas perpendiculaires au plan contenant l'atome métallique mais possèdent généralement un angle d'inclinaison par rapport à ce plan. La distance entre les plans est égale à deux fois la longueur des chaînes carbonées multipliées par le sinus de l'angle d'inclinaison [Vold, 1949] (Figure III-18, distance *ac*).

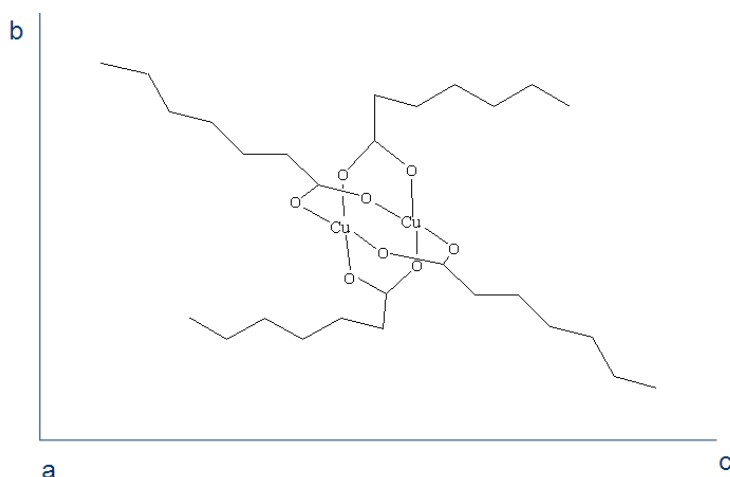


Figure III-18: structure de l'heptanoate de cuivre: disposition des chaînes.

La distance entre les plans augmente en fonction du nombre de carbone de la chaîne aliphatique [Peultier, 2003].

Les diffractogrammes reportés dans la littérature montrent deux séries de pics caractéristiques des carboxylates métalliques : la première série, entre 4° et 10° en 2θ résulte de la diffraction des plans contenant le cation cuivre. La distance entre les pics est proportionnelle à la longueur de la chaîne. Pour des chaînes plus longues les pics sont déplacés à des angles plus bas (Voir Figure III-18). Une deuxième série de pics se trouve autour de 20° en 2θ . Cela est associé au réarrangement des chaînes aliphatiques à l'intérieur des plans [Taylor, 2006].

En regardant la deuxième série de pics, il est possible de noter certaines similitudes entre le palmitate et le stéarate ($2\theta = 20,5, 21,2$ et $22,8$) et entre l'heptanoate et l'octanoate de cuivre ($2\theta = 22,2$).

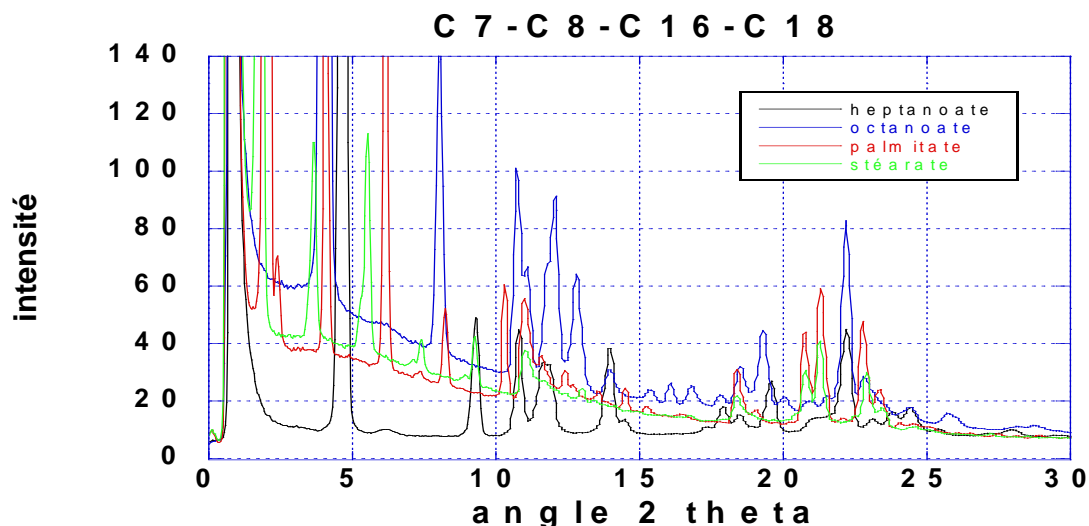


Figure III-19: Diffractogrammes des carboxylates à chaînes saturés (heptanoate, octanoate, palmitate and stéarate)

En utilisant la loi de Bragg, il est possible de calculer la distance interréticulaire à partir de la position des pics (Tableau III-9). Les données obtenues pour l'heptanoate et l'octanoate sont en accord avec la littérature [Rapin, 1994 ; Lomer, 1974, 2913].

Nombre de Carbones et insaturations	Raie (001)		Raie(002)		Raie(003)	
	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)	2θ(°)	d(Å)
7:0	4,60	19,19	9,30	9,50	10,80	8,18
8:0	4,30	20,52	8,00	11,04	10,70	8,25
16:0	2,00	44,12	4,05	21,79	6,16	14,33
18:0	1,78	49,57	3,67	24,05	5,55	15,90
18 :1	2,00	44,12	4,01	22,01	6,16	14,33

Tableau III-9 : Angles et distances interréticulaires pour différents carboxylates de cuivre.

Si on trace la distance interréticulaire calculée en fonction du nombre de carbone de la chaîne aliphatique on remarque une évolution linéaire de cette distance en fonction de la longueur de la chaîne carbonée (Figure III-20), avec un très bon coefficient de corrélation ($R^2 \geq 0,995$).

La linéarité n'est pas respectée pour l'oléate (Figure III-21), qui est le seul complexe de cuivre synthétisé avec un acide carboxylique insaturé. Le coefficient de corrélation est compris entre 0,983 et 0,970.

Cela montre que la double liaison modifie l'angle d'inclinaison de la chaîne et par conséquent la distance interréticulaire.

Diffraction

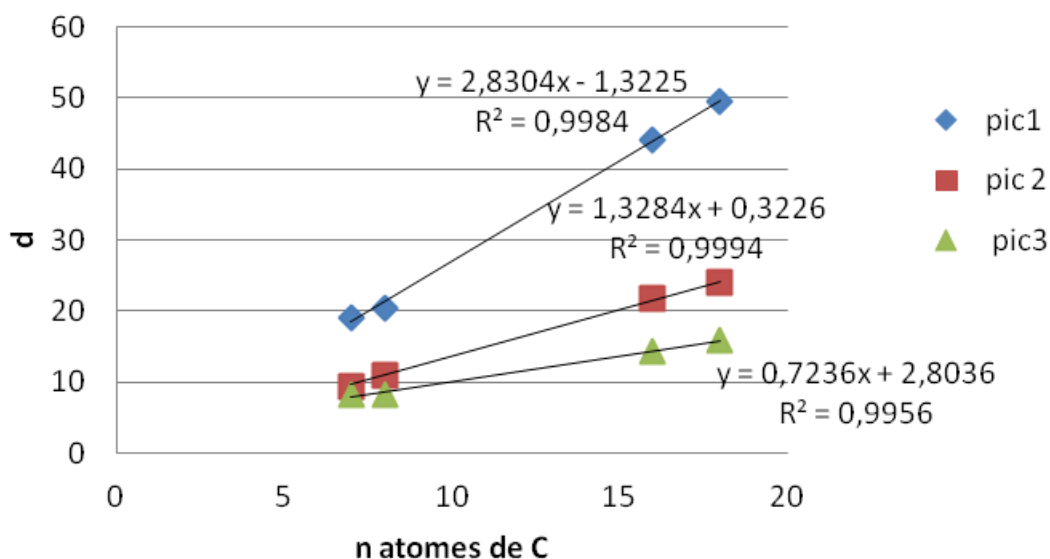


Figure III-20 : Variation de la distance d en fonction de la longueur de la chaîne carbonée (Chaînes saturées)

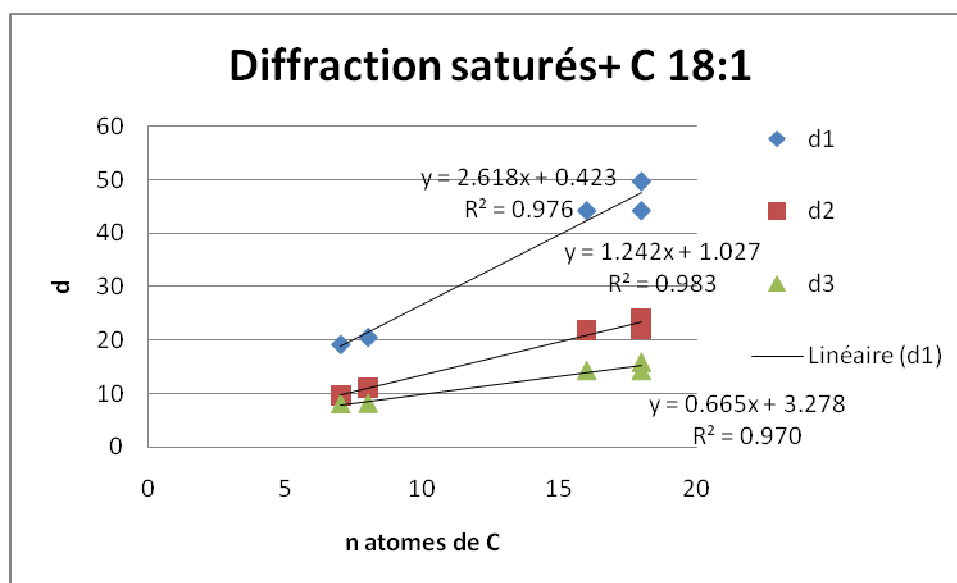


Figure III-21 : Variation de la distance d en fonction de la longueur de la chaîne carbonée (Chaînes saturées et insaturées).

III.2.5 Spectroscopie d'Absorption des rayons X: XAS

Si la XRD permet d'obtenir des informations sur l'organisation de chaînes carbonées, le XAS intègre et complète ces indications, en permettant d'étudier l'ordre local autour du cuivre. Cette technique permet en outre d'avoir des renseignements même sur les composés

non cristallisés, pour lesquels il n'a pas été possible d'enregistrer des diagrammes de diffraction.

III.2.5.1 Principe de la mesure

Le rayonnement synchrotron, lumière émise par des électrons soumis à une accélération centripète, à une vitesse proche de celle de la lumière, fournit un rayonnement à brillance élevée ($>10^{12}$ photons/s) sur un spectre de longueurs d'onde très large, depuis l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X.

Pour les analyses sur les carboxylates de cuivre, effectuées au synchrotron SOLEIL de Saclay, la région des rayons X a été exploitée.

En particulier la technique utilisée a été la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du cuivre (XAS).

Un spectre d'absorption des RX est caractérisé par trois domaines; le pré-seuil, le XANES (X-ray absorption Near Edge Structure) et l'EXAFS (Extended X-Ray absorption Fine Structure).

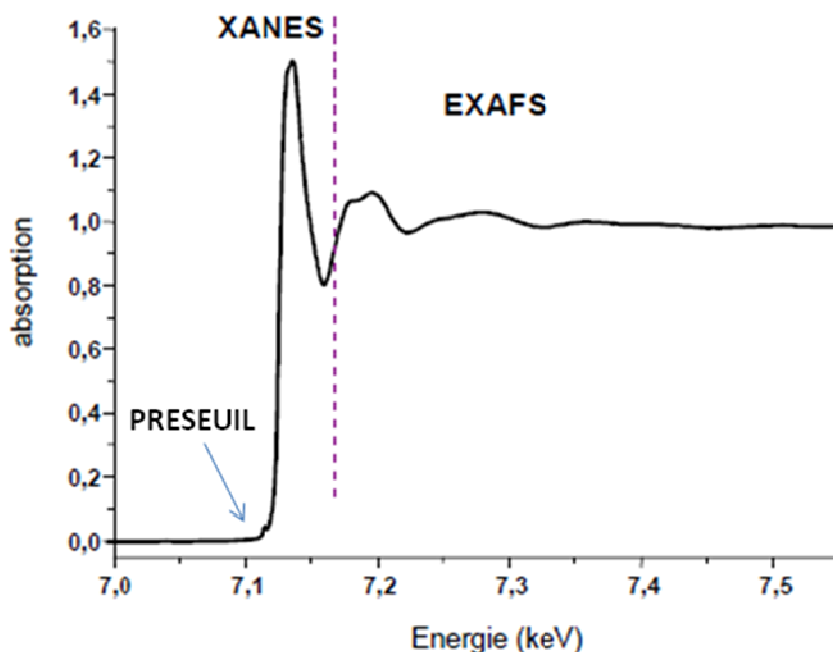


Figure III-22 : Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil [Hollner, 2009, modifié]

Lorsque l'énergie du photon du rayon X est suffisante pour exciter un électron de l'atome absorbeur mais reste inférieure à l'énergie de ionisation ($E < E_0$), les transitions ont

lieu vers les premiers niveaux inoccupés non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales atomiques des atomes voisins (pré-seuil). L'énergie et l'intensité, caractéristiques des structures observées dans la région du pré-seuil, varient avec la symétrie et l'état de valence de l'atome absorbeur ainsi que le type de liaison métal-ligand [Hollner, 2009].

Lorsque l'énergie du photon augmente, on observe une augmentation rapide du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil. Dans le cas du cuivre, la position théorique du seuil du cuivre est à 8979 eV. La variation de la position en énergie du seuil donne une idée de l'état d'oxydation du cuivre dans le composé. Une augmentation de l'état d'oxydation correspond à un décalage de la valeur du seuil à plus haute énergie.

Si l'énergie est supérieure à celle d'ionisation, des transitions vers l'état du continuum surviennent.

La partie XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au delà. Elle donne des informations sur l'ordre local du cuivre et sur sa structure électronique [Briois].

Le XANES donne donc des informations sur l'état d'oxydation du cuivre, et sur la symétrie de l'environnement du cuivre, parce que le nombre, l'intensité et la forme des signaux dépendent de la symétrie du site, des angles de liaisons et du nombre d'atomes proches [Ildefonse, 1998].

La partie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structures) s'étend de 50 eV à 1000 eV au delà du seuil d'absorption. Elle caractérise la nature et les distances des atomes voisins de l'absorbeur, et le désordre au sein du matériau [Briois].

III.2.5.2 Résultats

Les spectres en XAS ont été enregistrés pour tous les carboxylates linéaires, mais pas pour l'abiétate et l'azélate.

Les spectres XAS suggèrent une séparation des composés en deux groupes différents, en accord avec la distinction qui avait été faite en UV-Visible. Le premier groupe comprend tous les saturés et l'oléate (Figure III-24 ; Figure III-25).

Ces composés sont caractérisés par six signatures sur le spectre (Figure III-23). Ils présentent un pre-pic à 8978 eV(A), un point d'inflexion à 8988 eV(B), la raie blanche à

8998(D), avec un léger épaulement à 8994 eV(C) et deux autres signaux après la raie blanche à 9042 (E) et 9061(F) eV respectivement (Pour l'attribution de ces bandes voir IV.6.2.1). Ces derniers deux oscillations font partie de la zone EXAFS.

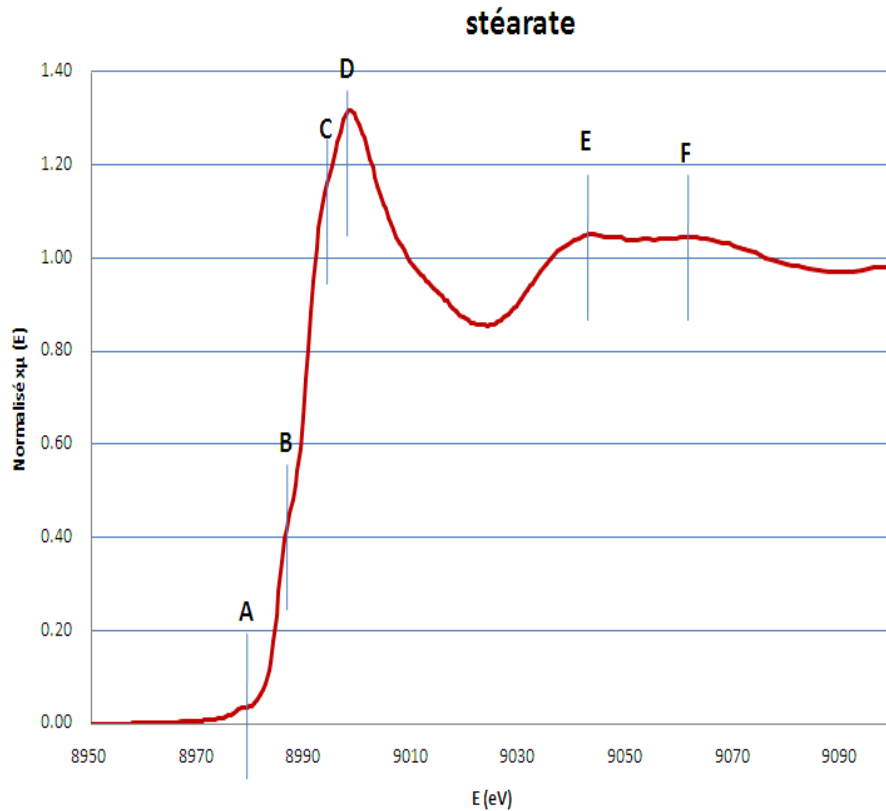


Figure III-23 : Spectre XAS du stéarate de cuivre

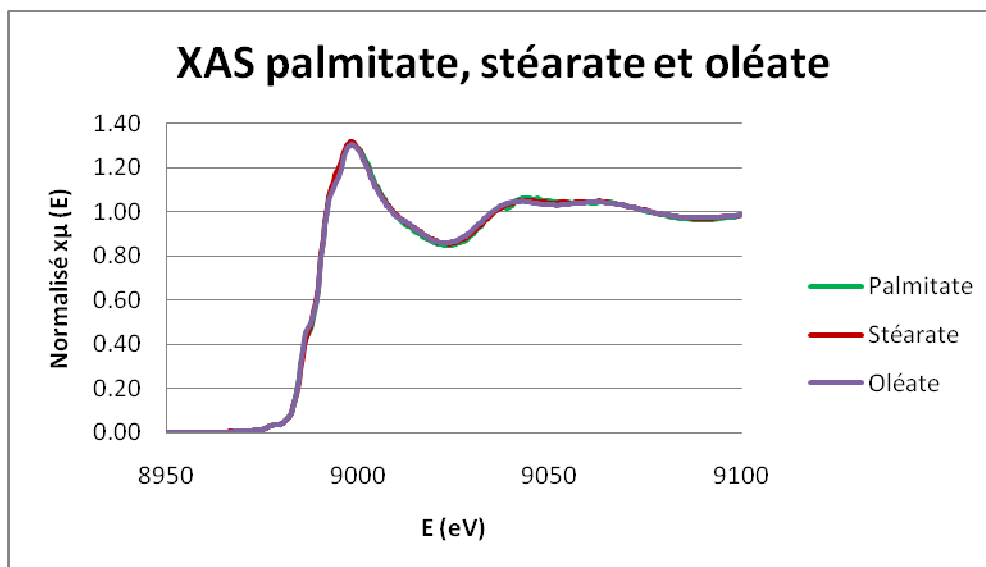


Figure III-24 : Spectre XAS des carboxylates saturés

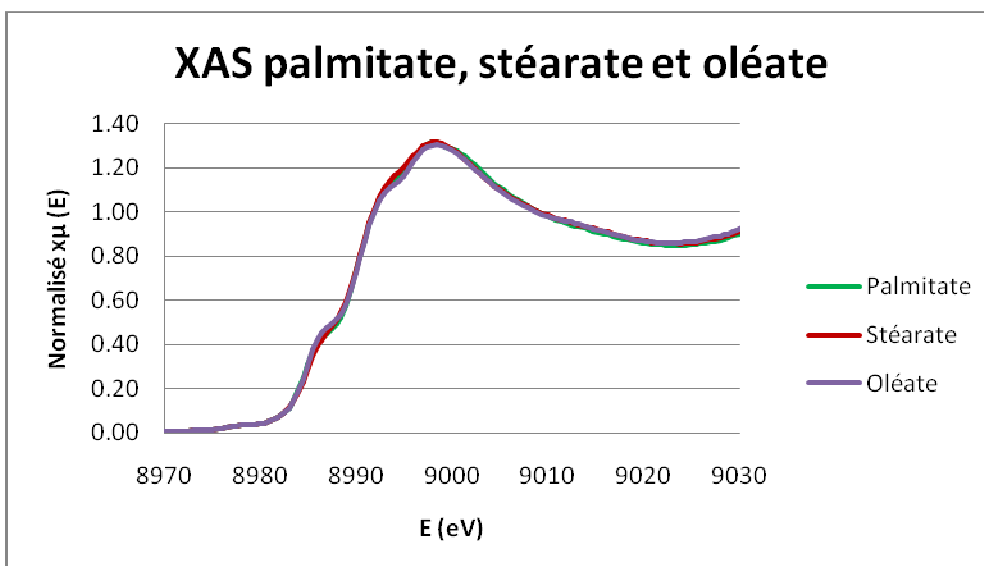


Figure III-25 : Spectre XAS des carboxylates saturés, Zoom

Des différences sont par contre visibles pour le linéate et le linoléate : le point d'inflexion à 8988 eV (Figure III-27) disparaît et les deux oscillations après la raie blanche deviennent fortement aplaties (Figure III-28).

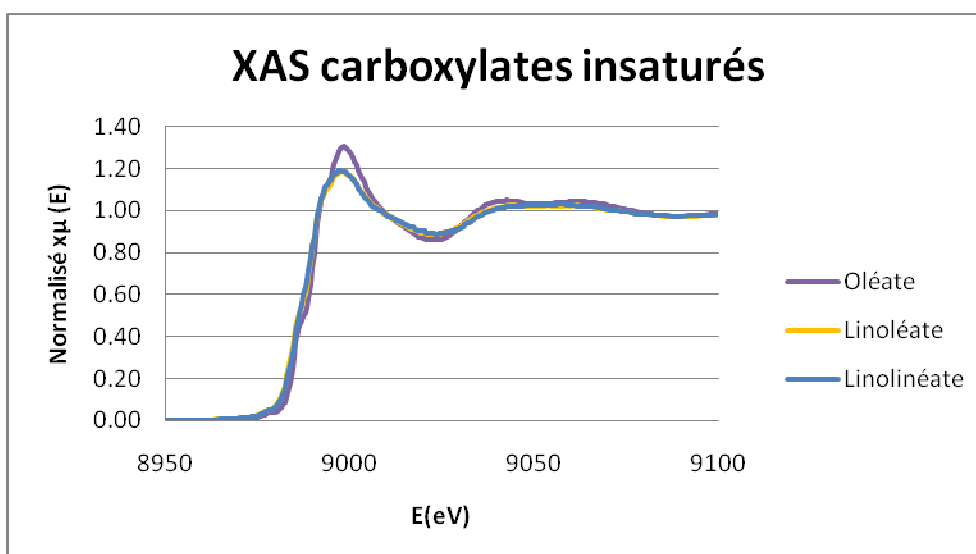


Figure III-26 : XAS sur les carboxylates de cuivre contenant des doubles liaisons

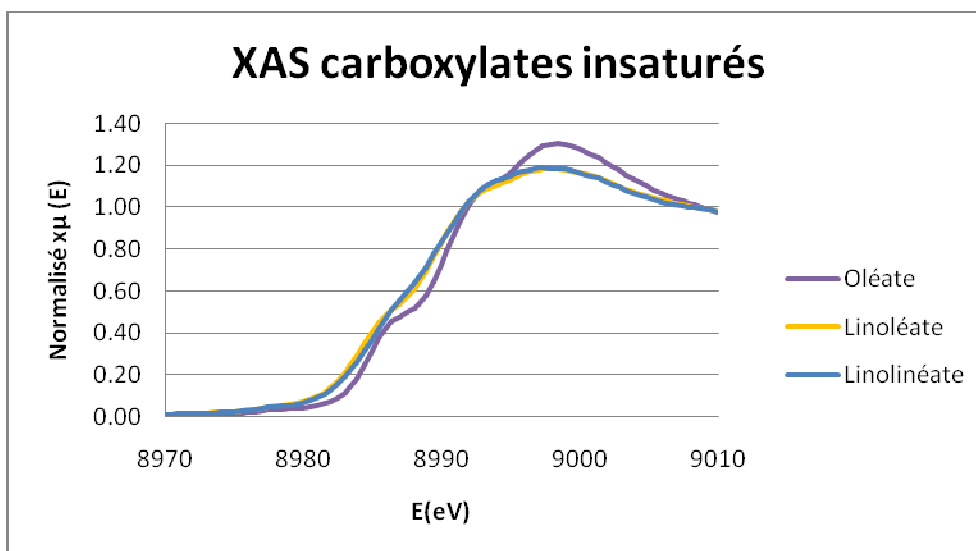


Figure III-27 : XAS sur les carboxylates de cuivre contenant des doubles liaisons (Zoom entre 8970 et 9010 eV)

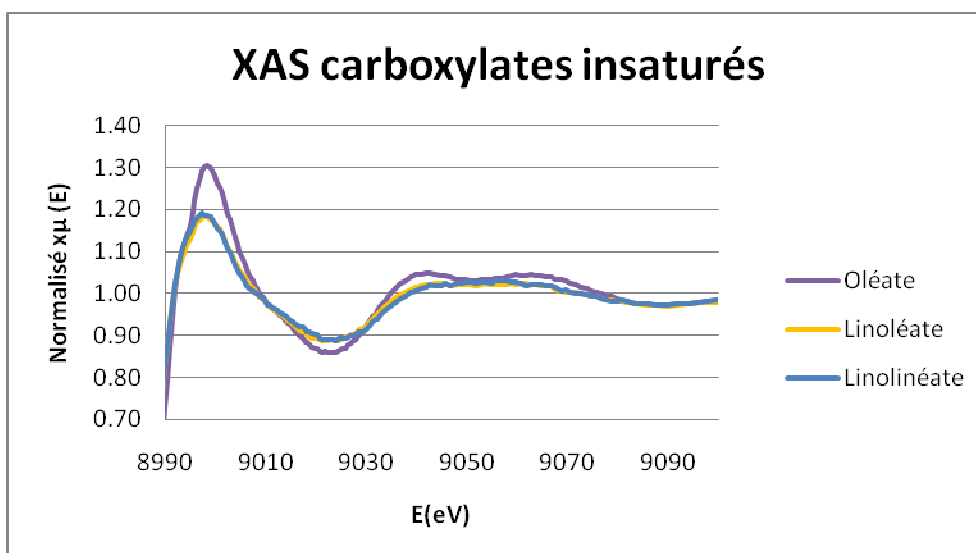


Figure III-28 : XAS sur les carboxylates de cuivre contenant des doubles liaisons (Zoom entre 8990 et 9100 eV)

III.2.6 Les analyses élémentaires par combustion

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur le palmitate et le linoléate.

En ce qui concerne le palmitate, les résultats sont en accord avec les valeurs attendues (Tableau III-10) :

	Palmitate		
	Attendu	Obtenu	écart
Cu	11,04 %	10,81%	2,1%
C	66,71%	66,9 %	0,2%
H	11,12%	10,98 %	1,2%

Tableau III-10 : Analyses élémentaires sur le palmitate

La différence entre les valeurs mesurées et les valeurs attendues ne dépasse jamais le 2%. Cela est une confirmation supplémentaire du fait que deux chaînes d'acide gras sont complexées par chaque cuivre, en absence d'eau d'hydratation.

En ce qui concerne le linoléate les valeurs obtenues montrent par contre un gros écart par rapport à celles qui étaient attendues (Tableau III-11).

	Linoléate		
	Attendu	Obtenu	écart
Cu	10,28%	6,69%	53,6 %
C	69,95%	49,93%;	40,0%
H	9,39%	6,43%	46,0%

Tableau III-11 : Analyses élémentaires sur le linoléate

Les valeurs obtenues peuvent être expliquées seulement si on considère que le complexé est mélangé à une importante quantité de NaOH, qui n'a pas réagi.²² En effet le pH à la fin de la réaction reste élevé (≈ 9).

III.2.7 Analyses en RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique est une méthode spécifique de caractérisation des espèces magnétiques qui se base sur l'interaction entre un champ magnétique statique \vec{B}_0 et un moment magnétique électronique (l'effet Zeeman électronique)

²² Des calculs empiriques montrent que si on considère que pour chaque complexe existent 7,5 molécules de NaOH non réagie, l'écart entre la valeur obtenue et celle attendue pour le Cu descend au 2,2%, pour le C à 5,5% et pour l'H à 12,4%.

provenant d'un électron célibataire [Zarkout, 2013]. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les types de complexes présents.

Des analyses en RPE ont été conduites sur l'heptanoate, le linoléate et le linoléate. Le spectre de l'heptanoate (Figure III-29) montre deux larges bandes à 500 et 3800G qui sont déplacées par rapport aux bandes indiquant une structure bimétallique dans l'acétate (240 et 4600G [Chavan, 1999]) mais qui semblent également signaler une structure dimérique.

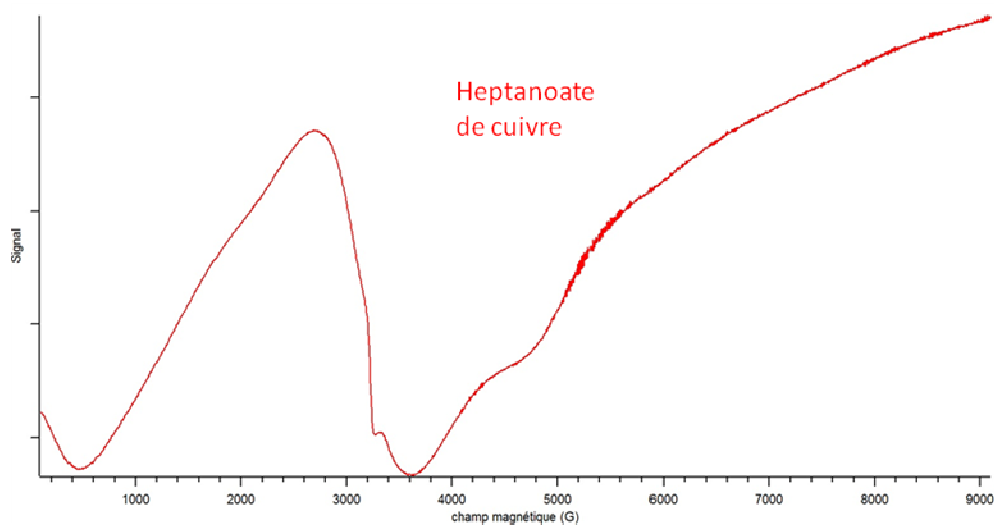


Figure III-29 : spectre RPE de l'heptanoate de cuivre

Les spectres du linéate et linoléate ont été collectés dans une région (entre 3200 et 4300 G) qui ne permet pas de mettre en évidence la présence du dimère, mais un signal du monomère à 3300 G pour les deux composés est présent (Figure III-30).

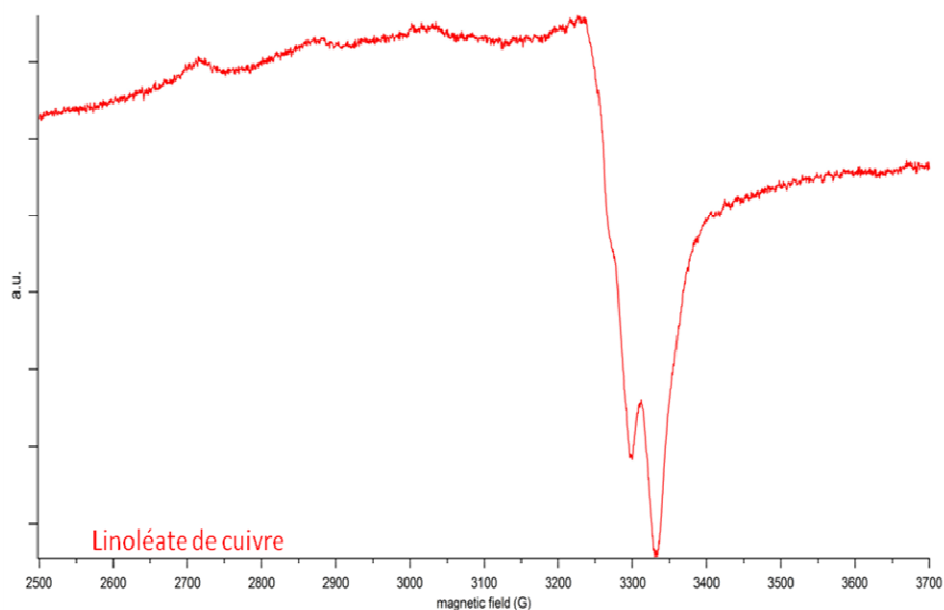


Figure III-30 : Spectre RPE du linoléate de cuivre

III.3 Conclusions

Sept carboxylates de cuivre, obtenus à partir des principaux acides présents dans les huiles siccatives et dans les résines, ont été synthétisés, par différentes méthodes, et comparés avec des composés de référence (Heptanoate et Octanoate).

La méthode de synthèse, notamment les conditions de réaction, telles que la température, le pH et solvant de réaction, semblent influencer le type de complexe obtenus et agissent sur la couleur, la structure et l'hydratation.

Il a été nécessaire de choisir une méthode de référence, la plus reproductible et contrôlée possible, pour obtenir une série de carboxylates de cuivre bien caractérisés, référence pour les tests de vieillissement successifs.

La méthode choisie [Robinet, 2003] consiste à déprotoner deux équivalents d'acide avec deux équivalents de soude en solution aqueuse à 60°C et ensuite à ajouter 1 équivalent d'un sel de cuivre (II). Le sel de cuivre choisi n'influence pas le produit final.

Les carboxylates ont été caractérisés par une série de techniques complémentaires, qui ont permis de définir des tendances générales et d'élucider la structure d'une partie des composés.

En ce qui concerne les composés linéaires obtenus à partir d'acides saturés, toutes les techniques analytiques semblent montrer des résultats concordants et qui indiquent une structure bimétallique pontée, sans eau en position apicale.

Tous ces composés montrent en XAS des signaux analogues, caractérisés par la même position du pré-pic et du seuil, et par une double bosse dans la zone EXAFS. Cela indique le même cluster du cuivre que pour l'heptanoate et l'octanoate, dont la structure bimétallique est bien connue.

La structure bimétallique est confirmée aussi par la présence de la bande à 370 nm en UV-Visible.

En outre ces composés montrent des analogies non seulement à proximité du cuivre, mais aussi dans la disposition des chaînes aliphatiques. En effet, en diffraction, une évolution linéaire de la distance interplanaire en fonction de la longueur de la chaîne pour tous les composés qui ne présentent pas des doubles liaisons est visible. Cela signifie qu'en augmentant la chaîne, la structure reste la même.

L'absence de la bande à 3400 cm^{-1} en IR, pour tous ces composés, semble exclure la présence d'eau en position apicale. Cette hypothèse est renforcée par les analyses ATG, qui ne montrent pas de pertes de poids par déshydratation. L'analyse thermique, par contre, montre la présence d'un pic endothermique autour de 100°C , pour tous les composés sans insaturations. Ce pic semble lié à une modification de l'empilement des complexes bimétalliques, dans le cadre d'une transition de la phase cristalline vers une phase mésomorphe.

L'oléate montre de fortes analogies avec les saturés, soit en UV-visible, avec la présence exactement des mêmes bandes à 370 et 640 nm, soit en diffraction. En reportant la distance interplanaire calculée par diffraction en fonction des nombres de carbone de la chaîne aliphatique pour ce composé, le coefficient de corrélation est plus bas que pour les carboxylates sans insaturation, mais cela semble dû à une légère inclinaison de la chaîne causée par la présence de la double liaison en position 9.

En XAS, le composé montre le même pré-pic et la même position des oscillations EXAFS que les autres carboxylates étudiés. Cela est une confirmation supplémentaire d'une structure analogue aux carboxylates saturés.

Par analogie avec les autres composés l'IR ne semble pas montrer la présence d'eau en position apicale même pour ce composé.

L'oléate présente donc très probablement aussi une structure bimétallique, sans eau en position apicale, et avec une légère inclinaison de la chaîne carboné à cause d'une double liaison en position 9.

En ce qui concerne les autres insaturés, linéate et linoléate, des différences par rapport aux autres carboxylates sont évidentes avec toutes les techniques (UV-visible, XAS, RPE, IR et ATG). Ces composés ne sont pas cristallisés, il n'a pas donc été possible de compléter les informations structurales par diffraction.

En IR une large bande des OH de faible intensité est visible, suggérant l'hydratation de ces complexes. Cette hypothèse est confirmée en ATG, où une perte de masse en début de la phase d'échauffement est observable.

En IR d'autres différences entre les saturés et les insaturés sont aussi visibles, semblant liées au pH de synthèse. En effet le pH augmente avec la longueur de la chaîne et le nombre d'insaturations, à cause des difficultés majeures de solubilisation. En particulier le pH a un effet sur la position stretching carboxylique, qui passe de 1460 cm^{-1} pour les chaînes courtes saturées, à environ 1450 cm^{-1} , pour les chaînes longues contenant des insaturations.

En UV-visible le linoléate et le linoléate semblent former un groupe à part, caractérisé par deux bandes, l'une à 620 nm, due aux transitions d-d, et l'autre vers 400-450 nm (459nm pour le linéate, et 407 nm pour le linoléate), due au transfert de charge.

Cela se reflète aussi sur la perception de la couleur : tous les saturés et l'oléate sont bleus, alors que linoléate et linoléate sont de couleur verte. Il est important de remarquer qu'aucun des complexes étudiés n'est de couleur brune. Si la formation de ces « savons métalliques » a lieu sur la toile par extraction de la part des acides gras du liant, cela n'est que l'étape préliminaire pour des transformations ultérieures. Il est intéressant de noter que même l'azélate, reste de couleur bleue.

En XAS les résultats des spectres optiques sont confirmés: ces composés forment un groupe à part, par rapport aux carboxylates saturés. Le spectre XAS du linéate et linoléate sont caractérisés par l'aplatissement de deux bosses après la raie blanche et par la disparition d'un point d'inflexion à 8988 eV. Dédire la géométrie de ces complexes à partir de ces observations est complexe et demanderait des études complémentaires. Mais des informations importantes, pour aller plus loin dans la caractérisation, sont fournies en RPE.

En utilisant cette technique l'apparition d'un signal du monomère est évidente. Malheureusement la mesure a été effectuée en un intervalle de valeurs qui ne permet pas d'évaluer si la structure monomérique est, ou non, accompagnée aussi par un signal du dimère. Il n'est pas donc possible d'établir avec certitude la structure des deux insaturés.

Probablement ils sont constitués par un mélange de dimères et monomères, qui semblent cordonner de l'eau en position apicale (Figure III-32).

Les données collectées sur les autres composés semblent, par contre, suggérer pour tous les saturés et l'oléate, une structure bimétallique sans eau en position apicale (Figure III-31).

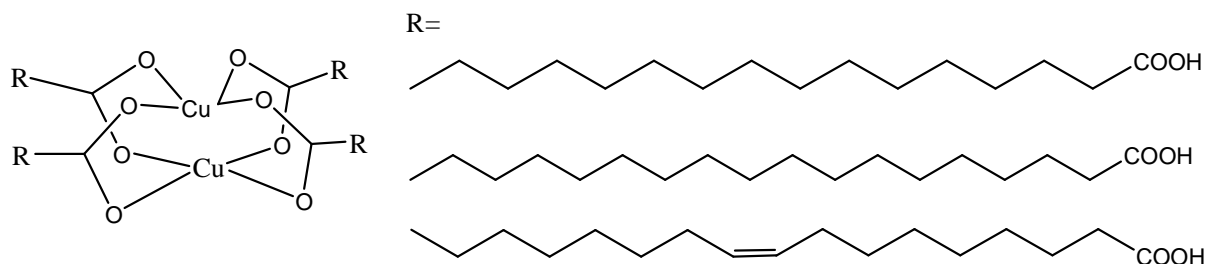


Figure III-31: Hypothèses de structure pour palmitate, stéarate et oléate de cuivre

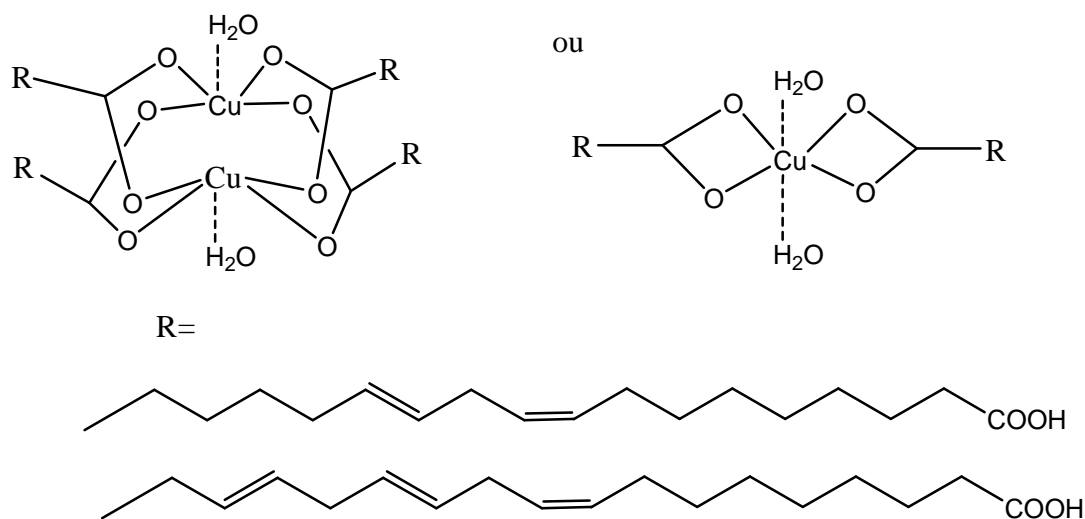


Figure III-32: Hypothèses de structure pour le linéate et linoléate de cuivre

Les données obtenues ne sont malheureusement pas suffisantes pour formuler des hypothèses structurales sur l'abiétate et l'azélate.

Chapitre IV: L'évolution des pigments organométalliques à base de cuivre pendant le vieillissement artificiel: échantillons modèles

IV.1 Choix des modèles

Pour comprendre les mécanismes à la base du brunissement observé sur les pigments verts au cuivre, il est nécessaire d'essayer de reproduire sur des systèmes modèles les conditions qui l'ont provoqué.

Cette démarche présente le double avantage d'identifier les facteurs prépondérants dans la dégradation et d'étudier la modification de la structure chimique des composés en cas de brunissement.

Les systèmes modèles les plus simplifiés sont les carboxylates de cuivre, obtenus par la méthode de Laurianne Robinet (Annexe A-2). Ces composés représentent l'extraction du Cu(II) par les acides gras présents dans l'huile. La structure de certains d'entre eux est bien connue (heptanoate et octanoate de cuivre) et par extrapolation à partir de ces composés nous avons pu remonter à la structure des autres. Le vieillissement vise à reproduire les modifications successives. Ces composés, en particulier le palmitate, l'oléate, le linoléate et le linoléate de cuivre ont été soumis à un vieillissement thermique dans une étuve à 60°C, sous vide, et analysés avant et après traitement. Le linoléate et linoléate de cuivre, visqueux, ont été étalés sur lame de verre; l'oléate et le palmitate, en poudre, ont été vieillis dans un cristalliseur.

Ensuite des systèmes plus complexes obtenus en mélangeant différents pigments (vert de gris, résinate de cuivre et acétate anhydre) et liants dans des proportions variées, mais connues et bien définies ont été étudiés. Vingt composés ou mélanges ont été préparés et étudiés, comme décrit dans l'Annexe A (Tableau A.2). Tous les échantillons ont subi un vieillissement thermique (voir A.2.2.4.1) et une partie a été soumise aussi à un vieillissement à la lumière (voir A.2.2.4.2).

L'ensemble des carboxylates et des modèles pigment liants analysés est indiqué dans le tableau A.2, et reporté ensuite (tableau IV.1) pour rappel.

N°	Carboxylates ou sels de cuivre		liant	%	lumière	T °C
1			HL	-	x	x
2			HLC	-	x	x
3	acétate anhydre		HL	2 % w/w	x	x
4				5% w/w		x
5				10 % w/w		x
6			HLC	2% w/w	x	x
7			HN	2% w/w		x
8	Vert de gris		HL	2% w/w	x	x
9			HLC	2% w/w	x	x
10	Resinate		-	-		x
11			HL	1:2 V/V		x
12			HLC	1:2 V/V		x
13	CuCl		HL	2% w/w		x
14	CuCl ₂		HL	2% w/w		x
15	Cu-EDTA		HL	2% w/w		x
16	palmitate	C16 :0	-	-	-	x
17	stéarate	C18 :0	HL	2% w/w	-	x
18	oléate	C18 :1	-	-	-	x
19	Linoleate	C18 :2	-	-	-	x
20	Linolineate	C18 :3	-	-	-	x

Tableau IV-1 : Liste des échantillons qui ont subi un vieillissement. HL: Huile de lin ; HLC : huile de lin cuite, HN : Huile de noix

Le choix des échantillons est justifié par la diversité des composés constituant les couches picturales et tient compte de différents paramètres: le type de liant (huile de noix ou de lin, prépolymérisée ou non), le type de pigment et leur concentration respectives (2, 5 ou 10% de pigment dans le liant, ou pour les résinates 1:2 V/V de resinate dans l'huile).

L'huile de lin et l'huile de lin cuite ont été vieilles aussi en absence des pigments, pour étudier l'effet de ces derniers.

Plusieurs « pigments », ou plus exactement plusieurs composés, ont été testés en variant :

- i) Le type de complexe (chlorure, acétate, stéarate, résinate de Cu), pour voir si cela a un effet sur la stabilité et par conséquent sur la formation de savons métalliques et sur le brunissement.
- ii) L'état d'oxydation du cuivre (chlorures de Cu (I) et de Cu (II)).

Le stéarate a été mélangé à l'huile, car nous voulions savoir si une fois mélangé au liant le complexe pouvait se transformer ultérieurement.

Le choix du cuivre complexé avec l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique), bien qu'éloigné des conditions réelles présentes en peinture, est justifié par le fait que l'on voulait tester l'effet d'un ligand fortement complexé au Cu (II) (la constante de formation Cu-EDTA à 25°C est de $5 \cdot 10^{18}$). En partant de l'hypothèse selon laquelle un changement de structure du complexe de cuivre peut entraîner le brunissement, nous souhaitons voir si un brunissement était possible sur un complexe très stable tel que le Cu-EDTA.

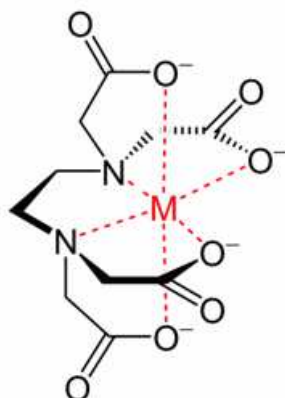


Figure IV-1 : Acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) complexé à un ion métallique (<http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Ligand>)

Cette hypothèse avait déjà été évoquée par Michelle Gunn [Gunn, 2002]. Selon celle-ci, la force de complexation des ligands explique pourquoi un brunissement est visible pour le vert de gris, mais non pour d'autres pigments à base de cuivre moins labiles, comme la malachite.

L'acétate anhydre, produit commercial fourni par Strem Chemicals, représente un « vert de gris » de composition connue et contrôlée, c'est à dire un vert de gris « neutre », mais il nous a semblé important d'analyser aussi un « vert de gris » obtenu par reconstitution d'une ancienne recette.

Le « *vert de gris* » a été donc obtenu par reconstitution d'une recette traditionnelle, grâce au travail d'une étudiante en L3 Préservation des Biens Culturels, à l'Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne [Menouer, 2011].

La recette choisie a été tirée du Manuscrit de Bologne, *Il libro dei segreti*. XV^e siècle, en traduction de Merrieffield²³ :

« Prendre des plaques de cuivres et les suspendre au dessus de vapeurs de vinaigre, dans une jarre recouverte d'argile et bien fermée de façon à être hermétique, puis mettre la jarre dans des fumiers ou dans du détritrus de raisin quand c'est la période des vendanges, pendant 15 jours. Au terme, ouvrir la jarre et gratter le vert-de-gris qui se sera formé sur la surface des plaques puis les remettre comme précédemment»

Pendant la reconstitution deux tubes en cuivre, polis (Figure IV-2.1) ont été partiellement immergés dans du vinaigre de vin à 7%, dans un pot en verre hermétique (Figure IV-2.2). Le pot a été placé «A une profondeur de 3 paumes dans le crottin de cheval » (Recette n° 83, Manuscrit de Bologne) et a été laissé au repos pendant 20 jours, au lieu des 15 préconisés (Figure IV-2.3). Enfin, une fois le pot sorti, les tubes ont été laissés à sécher et le vert de gris formé a été ramassé avec un ébauchoir (Figure IV-2.4).

²³ Original treatises on the arts of painting, Vol .II, Murray, London,1849. 2nd ed. Dover, N.Y, 1967, p.419, traduit en français par [Menouer, 2011]



Figure IV-2 : Reconstitution du vert de gris [Menouer, 2011].
1: les « ingrédients » : le tubes de cuivre polis et le vinaigre à 7%;
2 : le cuivre est mis dans le vinaigre;
3: le pot est posé dans le crottin de cheval pendant 20 jours;
4 : le pigment est obtenu en grattant les produits formés sur les tubes de cuivre.

Ce « *vert de gris* » a été caractérisé par UV-visible et IR, avant d'être mélangé aux liants.

Les signaux IR, notamment les pics à 3445; 3367; 3270; 1442 et 687 cm^{-1} , montrent qu'il s'agit d'un acétate de cuivre monohydrate [Kühn,1970], [San Andrés, 2010], [Salvado, 2013].

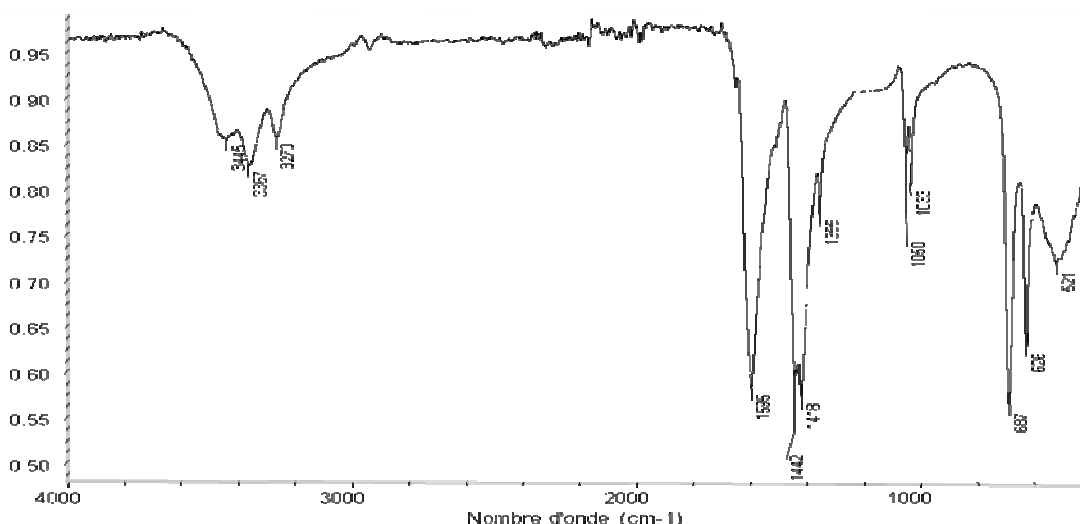


Figure IV-3: Spectre IR du vert de gris

La poudre, de couleur bleu-vert, présente les coordonnées colorimétriques $L^* = 50.9$; $a^* = -29.0$; $b^* = -5.2$.

En outre, il est important de remarquer que le résinate, obtenu par reconstitution de la recette de Turquet de Mayerne, [De Mayerne, 1958], comme décrit en A.2.2.3, a été synthétisé à partir de l'acétate commercial, et non du « *vert de gris* » ici décrit. Cela pour plusieurs raisons: la quantité plus importante du produit commercial, une meilleure connaissance de sa formulation, et aussi une stabilité plus grande. L'acétate anhydre commercial est en fait l'équivalent d'un « *vert de gris* » neutre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), considéré plus stable, c'est à dire moins sujet au brunissement, par rapport à un « *vert de gris* » basique ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), comme celui préparé par Aida Menouer.

IV.2 Choix des méthodes de vieillissement

Le choix des conditions de vieillissement est un point crucial pour essayer de reproduire les réactions qui ont eu lieu sur les œuvres anciennes. Cela demande toujours un compromis entre la nécessité de pousser les conditions pour réduire les temps de transformation, et l'exigence de ne pas trop s'éloigner de la réalité, tout en ayant un test significatif. En effet, R.P. Brown [Brown, 1991] affirme que « la corrélation entre les vieillissements naturel et artificiel est inversement proportionnelle au degré d'accélération », et D. Kockott [Kockott, 1989] propose comme bon compromis une accélération entre 5 et 10 fois des conditions naturelles. Quantifier le niveau d'accélération n'est pourtant pas évident, et demande de prendre en compte plusieurs paramètres.

Dans le cadre de cette thèse deux types de vieillissement différents ont été effectués: l'un thermique, l'autre à la lumière.

Plutôt que de définir une corrélation directe avec le vieillissement naturel, le but a été, dans les deux cas, de pousser au maximum les conditions pour induire une transformation de couleur (brunissement).

Le vieillissement thermique a été conduit à pression réduite, proche du vide (-30 inHg²⁴), afin de limiter la variation des paramètres à prendre en compte, notamment l'effet de l'humidité et de l'oxygène.

En particulier, l'humidité est influencée par la température et reste donc particulièrement difficile à maintenir à un niveau constant et reproductible au cours du vieillissement. Ce paramètre est cependant crucial, car l'humidité est responsable de l'hydrolyse des liaisons esters. En outre elle peut contribuer à la transformation des complexes de cuivre par hydratation [Montreff, 2012].

Par contre l'oxygène est à la base des réactions d'oxydation du film organique. Même à concentration réduite, ce paramètre semble avoir eu un effet significatif sur le film pictural, et avoir également participé à la formation des peroxydes et des produits de dégradations (comme décrit en IV.6.1).

La température choisie a été de 60°C, de façon à accélérer les processus, mais sans s'éloigner excessivement des températures qui peuvent être réellement atteintes dans les jours plus chauds de l'été. En outre une telle température a été déjà utilisée, dans des tests de vieillissement similaires [Boyatzis, 2002]

L'autre vieillissement a été conduit à la lumière, cela pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, la lumière est le paramètre auquel les œuvres, par leur nature même d'objets exposés, sont forcément soumis.

En outre, la lumière est un des facteurs primordiaux pour induire la réactivité des molécules, alors que la température ne fait qu'accélérer le phénomène [Burgot, 2009]. Il est important de tester séparément ces deux paramètres car ils peuvent avoir des effets différents. Par exemple G. Geusken [Geusken 1987], affirme que dans l'autoxydation thermique, la formation des peroxydes arrive à un maximum, et ensuite décroît, alors que dans la photoxydation l'augmentation de leur concentration est graduelle et constante.

²⁴ -30 inHg \approx -1atm, en effet 1 atm correspond à 29.92 inHg (inch of mercure) à 0°C

L'autoxydation thermique est autocatalytique et atteint un certain niveau où les peroxydes se décomposent plus rapidement qu'ils ne sont formés; alors que la photoxydation avance de manière constante et les peroxydes s'accumulent. Mais la ligne de séparation entre ces deux phénomènes n'est au final pas si nette et souvent les effets de dégradation finissent pour être similaires.

Le rôle important de la lumière se traduit par des réactions très diverses qui peuvent conduire à des isomérisations, des cyclisations, des dimérisations ou encore d'autres transformations (voir chapitre II.3.1).

Les réactions qui peuvent avoir lieu et leur évolution sont influencées par la longueur d'onde et par l'intensité des radiations lumineuses. Le choix de ces paramètres est donc crucial.

Pendant cette étude, il a été décidé de travailler à un maximum de puissance de l'enceinte de vieillissement disponible pour exacerber, comme dans le cas du vieillissement thermique, les phénomènes de dégradation et obtenir un brunissement manifeste. Les échantillons ont donc été exposés pendant 600 heures, dans une enceinte de vieillissement Sun test XLS+ Atlas, en utilisant quatre lampes à Xenon, sans filtre, pour irradier entre 300 et 800 nm avec une puissance totale de 765 W/m². Malgré le système de refroidissement de l'appareil, la température atteint 35°C, ajoutant ainsi un effet partiel de dégradation thermique.

Comme pour le vieillissement thermique, même dans ce cas, il est extrêmement difficile de définir une corrélation exacte avec le vieillissement naturel. En effet le choix d'utiliser une fenêtre en longueur d'onde comprise entre 300 et 800 nm comporte déjà un décalage par rapport aux conditions naturelles : Feller [Feller, 1994] indique 315 nm comme valeur limite de longueur d'onde à laquelle les œuvres peuvent être exposées naturellement.

Les indications du constructeur de l'enceinte et les données indiquées dans la littérature [Kuhn, 1968 ; Johnston-Feller et al. 1984; Thomson, 1967; Van der Brink, 2000] nous permettent d'avoir au moins une idée générale de la correspondance entre nos vieillissements et le cas réel, mais restent à prendre « *Cum grano salis* ».

Le premier problème qui se pose est que la notion de « *journée ensoleillée* » n'est pas complètement objective; elle change selon la zone géographique et le moment de l'année. En outre il n'est pas toujours facile d'établir une corrélation exacte entre les

différentes unités de mesures (lux.h ou W/m²) qui sont employées dans les différentes publications²⁵. La conversion d'une mesure à l'autre dépend en fait de plusieurs facteurs comme la distance par rapport à la source ou la géométrie d'irradiation.

De plus, les notions de dose capable de provoquer une altération changent selon les auteurs et les molécules impliquées : l'ICH²⁶ (International Conference on Harmonisation)²⁷ recommande, pour induire un vieillissement, une exposition totale d'au moins 1.2 million lx.h (lux·heure) avec un rayonnement dont l'énergie ne sera pas inférieure à 200 W·h·m⁻² dans l'ultraviolet. Cette recommandation met encore une fois en évidence l'importance du choix de la longueur d'onde ou de la portion du spectre utilisée pour l'irradiation. L'effet peut changer de façon évidente et conduire à une réactivité complètement différente puisque le rayonnement UV est bien plus énergétique que le visible.

Pour comprendre où se situe le vieillissement que nous avons effectué par rapport aux valeurs exposées, on peut faire les considérations suivantes: selon les tables de conversions fournies par le fournisseur, pour l'enceinte utilisée, entre 300 et 800 nm :

$$1 \text{ klx} = 4.415 \text{ W/m}^2$$

dont seulement une partie réduite correspond à la radiation dans l'UV. En particulier :

$$\text{W/m}^2 (320-400 \text{ nm}) = \text{W/m}^2 (300-800 \text{ nm}) / 10.5$$

Cela correspond, dans le cas de nos échantillons à une exposition de 173 klx, dont 16 klx (ou 72.9 W/m²) dans l'UV.

Le fournisseur indique aussi que la valeur de 1.2 Mlx.h fournie comme référence par l'ICH correspond à 6.9 h d'exposition à notre puissance de 173.3 klx. et que la valeur d'irradiation à 200 Wh/m² est obtenue après 2.7 heures d'exposition.

²⁵ A titre d'exemple R.L. Feller [Feller, 1994] montre qu'en lisant les deux publications de H. Kuhn [Kuhn, 1968] qui étudie les décolorations des pigments en utilisant une irradiation de 800000 lx.h; et de R.M. Johnston-Feller, qui analyse le changement de coloration de l'alizarine suite à 350h d'exposition avec une lampe à xenon de 5500 kJ/m² at 420 nm [Johnston-Feller et al. 1984]; il n'est pas du tout évident que la deuxième publication utilise une exposition environ vingt fois plus intense que la première.

²⁶ ICH Harmonized tripartite guideline-stability and photostability testing of new drug substances and products. ICH Q1A(R2)(2003) et Q1B (1996).

²⁷ The International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use; c'est un projet unique qui relie les normes de réglementation en matière des aspects techniques et scientifiques sur la production des substances pharmaceutiques, en Europe, Etats Unis et Japon.

Nos tests ont donc été conduits dans des conditions extrêmement sévères, avec une irradiation correspondant à environ 100 fois celle indiquée comme le minimum nécessaire pour évaluer la photostabilité, (600h d'exposition, contre 6.9 nécessaires) et environ 10 fois supérieures à celles utilisées dans d'autres tests de vieillissement [Van der Brink, 2000].

Par exemple Van der Brink [Van der Brink, 2000], pendant ces tests de vieillissement sur pigments et liants déclare avoir soumis les échantillons à une exposition de 18000 lx, en utilisant un filtre pour les UV, alors que nous levonss a exposés à ≈ 173000 lux et sans filtre.

Si on considère les valeurs fournies par G. Thomson [Thomson, 1967] qui estime l'exposition moyenne annuelle de la National Gallery de Londres égale à 1.5 MI·h, notre vieillissement peut correspondre environ à 70 ans d'exposition²⁸ (sans tenir compte de l'effet ajouté de la composante UV, qui dans les musées, serait partiellement filtrée par les vitres, ni de la température, qui a sûrement contribué à l'accélération des réactions).

Le vieillissement à la lumière a été effectué sans alterner phases d'exposition à la lumière et phases au noir. Ce choix, effectué pour des raisons pratiques, n'est pas sans conséquence sur le résultat final. Utiliser la lumière en phases alternées permet en fait à la température de descendre et à l'échantillon de se réhydrater grâce à l'humidité atmosphérique. Une illumination en continu ne permet pas ces cycles alternés d'hydratation et de déshydratation.

La dernière considération est le choix du moment du démarrage du processus de vieillissement. Les échantillons ont été séchés deux semaines avant d'être posés en étuve ou en enceinte, pour laisser le temps au film pictural de se solidifier, du moins partiellement. Cela a aussi permis d'avoir une idée de l'effet du vieillissement sur l'accélération des réactions (Voir IV.6).

²⁸ $(173 \text{ Klux} * 600\text{h}) / 1.5 \text{ MI.h} = 69.2$

IV.3 Les techniques analytiques

La compréhension du procédé de brunissement demande de prendre en compte un grand nombre d'aspects différents.

Tout d'abord, il est nécessaire de définir ce que l'on entend par brunissement et de « quantifier » l'altération.

Ensuite, il est fondamental de caractériser le matériel vieilli et de le comparer avec la référence pour comprendre comment il a évolué et donc quels peuvent être les paramètres internes (composition de la matrice organique, évolution de l'environnement du cuivre), et externes (lumière, température, humidité) responsables du changement chromatique.

Pour ces raisons, dans le cadre de cette thèse, un grand nombre de techniques analytiques a été employé permettant d'étudier les échantillons à différentes échelles. L'ensemble des techniques utilisées ainsi que leur domaine d'application sont résumés dans le tableau suivant (Tableau III-2).

Chapitre IV: L'évolution des pigments organométalliques à base de cuivre pendant le vieillissement artificiel: échantillons modèles

	Type d'information recherchée	Technique utilisée	
Aspect visuel	Couleur/ Variations chromatiques	Colorimétrie (Cordonnés L*a*b*)	
		Table de Munsell	
	Morphologie	Photographie	
		Loupe binoculaire	
		Microscope optique	
		MEB-EDS (microscope électronique à balayage)	
Analyse des éléments présents et leur distribution	Analyse élémentaire et cartographie		
Informations sur le type de complexe	Environnement du cuivre	UV-Visible	
		XAS au synchrotron	XANES
			EXAFS
		RPE	
	Structure cristalline	XRD	
	hydratation	ATG-ATD	
		Spectroscopie vibrationnelle	Raman
Information sur la matrice organique	Type de liaison chimique		IR
	Type des acides gras présents	GC-MS	
Conditions du milieu réactionnel	Etude du pH	pHmètre en solution	
		pHmètre de contact	

Tableau IV-2 : Ensemble des techniques analytiques utilisées et but de leur utilisation.

Les caractéristiques des appareils et les conditions de mesure, ainsi que l'éventuelle préparation des échantillons ont été décrites dans la partie expérimentale (Annexe A.1).

IV.3.1.1 Spectres RPE

Les mesures en RPE ici reportées ont fait l'objet du stage semestriel de Karim Zarkout, étudiant en Master 2 Chimie à l'UMPC (Université Pierre et Marie Curie).

Pour expliquer les résultats qui seront présentés, il est important de donner une brève explication du principe de cette technique et de la signification des principaux signaux recherchés.

La Résonance Paramagnétique Electronique est une méthode spécifique de caractérisation des espèces magnétiques basée sur l'interaction entre un champ magnétique statique \vec{B}_0 et un moment magnétique électronique (l'effet Zeeman électronique) provenant d'un ou plusieurs électron(s) célibataire(s). On associe à l'électron un moment magnétique $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S}$$

g : facteur spectroscopique de l'électron ($g_e \approx 2.0023$ pour l'électron isolé)

β : magnéton de Bohr ($9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$)

\vec{S} : moment cinétique de spin

L'énergie d'interaction de ce moment magnétique avec le champ \vec{B}_0 est alors :

$$H_{\text{zeeman}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g\beta B_0 S_z$$

S_z étant la projection du spin selon la direction du champ magnétique statique quantifiée par deux valeurs propres $m_s = \pm 1/2$. On a alors deux niveaux d'énergie Zeeman.

Lorsque l'électron non-apparié est couplé avec un ou plusieurs noyau(x) de spin I, on parle de couplage hyperfin représenté par un terme $H_H = A \cdot S_z I_z$, où A est le couplage hyperfin. Ce terme s'ajoute à H_{zeeman} . Par exemple, si un électron célibataire couple avec un spin $I=1/2$, il existe quatre niveaux d'énergie correspondant aux nombres quantiques magnétiques électroniques et nucléaires $m_s = \pm 1/2$ et $m_I = \pm 1/2$ et deux transitions sont observées telles que $\Delta m_s = \pm 1$ et $\Delta m_I = \pm 0$ (Figure IV-4) :

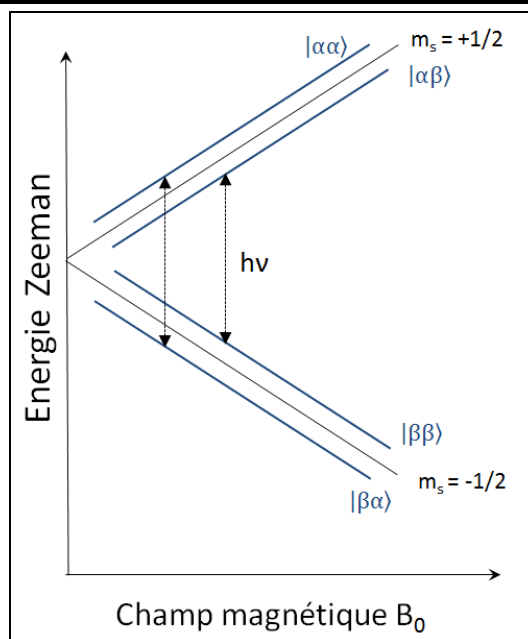


Figure IV-4 : Représentation des niveaux d'énergie Zeeman et du couplage hyperfin pour un noyau de spin $1/2$ couplé à un spin électronique $S=1/2$ [Zarkout, 2013]

Un rayonnement électromagnétique peut alors induire des transitions entre ces deux niveaux Zeeman si : $h\nu = g\beta B_0 + A m_I$ (condition de résonance).

Nos échantillons présentent des signaux RPE de dimères et de monomères de cuivre II. Dans le cas des dimères, on observe deux transitions RPE satisfaisant à la règle de sélection $\Delta m_s = \pm 1$ et une transition de plus faible intensité ($\Delta m_s = \pm 2$) (Figure IV-5).

Dans le cas des monomères de Cu, on observe, pour une orientation donnée du champ magnétique B_0 par rapport à l'axe Z du champ cristallin, quatre raies hyperfines (Figure IV-5).

L'attribution des signaux du dimère et du monomère de Cu (II) est bien documentée dans la littérature [Spegt, 1965], [Bleaney, 1952], [Figgis, 1956], [Cahvan, 2000].

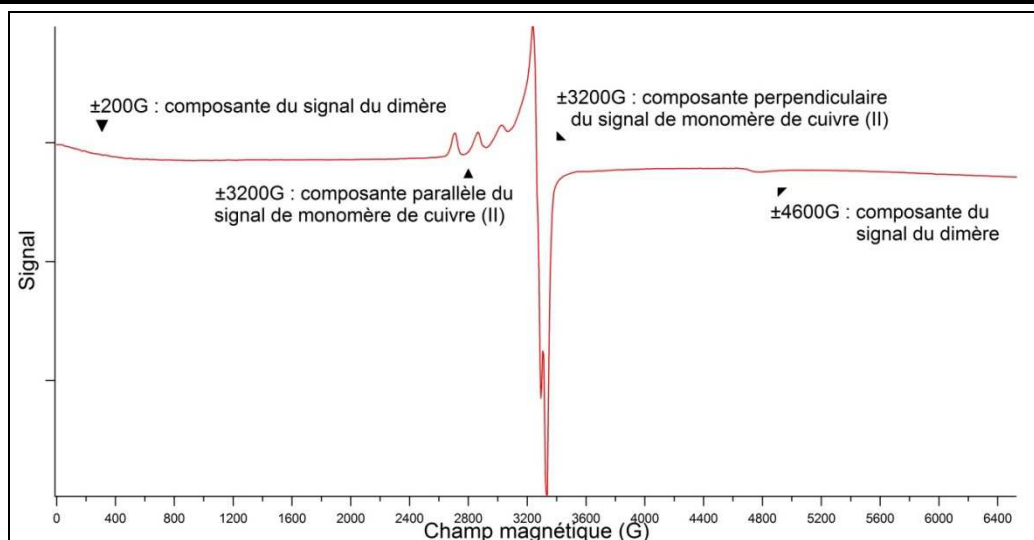


Figure IV-5 Attribution des signaux du monomère et du dimère dans le spectre RPE en bande X du mélange d'acétate de cuivre et d'huile de lin [Zarkout, 2013].

L'exploitation des spectres passe par leurs simulations pour en extraire les paramètres g_{\parallel} , A_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\perp} et D . Les symboles \parallel et \perp indiquent les orientations du champ magnétique B_0 parallèle et perpendiculaire à l'axe z du champ cristallin (Figure IV-6).

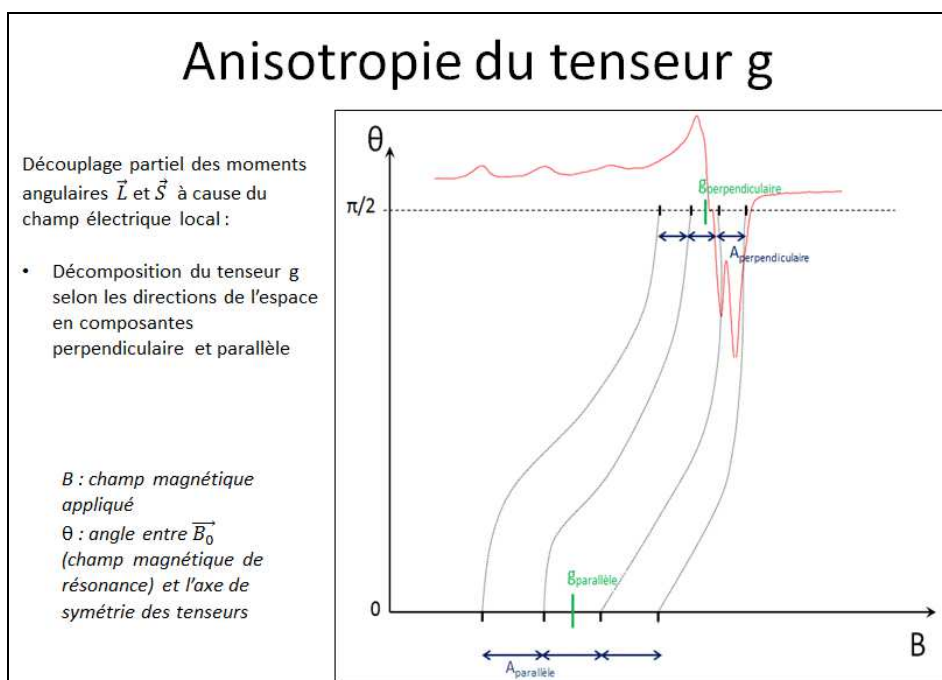


Figure IV-6 : décomposition des tenseurs [Zarkout, 2013]

Le terme « D », appelé terme d'éclatement en champ nul, représente l'écart entre les états $m_s = \pm 1$ et $m_s = 0$ [Fedin, 2013], [Delfs, 1997]. Ce terme mesure les interactions entre les deux cuivres à travers l'espace et surtout à travers le pont carboxylate.

Les contraintes expérimentales ont rendu difficiles des études quantitatives en bande X. Les échantillons récupérés sur les lames de verre étaient dans un état visqueux ; une grande partie de la matière est alors restée sur les parois du tube lors de leur introduction dans les tubes en quartz, rendant tout calcul de masse impossible. Les spectres ont donc été normalisés en prenant comme référence le signal intense du monomère de cuivre II [Zarkout, 2013]

Par contre il a été possible, à travers des expériences en bande Q, d'avoir des informations sur le rapport relatif de dimère/monomère. Dans notre cas [Zarkout, 2013] :

$$\frac{I_{\text{monomère}}}{I_{\text{dimère}}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{C_{\text{monomère}}}{C_{\text{dimère}}}$$

Il est alors possible d'obtenir le rapport de concentration des deux espèces en calculant les intégrales doubles de chaque signal.

IV.3.1.2 Définition du brunissement

Avant d'illustrer les résultats des analyses, il est important de définir quand un échantillon peut être considéré comme altéré. Le premier point à aborder est donc la définition du brunissement. Celui-ci s'avère compliqué par l'absence d'un réel modèle de référence. Dans le cadre de cette thèse, il n'a pas été possible en fait d'effectuer des mesures de colorimétrie sur un tableau contenant un pigment organométallique à base de cuivre.

En outre, une mesure sur une œuvre ancienne brunie n'aurait sans doute pas été suffisante, car le brunissement peut présenter des nuances très différentes, non seulement entre des œuvres d'artistes, périodes ou écoles différents, mais aussi au sein d'un même tableau.

Toutefois, ce qui sera ensuite défini comme « brunissement » sera une variation chromatique qui comporte le passage de valeurs de a^* négatives et b^* positives (bleu vert), vers des valeurs de a^* positives.

En ce qui concerne les variations chromatiques et structurales les résultats obtenus seront présentés dans les paragraphes suivants (IV.4-IV.6).

IV.4 Comparaison entre les systèmes modèles

IV.4.1.1 Observations à la loupe binoculaire et colorimétrie

Les différents systèmes étudiés ont montré des réponses différentes en fonction du pigment utilisé et du nombre d'insaturations présentes.

Les observations à la loupe binoculaire mettent en évidence des situations très variées, qui vont de matrices fortement brunies contenant des particules encore vertes et non complètement dissoutes (Figure IV-7), à la situation opposée: une matrice peu jaunie au sein de laquelle des agrégats brunis sont visibles (Figure IV-8).

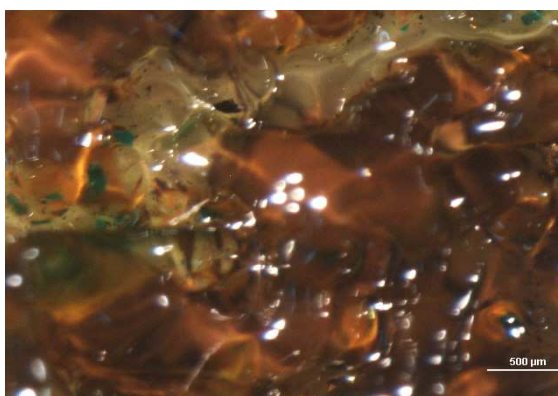


Figure IV-7 : Huile de lin contenant 2% (w/w) de vert de gris, après 25j de vieillissement à la lumière

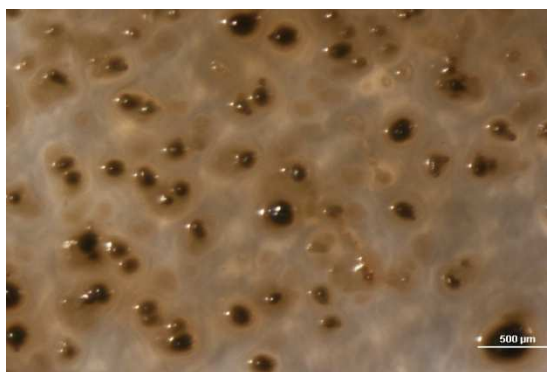


Figure IV-8: Huile de noix contenant le 2% (w/w) d'acétate, après 25j de vieillissement à la lumière

Les carboxylates de cuivre contenant des insaturations (linoléate et linoléate) montrent par contre une matrice homogène et complètement brunie (Figure IV-9).

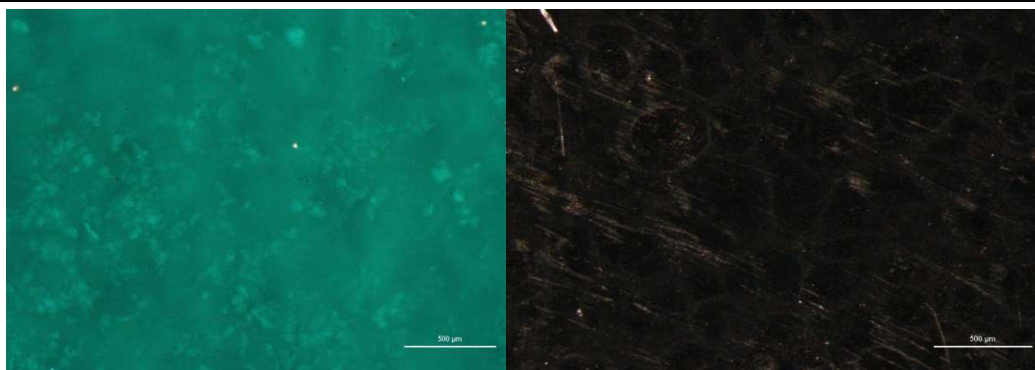


Figure IV-9: Linoléate (C18:2) avant et après 14 jours de vieillissement en étuve sous vide à 60°.

Des analyses colorimétriques ont été conduites sur tous les systèmes modèles au cours du vieillissement. Cela a permis de comparer les comportements des différents mélanges et de définir certaines tendances intéressantes.

Les coordonnées colorimétriques des échantillons séchés avant et après le vieillissement artificiel, ainsi que la variation correspondante de l'angle de teinte sont indiquées dans le tableau suivant (Tableau IV-3).

N°	Pigment		liant	%	t=0			Vieillessement thermique(21d)			Vieillessement à la lumière (21 d)			Variation de l'angle de teinte après vieillissement		
					L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	Température	Lumière	
1	-		HL	-	76.7	-3.6	11.4	71.2	-2.2	37.0	85.2	-2.5	7.5	14	4	
2	-		HLC	-	77.4	-1.9	7.8	75.6	1.6	72.5	86.0	-4.3	15.2	15	5	
3	Acétate anhydre		HL	2 % w/w	62.4	-25.4	40.5	18.7	22.3	11.4	61.6	-4.6	30.8	95	23	
4				5% w/w	34.8	-40.5	17.8	13.4	9.1	-8.8					112	
5				10% w/w	24.3	-35.8	6.9	13.6	7.6	-9.5					118	
6			HLC	2% w/w	50.9	-43.1	11	13.1	11.0	-6.0	43.2	4.7	30.2	137	75	
7			HN	2% w/w	86.2	-9.8	14.8	70.2	-1.5	29.1				31		
8	Vert de gris		HL	2% w/w	64.0	-10.4	37.0	54.9	13.3	47.2	61.6	-4.6	30.8	31	11	
9			HLC	2% w/w	71.3	-25.4	37.8	38.9	16.4	45.6	46.0	-6.1	16.4	54	26	
10	Résinate		-	-	58.0	-43.8	4.5	35.2	-7.5	32.1				71		
11			HL	1:2 V/V	65.1	-21.9	26.7	24.2	27.2	12.5				106		
12			HLC	1:2 V/V	65.4	-26.8	9.3	19.6	23.4	8.6				141		
13	CuCl		HL	2% w/w	46.8	-16.9	28.0	24.0	15.2	3.3				109		
14	CuCl ₂		HL	2% w/w	51.5	-13.7	32.2	19.1	19.5	3.7				102		
15	Cu EDTA		HL	2% w/w	74.7	-18.2	8.8	44.8	9.7	42				77		
16	palmitate	C16 :0	-	-	71.8	-23.4	-13.3	74.9	-28.9	-11.2				9		
17	stéarate	C18 :0	HL	2% w/w	67.3	-14.3	12.1	45.55	20.5	27.3				87		
18	oléate	C18 :1	-	-	58.7	-31.2	-17.8	39.3	-22.3	0.4				29		
19	Linoléate	C18 :2	-	-	31.1	-53.1	11.0	15.15	6.1	-9.6				110		
20	Linoléate	C18 :3	-	-	23.3	-26.8	11.5	15.7	6.3	-6.8				110		

Tableau IV-3 : Ensemble des coordonnées colorimétriques et variations de l'angle de teinte pour l'ensemble des échantillons modèles avant et après vieillissement.

HL=Huile de lin, HLC= Huile de lin cuite, HN=Huile de noix.

Il est possible de remarquer que les huiles en l'absence de pigments jaunissent légèrement mais restent substantiellement stables.

Il est en effet évident que l'oxydation de l'huile toute seule, même si elle est très avancée, ne s'accompagne pas d'un brunissement (pas de passage de a^* à des valeurs positives) (Figure IV-10).

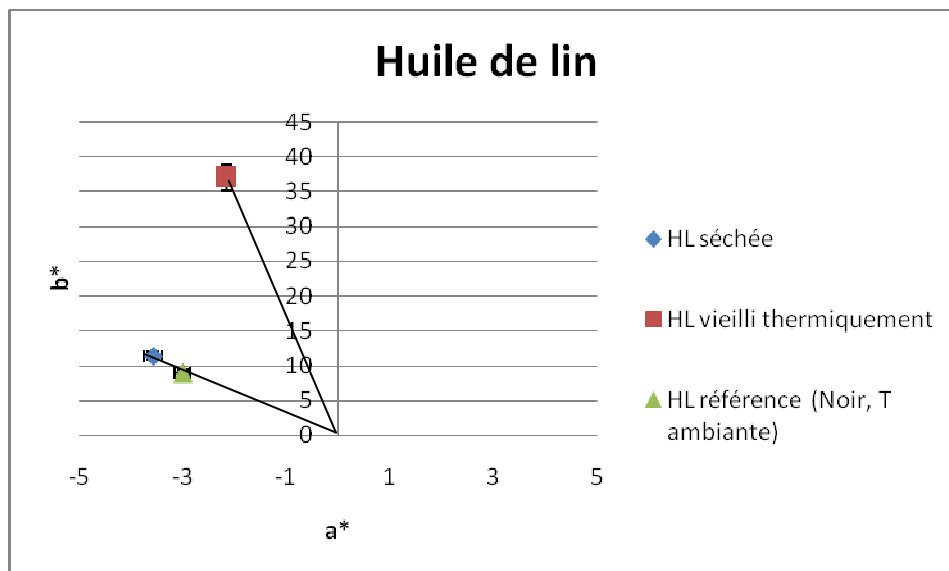


Figure IV-10: Variation de l'angle de teinte pour l'huile de lin en absence de pigment

Les variations de l'angle de teinte de 14° pour l'huile de lin vieillie thermiquement et de 15° pour l'huile de lin cuite, correspondent à une variation à peine visible (en effet une variation est considérée significative si elle est au moins de 10° - 15°). En présence d'acétate par contre, la variation devient très importante (entre 95 et 137°), particulièrement avec l'augmentation de la concentration du pigment ($10\% > 5\% > 2\%$).

Il est intéressant de remarquer que l'huile de lin cuite, donc partiellement prépolymérisée, montre des variations de l'angle de teinte plus grandes par rapport à l'huile de lin.

Cela peut sembler étonnant. En effet on pouvait s'attendre à ce qu'une huile prétraitée soit moins réactive par rapport à l'huile d'origine et que la variation colorimétrique soit donc moins importante.

Pour comprendre les données et éliminer l'apparente contradiction il faut regarder non seulement la variation de l'angle de teinte mais aussi les coordonnées colorimétriques.

En effet l'huile de lin cuite présente des valeurs de a^* moins élevées après vieillissement thermique, qui correspondent à un brunissement moindre. La variation de

l'angle de teinte est par contre plus grande par rapport à l'huile de lin, car les échantillons avec de l'huile de lin cuite présentent au départ une couleur légèrement différente, plus bleue que verte, comme observé pour l'acétate dans de l'huile de lin (Figure IV-11).

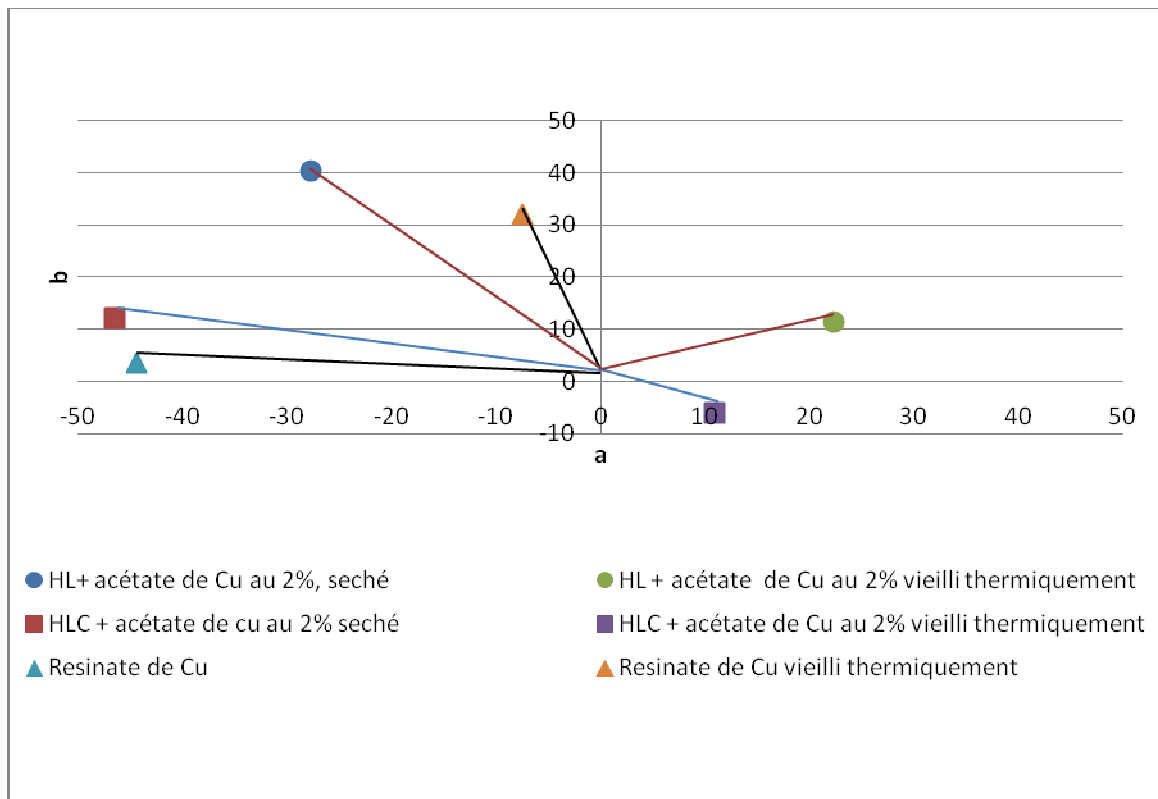


Figure IV-11 : Variation de l'angle de teinte pour certains composants modèles

Le résinate, s'il n'est pas mélangé à l'huile, présente une variation de teinte plutôt évidente (variation de l'angle de teinte de 71), mais pas un brunissement. Les valeurs de a^* ne deviennent pas positives; on peut donc parler plutôt d'un changement de type de vert.

Quand il est mélangé à l'huile siccative, prépolymérisée ou non, le brunissement devient par contre très évident.

Le brunissement semble donc être lié à la présence simultanée de cuivre et d'acides gras polyinsaturés.

Différents sels de cuivre donnent des variations de couleur comparables (variation de HL + acétate au 2% : 95, variation de HL + CuCl au 2% :109, variation de HL +CuCl₂ au 2% :102).

Cela montre que l'état d'oxydation initial n'a pas une grande influence. En effet, l'échantillon contenant un sel de Cu(I), CuCl, est rapidement oxydé à l'air pendant le séchage, en devenant vert.

Par contre, il est étonnant de noter que le vert de gris obtenu par reconstitution de la recette ancienne semble plus stable (Variation de l'angle de teinte seulement de 31°)

Curieusement le Cu complexé avec EDTA montre une variation de teinte plutôt forte (77°). On imaginait qu'une forte complexation du cuivre puisse empêcher, ou au moins fortement réduire, les transformations du pigment. Selon des études précédentes [Gunn, 2002] les réactions d'échange avec les acides gras des liants, sont plus lentes en présence de ligands moins labiles que l'acétate (par exemple carbonates). Des informations complémentaires à ce sujet nous sont fournies par des observations à la loupe binoculaire.

Le cuivre-EDTA montre des grains verts dans une matrice jaunie (Figure IV-12). La variation de teinte est due, dans ce cas, principalement à l'oxydation du liant organique conduisant à un jaunissement, alors que le cuivre a gardé sa couleur verte.



Figure IV-12: Huile de lin contenant 2% (w/w) de Cu complexé avec EDTA après 14 jours de vieillissement en étuve sous vide à 60°

Cela semble indiquer que le brunissement est bien lié à une variation du complexe, accompagnée d'une oxydation de la matrice, catalysée par le cuivre.

En ce qui concerne la partie organique, la présence de poly-insaturations joue un rôle fondamental. Cela est visible en étudiant les différents carboxylates de cuivre.

Le palmitate de cuivre, composé qui ne présente pas de doubles liaisons, est stable. La variation de l'angle de teinte mesuré, 9°, est difficilement perceptible à l'œil nu.

L'oléate, composé formé à partir d'un acide monoinsaturé, présente une variation d'angle de 29° , donc plutôt limité. Pendant le vieillissement thermique, ce composé passe de l'état de poudre à l'état liquide et d'une couleur bleu-vert au bleu sombre.

Les deux composants poly-insaturés : linéate et linoléate de cuivre sont déjà sous forme de film au départ du vieillissement. La variation de l'angle de teinte est pour les deux évidente et très élevée (110°).

Donc on peut affirmer que le brunissement est dû à la présence simultanée de cuivre et d'insaturations.

Chapitre IV: L'évolution des pigments organométalliques à base de cuivre pendant le vieillissement artificiel: échantillons modèles


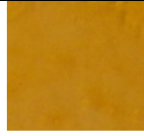





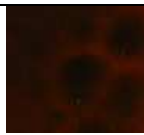


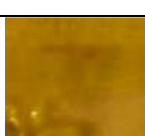


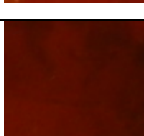



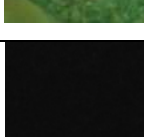
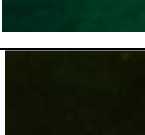



	Référence conservée au noir et à température ambiante	Echantillon vieilli thermiquement
HL		
HLC		
HL + acétate de cuivre au 2% W/W		
HLC + acétate de cuivre Au 2% W/W		
Résinate de Cuivre		
Résinate de Cuivre + HL		
Résinate de Cuivre + HLC		
Palmitate		
Linoléate		
Linoléate		
Linoléate		

Figure IV-13 : Exemples des variations chromatiques au cours du vieillissement

IV.4.1.2 Le rôle du pH

La mesure du pH à l'aide d'un pHmètre de contact a été effectuée sur différents échantillons à différentes étapes du vieillissement thermique (Figure IV-14).

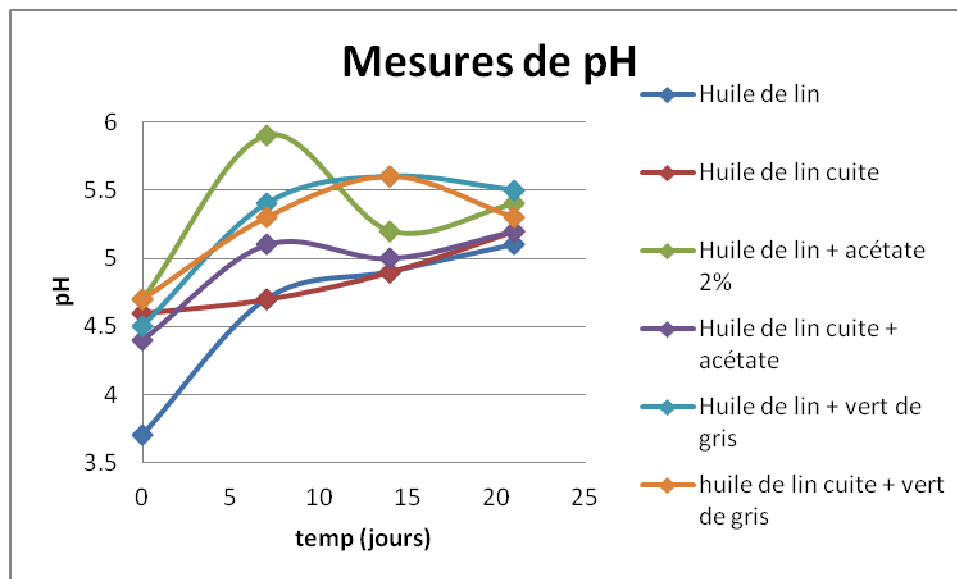


Figure IV-14 : Mesures de pH au cours du vieillissement

Les échantillons montrent tous une légère augmentation du pH au cours du temps. En présence de pigment le pH final est légèrement plus élevé. Il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre la variation de ce paramètre et le brunissement.

IV.5 Comparaison entre vieillissement thermique et lumière

Les effets du vieillissement thermique sont plus marqués, avec des variations de l'angle de teinte qui sont entre 2 et trois fois plus grandes que celles obtenues par la lumière (Voir Tableau IV-3). Ces résultats sont également confirmés par l'étude des profils des acides gras par chromatographie gazeuse (Figure IV-15; Tableau IV-4).

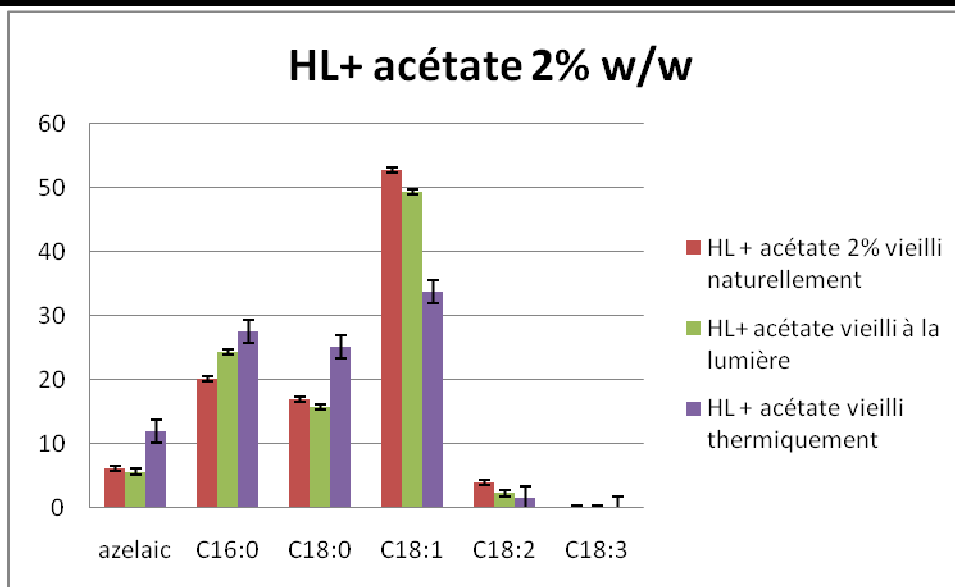


Figure IV-15: Profil des acides gras pour le mélange acétate au 2% dans l'huile de lin soumis à différents types de vieillissement.

	Azélaïque/ C16	C18:1/ C18:0	C18:2/ C18:0
HL + acétate vieilli naturellement	0.31	3.09	0.23
HL + acétate vieilli à la lumière	0.23	3.13	0.15
HL + acétate vieilli Thermiquement	0.43	1.34	0.06

Tableau IV-4 : Comparaison des rapports des aires des acides, pour le mélange acétate au 2% dans l'huile de lin en fonction de différentes conditions de vieillissement (C16 : acide palmitique, C18:1 acide oléique, C18 :0 acide stéarique, C18 :2 acide linoléique).

En ce qui concerne les rapports azélaïque/palmitique et oléate/stéarate, ceux-ci indiquent respectivement la fragmentation du film (une valeur du rapport d'acides azélaïque/C16 élevée correspond à un élevé degré de fragmentation) et l'avancement de l'oxydation du liant (une valeur faible du rapport C18 :1/ C18 :0 correspond à un film fortement oxydé) [Boyatzis, 2001]. En regardant ces valeurs, on remarque que l'échantillon vieilli à la lumière est moins dégradé que celui vieilli thermiquement et qu'il semble aussi moins oxydé que celui vieilli naturellement.

En regardant le rapport linoléique/stéarique, qui tend vers zéro pour les échantillons fortement vieillis, la valeur de l'échantillon à la lumière indique par contre une dégradation légèrement supérieure à celui vieilli naturellement, mais encore une fois, nettement plus importante pour l'échantillon vieilli thermiquement.

Si ce dernier résultat peut être expliqué simplement par le fait que le vieillissement thermique est beaucoup plus intense que celui dû à la lumière, le fait que les valeurs des rapports C9/C16 et C18:1/ C18:0 soient « meilleures » pour l'échantillon à la lumière par

rapport à celui vieilli naturellement, peuvent être expliqués seulement par un effet photostabilisant du pigment, comme décrit par F. Rasti et G. Scott [Rasti, 1980 b], ou alors que ce résultat doit être considéré comme non significatif parce que les variations calculées sont de l'ordre de l'erreur de mesure.

En tous cas, afin de mieux comprendre les variations structurales liées au procédé de brunissement, la plupart des analyses (notamment celles en RPE et XAS), ont été effectuées sur les échantillons plus altérés, c'est à dire ceux obtenus par vieillissement thermique.

IV.6 Evolution d'un pigment au cours du temps : le cas de l'acétate

Pour comprendre les réactions qui ont lieu au cours du vieillissement, nous avons suivi l'évolution d'un pigment pris comme modèle: l'acétate de cuivre, en le caractérisant à différentes étapes. Ce pigment a été choisi non seulement car sa structure bimétallique pontée est bien connue [Figgis, 1956], [Kato, 1964], [Jotham, 1970], [Abied,1988], [Ibn-Elhaj ;1992], [Cartechini, 2008], mais aussi car il correspond au vert de gris neutre. En outre c'est un des exemples où le brunissement au cours de vieillissement est le plus évident.



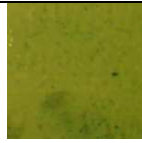


Acétate	Acétate dans l'huile frais	Acétate dans l'huile séché	Vieilli thermiquement (sous vide 21 jours, 60°)	Référence (Température ambiante, noir)
				

Figure IV-16 : Etapes de l'évolution du pigment au cours du temps

Tout d'abord, le pigment seul a été caractérisé par absorption des rayons X (XAS), UV-Visible et par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Ensuite, il a été mélangé à l'huile et étudié frais et après le processus de séchage.

Enfin il a été soumis à un processus de vieillissement artificiel de type thermique et analysé après l'apparition du brunissement. Un échantillon de référence ou de contrôle a été également étudié. La référence a été gardée au noir et à température ambiante pendant le vieillissement.

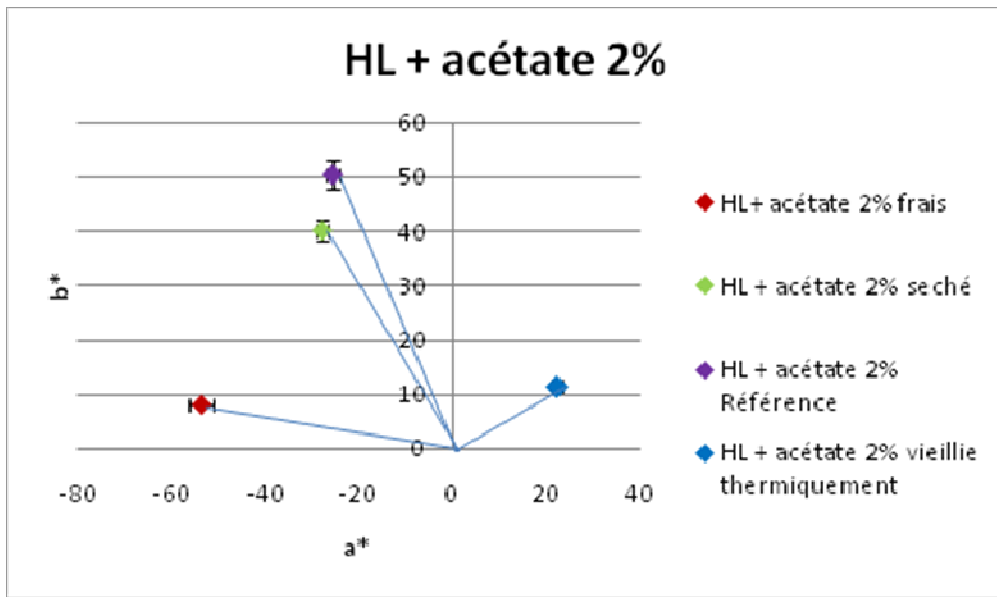


Figure IV-17 : Evolution des coordonnées colorimétriques de l'acétate de cuivre dans l'huile au cours du temps

Les mesures colorimétriques ont permis de mettre en évidence l'évolution du pigment au cours du temps.

Un changement significatif de la couleur, mais pas un brunissement, est déjà observé entre l'échantillon frais et celui séché (2 semaines à l'air) (Figure IV-17).

La référence, stockée dans l'obscurité, à température ambiante, reste plutôt stable, comme l'échantillon séché. Pour l'échantillon vieilli on observe par contre un décalage de valeurs de a^* négative à positive, correspondant au brunissement.

Ce brunissement est extrêmement rapide. En fait deux jours en étuve produisent un changement drastique de la couleur. Cela est évident si l'on regarde la variation de l'angle de teinte au cours du temps (Figure IV-18).

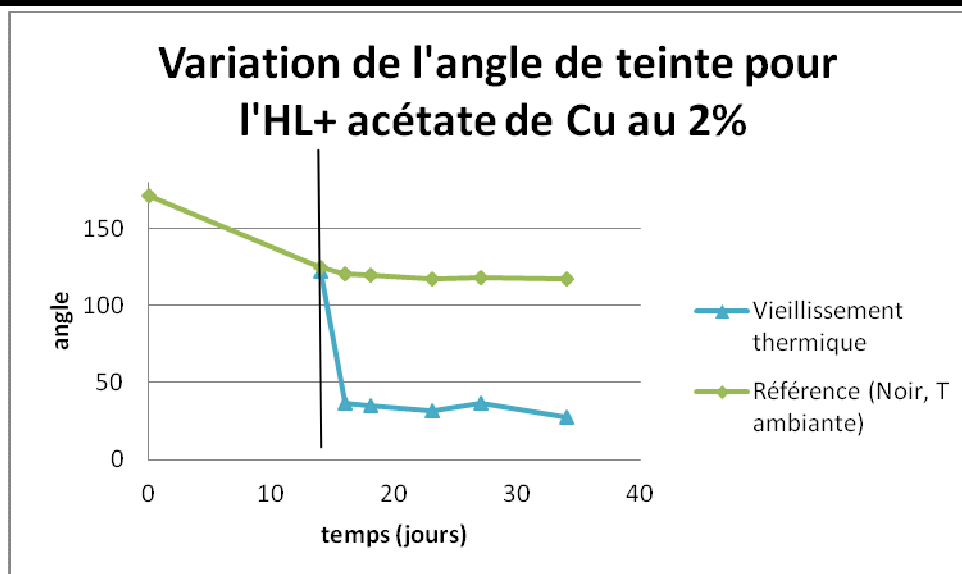


Figure IV-18 : Variation de l'angle de teinte au cours du temps pour l'huile de lin+ acétate de cuivre. La ligne noire représente le début du vieillissement thermique.

Les changements les plus évidents se produisent dans les 2 ou 3 premiers jours de vieillissement. Dans le paragraphe sur l'évolution de l'environnement du cuivre au cours de brunissement (IV.6.2.3), les résultats des analyses effectuées principalement pendant cette phase seront exposés.

Pour comprendre les différents mécanismes qui entrent en jeu, il est important de regarder d'un côté l'évolution du film du liant, caractérisé par IR et GC-MS, de l'autre celle du cluster de cuivre (XAS, UV-Visible, RPE).

Avant de passer à la discussion des résultats il est important de remarquer le fait suivant à propos de la réversibilité du procédé du brunissement :

- Après un certains temps (2 ou 4 semaines), on observe que certains échantillons commencent à perdre leur coloration brune pour retourner vers des teintes vertes

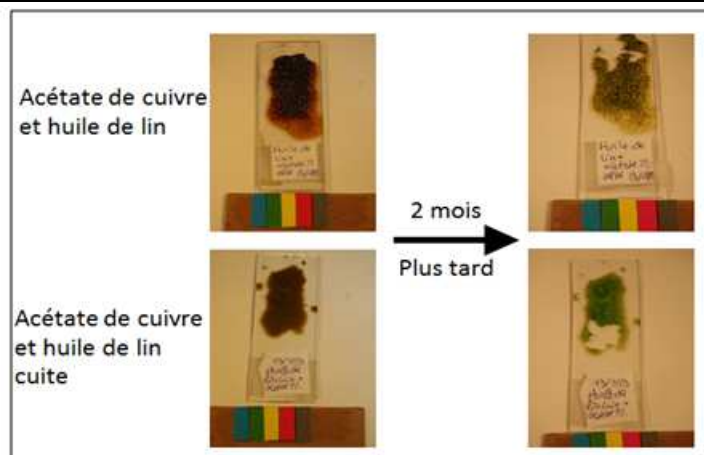


Figure IV-19 : Evolution de la couleur des échantillons après 3 jours de vieillissement thermique et deux mois à l'air [Zarkout, 2013]

- Ce phénomène de « réversibilité » chromatique n'est pas systématique, mais il est observé seulement pour des échantillons vieillis 3 jours.
- Si les échantillons ont été vieillis plus longtemps (21 jours de vieillissement thermique) le brunissement devient alors irréversible.

IV.6.1 Oxydation du film pictural

IV.6.1.1 Spectroscopie Infra Rouge

En IR, l'oxydation de la matière organique au cours du séchage est clairement mise en évidence. En accord avec les observations chromatiques, les principaux changements dans les spectres IR sont visibles pendant le processus de séchage et après deux jours de vieillissement accéléré. Au cours des phases successives de vieillissement on observe seulement une évolution de l'intensité relative des pics (Figure IV-20).

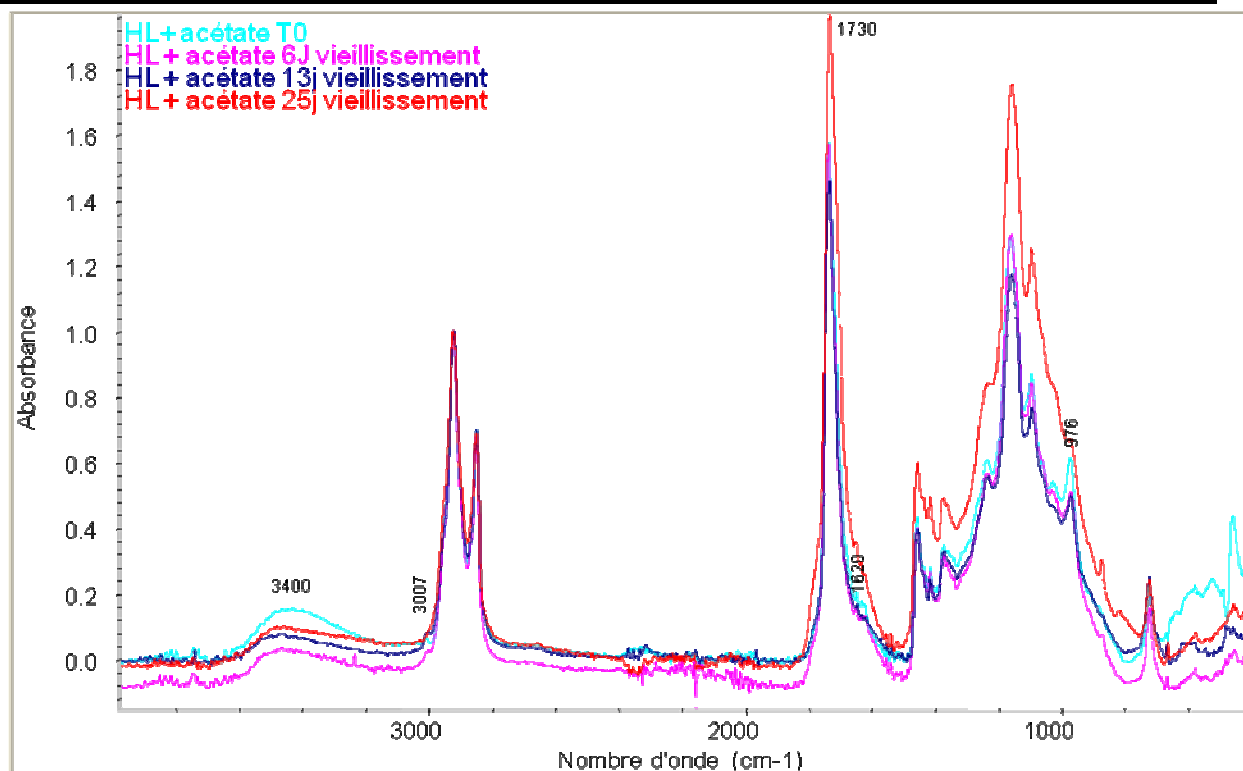


Figure IV-20 : Spectres IR de Huile de lin+ acétate au 2%, pendant différents temps de vieillissement thermique

Lorsque l'acétate est mélangé à l'huile, la bande à 3007 cm^{-1} , dû au $=\text{C-H}$ stretching *cis*, disparaît rapidement, après deux jours de séchage (Figure IV-21). En même temps, on observe une augmentation de la bande à 976 cm^{-1} due aux $=\text{C-H}$ *trans* et une augmentation de la bande des OH vers 3400 cm^{-1} . Cela est en accord avec les observations de E. Ioakimoglou [Ioakimoglou, 1999], qui indique comme signaux caractéristiques du processus de polymérisation et d'oxydation, la transformation de la forme *cis* des acides gras vers la forme *trans*, suivie par la formation des peroxydes. Les peroxydes évoluent ensuite pour former des produits jaunes contenant des groupes carboxyliques, comme des aldéhydes et des cétones. La formation de ces derniers est indiquée par l'élargissement du pic d'acide carboxylique à 1730 cm^{-1} .

La bande des OH à 3400 cm^{-1} peut être également liée à l'hydratation des complexes, car sa formation est accompagnée par l'augmentation de la bande à 1620 cm^{-1} , qui, pour F.Wypych [Wypych, 2005], est due à la vibration de déformation des molécules d'eau.

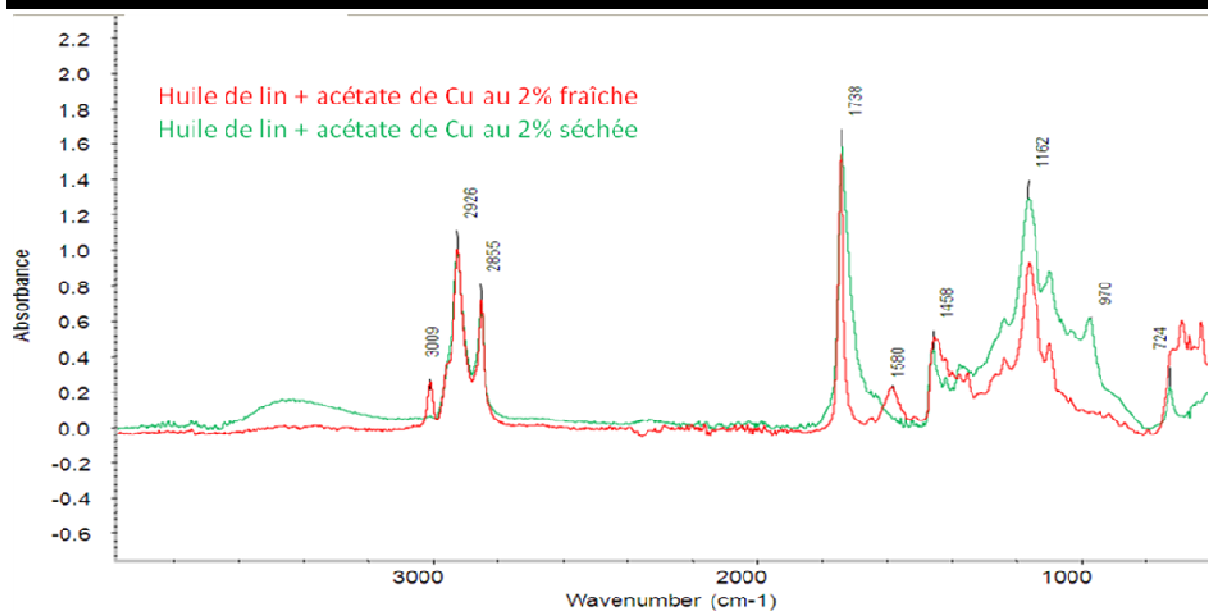


Figure IV-21 : Spectres IR de l'huile de lin + acétate au 2%, frais et après 14 jours de séchage

L'acétate de cuivre montre un effet catalytique évident. En effet si on regarde le spectre IR de l'huile de lin sans pigment (huile de lin séchée), au même temps de séchage que l'huile de lin contenant l'acétate (huile de lin + acétate au 2% séchée), on remarque que le spectre de l'huile après séchage est substantiellement équivalent à celui de l'huile fraîche (Figure IV-22), alors que l'huile contenant le pigment montre la transformation des acides gras de *cis* à *trans* et la formation de peroxydes déjà pendant le séchage, avant de commencer le vieillissement artificiel (Figure IV-21).

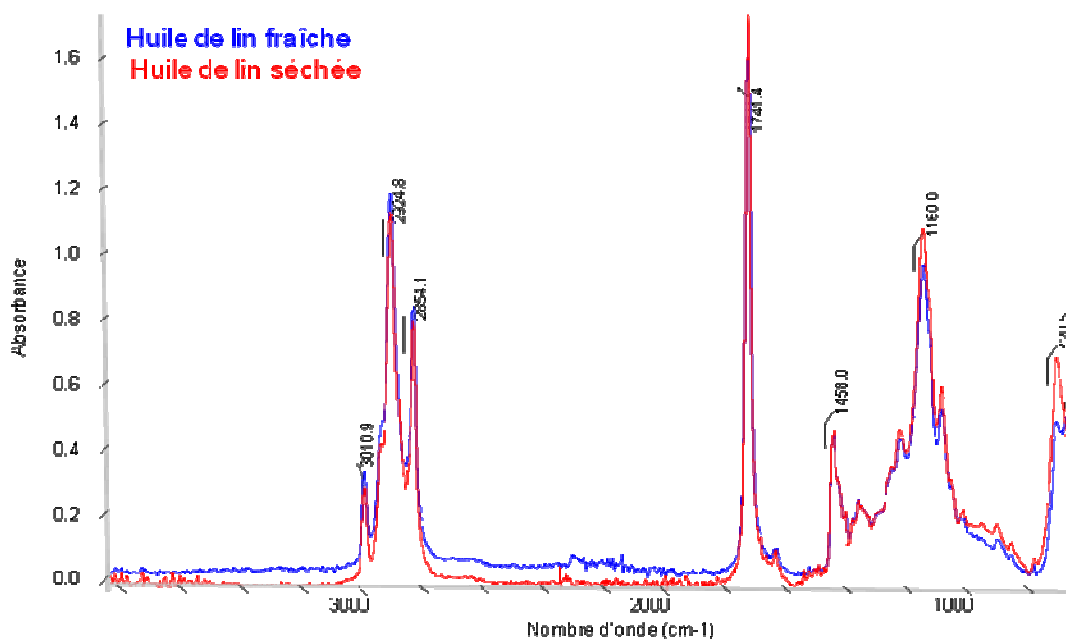


Figure IV-22: Spectre IR de l'huile de lin fraîche et séchée pendant 14 jours.

En absence de pigment, le procédé de séchage est donc différent.

IV.6.1.2 Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Si on regarde l'évolution du profil des acides gras au cours du temps pour l'huile de lin contenant l'acétate de cuivre, on peut remarquer la disparition presque complète de l'acide linoléique suite à 21 jours de vieillissement accéléré mais aussi suite au vieillissement naturel (Figure IV-23 Référence).

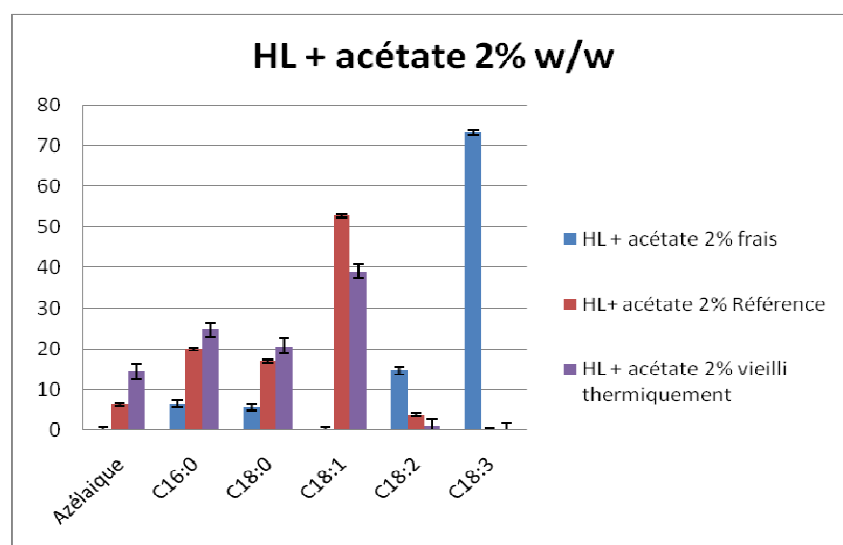


Figure IV-23: Profil des acides gras des échantillons d'huile de lin+ acétate au 2% à différentes étapes de vieillissement (frais, séchée 35 jours et vieilli en étuve 21 jours après 14 jours de séchage). Aires en % sur le total.

On observe également une forte diminution de l'acide linoléique, plus marquée pour l'échantillon vieilli thermiquement.

La formation d'acide azélaïque, produit typique de l'oxydation des huiles est visible, mais pas très marquée. Probablement les produits de dégradation principaux sont des produits volatils difficiles à mettre en évidence avec le type de colonne utilisée (Voir partie expérimentale A.3.1.3), plus adaptée pour la détection des acides gras à chaîne longue.

Ce qui pourrait apparaître étonnant est l'augmentation relative de l'acide oléique au cours du vieillissement (C18 :1). Mais comme suggéré par S. Boyatzis [Boyatzis, 2001] il est important de regarder la concentration de cet acide par rapport à l'acide stéarique, car le rapport C18:1/C18:0 peut fournir des indications sur le degré d'oxydation (un rapport élevé correspond à une oxydation faible).

La valeur de ce rapport pour l'échantillon vieilli de façon naturelle est 3,1. Cette valeur est très similaire à celle trouvée par S.Boyatzis dans ses tests de vieillissement. Il indique un taux d'oxydation plutôt faible.

Pour l'échantillon vieilli thermiquement par contre cette valeur est de 1,3, indiquant une oxydation beaucoup plus importante, comme attendu.

De même, ce rapport est plus élevé pour l'huile de lin seule (2,6) que pour l'huile de lin avec acétate (1,35). En outre, la proportion d'acide azélaïque est plus élevée en présence d'acétate.

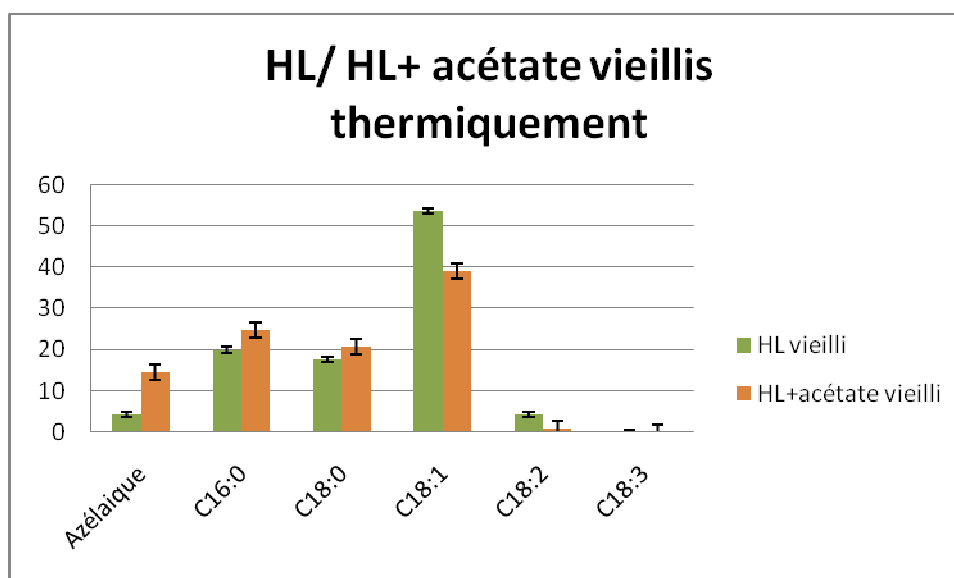


Figure IV-24: Profil des acides gras pour l'huile de lin et l'huile de lin contenant acétate vieillis thermiquement pendant 21 jours.

Ces données semblent confirmer le rôle catalytique de l'acétate de cuivre dans l'oxydation des huiles siccatives.

La formation des produits jaunés peut être partiellement responsable du changement chromatique observé. Cependant, l'aspect principal à considérer reste la modification de l'environnement de cuivre.

En effet la seule oxydation de l'huile, n'explique pas pourquoi dans certains cas la modification de la couleur observée semble réversible.

IV.6.2 Evolution de « l'environnement » du cuivre

IV.6.2.1 L'acétate de cuivre

L'autre aspect important à considérer est l'évolution au cours du temps de l'environnement de l'ion métallique. Pour étudier cela il est nécessaire tout d'abord de caractériser le pigment de départ.

La structure bimétallique pontée de l'acétate de cuivre est bien connue (Voir 1.3.1.1.2) et elle est confirmée par les analyses en RPE et en UV-Visible. Les analyses RPE ont été effectuées en mode onde continue, en bande X ($\nu_0=9,5$ GHz, $B_0=0.339$ T), à température ambiante. Les deux signaux à 400 et 4800 G (Figure IV-25) indiquent une structure dimérique [Chavan, 2000] (même si ce dernier indique des valeurs légèrement inférieures, c'est-à-dire 260 et 4600G).

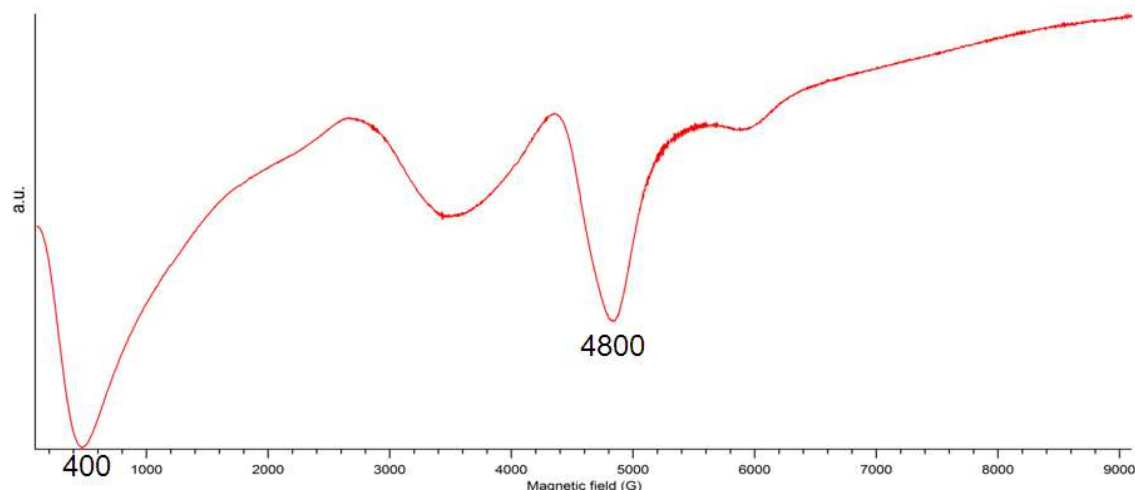


Figure IV-25 : Spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre en poudre

En UV-visible, le spectre de l'acétate de cuivre est caractérisé par trois bandes (Figure IV-26) : la plus large est située à 648 nm, et les deux autres à 332 et 385 nm respectivement. La bande à 648 nm est attribuée aux transitions d-d du Cu(II) [Burrows, 1982], alors que les deux bandes à 332 et 385 nm sont relatives à des transitions liées à la paire d'ions cuivre [Tsuchida, 1955],[Dubicki,1966], [Cartechini, 2008]. Selon L. Cartechini, les deux bandes à plus basse longueur d'onde, sont attribuées au transfert de charge métal-ligand, c'est à dire carboxylate-cuivre, et en particulier celle à 385 nm, qui est caractéristique des complexes bimétalliques. En outre L.Cartechini, en indiquant pour la bande due aux transitions d-d une valeur plus élevée que celle trouvée pendant cette étude (705 nm) affirme que cela est typique des complexes de cuivre à pyramide carrée. Le fait que la bande due aux transitions d-d,

interdite par symétrie, soit plus intense que celle due au transfert de charge, peut sembler surprenant. La présence d'un centre de symétrie entre les deux cuivres de la structure bimétallique augmente la probabilité de transition et peut expliquer ce phénomène. En effet, l'interaction entre les deux ions cuivre produit deux fonctions d'onde, l'une paire (g), l'autre impaire (u) pour chaque état de la paire. La règle de sélection sur la parité ($g \leftrightarrow u$) est donc automatiquement satisfaite, ce qui n'était pas le cas pour un complexe de cuivre monomérique.

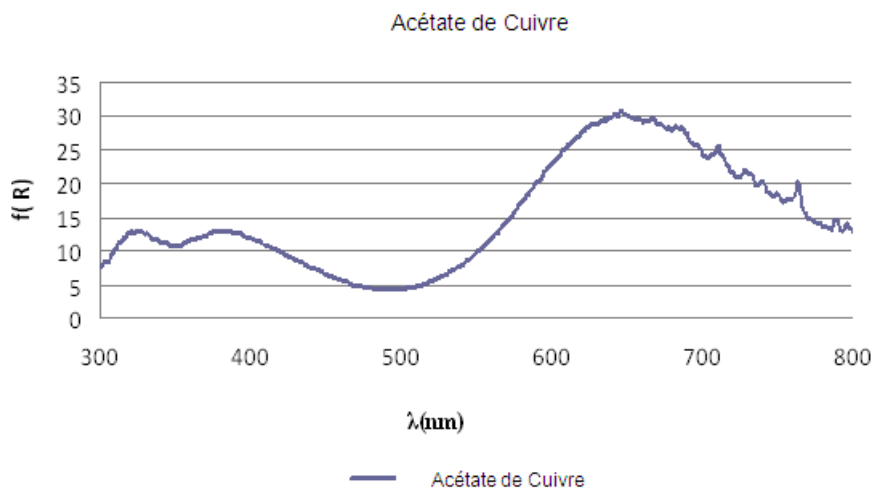


Figure IV-26 : Spectre UV-Visible de l'acétate de Cuivre

En XAS le spectre de l'acétate est caractérisé par six signaux principaux (Figure IV-27).

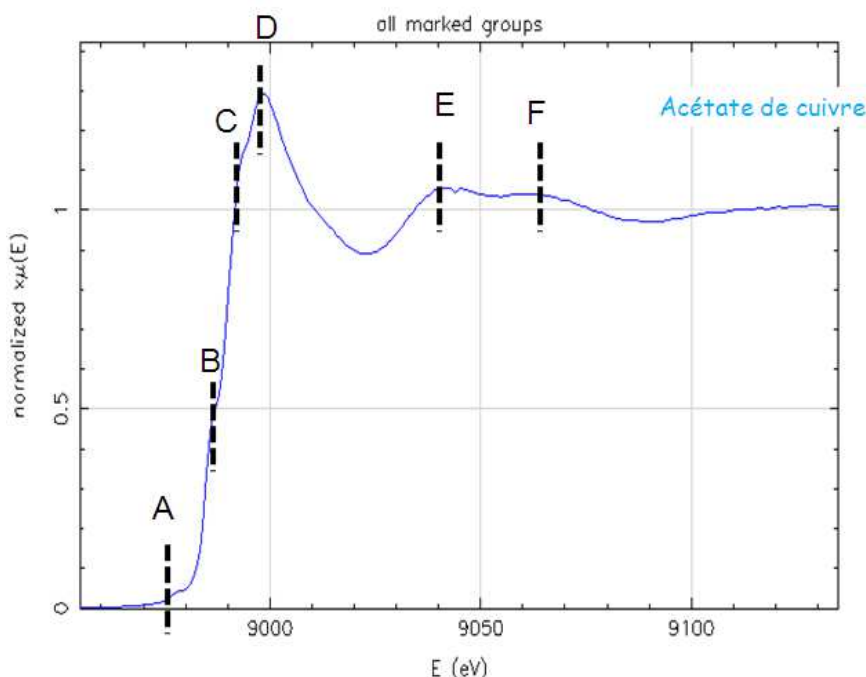


Figure IV-27: Spectre XAS en Fluorescence de l'acétate de cuivre

Le premier signal (A) est un pré-pic faible à 8979 eV, dû à la transition $1s \rightarrow 3d$ [Kau, 1987]. La raie blanche (D), correspondant au maximum d'absorption, est située à 8998 eV, et présente deux épaulements au cours de la montée : le premier (B) à 8986 eV et le deuxième (C) à 8994 eV. Le signal à 8994 eV (C) est attribué à une transition $1s \rightarrow 4p$, alors que celui à 8986 eV (B) est lié à une excitation multiélectronique qui inclut une transition $1s \rightarrow 4p$ en concurrence avec un transfert de charge ligand-metal (LMTC) [Dubois, 2000 ; Smith 1985]. Ce signal (B) et le pré-pic (A) sont indiqués par L. S. Kau [Kau, 1987] comme caractéristiques du Cu(II).

Ensuite deux autres signaux à 9040 (E) et 9068 eV (F) sont visibles.

IV.6.2.2 L'acétate de Cuivre dans l'huile de lin: frais et pendant le séchage.

Quand l'acétate est mélangé à l'huile le spectre XAS est légèrement-modifié (Figure IV-28; Figure IV-29). Pour des raisons pratiques il n'a pas été possible d'enregistrer le spectre de l'échantillon frais mais nous disposons, pour la comparaison, de celui obtenu sur l'échantillon séché.

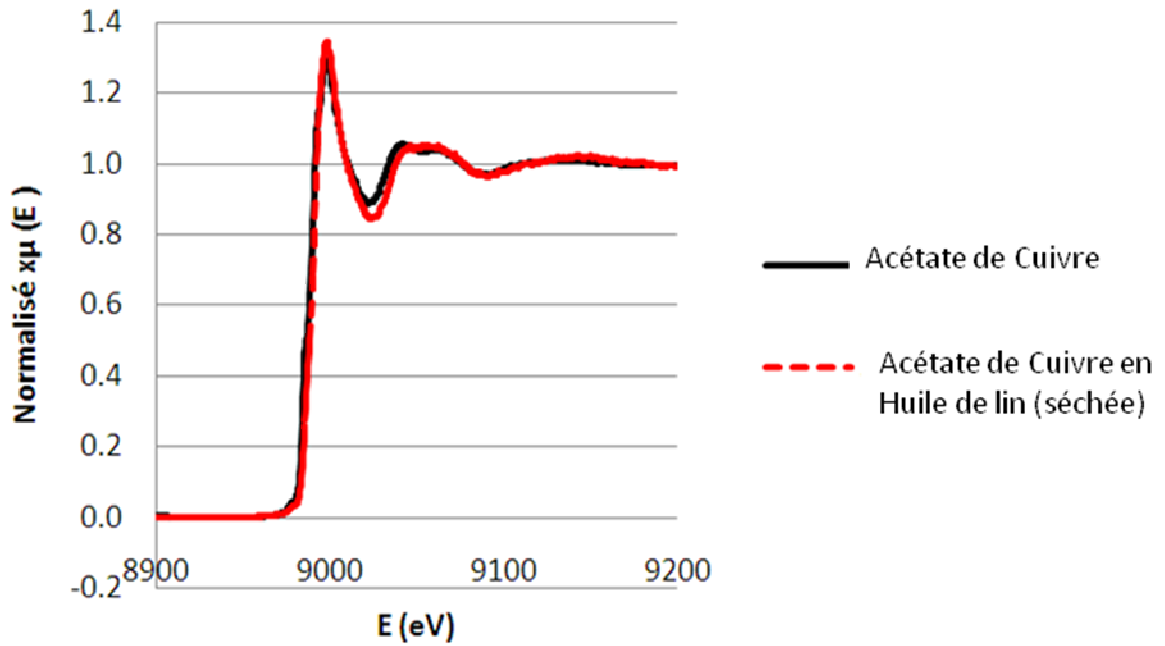


Figure IV-28 : Spectre XAS de l'acétate de Cuivre et de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée 14 jours

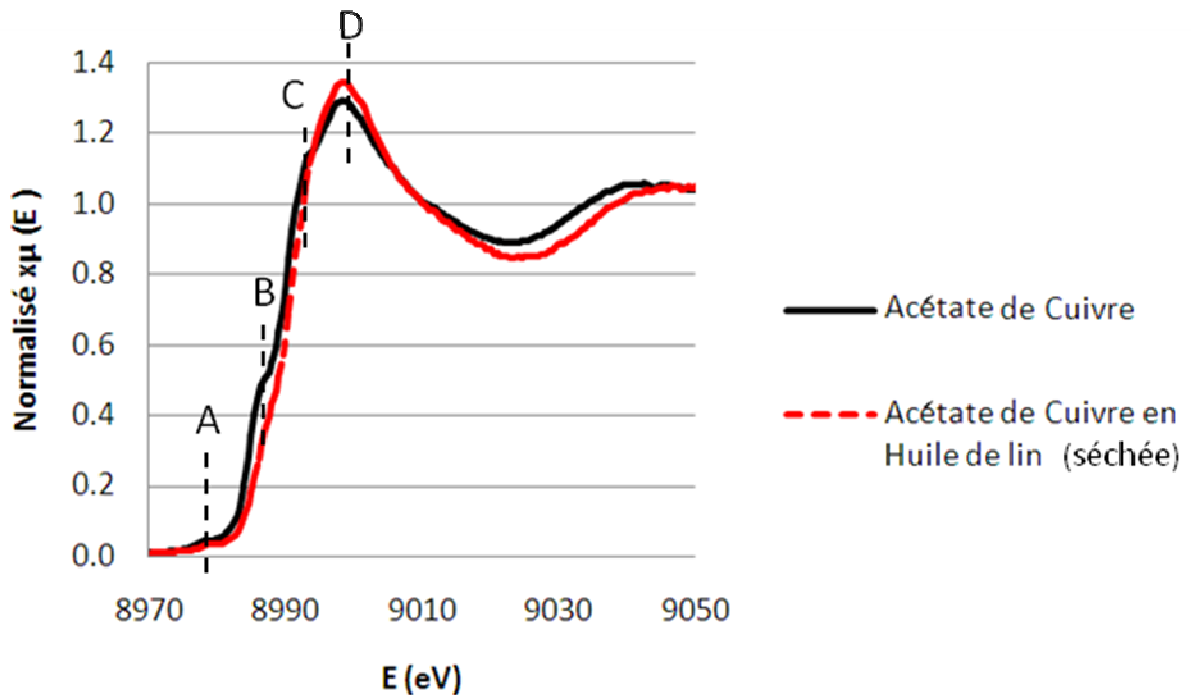


Figure IV-29 : Spectre XAS de l'acétate de Cuivre et de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée, zoom entre 8970 and 9050 eV.

Avant de traiter les résultats obtenus, il est important de préciser deux aspects. Le premier est qu'avant d'effectuer les acquisitions des spectres, des tests ont été effectués pour

vérifier que la puissance du faisceau ne dégrade pas l'échantillon par photoxydation ou photoréduction (comme observé dans d'autres études [Yang, 2011]).

Le deuxième est que la même analyse sur différents points du même échantillon a fourni parfois des signaux légèrement différents. Cela est dû au fait que les échantillons, malgré la plus grande attention utilisée pour les obtenir, sont des systèmes hétérogènes.

Quand l'acétate est mélangé à l'huile, on observe une légère diminution du signal pré-seuil (A) et un aplatissement des deux signaux après la raie blanche, avec un déplacement de celui à 9040 vers 9045 eV. La raie blanche garde la même position et le pré-pic est encore visible mais les deux épaulements à 8986 et 8994 eV (B et C) disparaissent.

Cela semble suggérer un changement de géométrie. L'interprétation est difficile, mais des informations complémentaires sont fournies par les spectres RPE.

Les mesures RPE ont été collectées « *in situ* » sur un même échantillon d'acétate de cuivre dans l'huile de lin, fraîchement préparé et mis à sécher en étuve. Les mesures ont été collectées après 2, 3 et 4 heures de séchage.

Sur le spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin, l'apparition d'un signal du Cu(II), magnétiquement isolé, dû à des complexes monomériques de cuivre [Motreff, 2009] est visible, entre 3200 et 3600 G, et tend à augmenter au cours du temps (Figure IV-30; Figure IV-31).

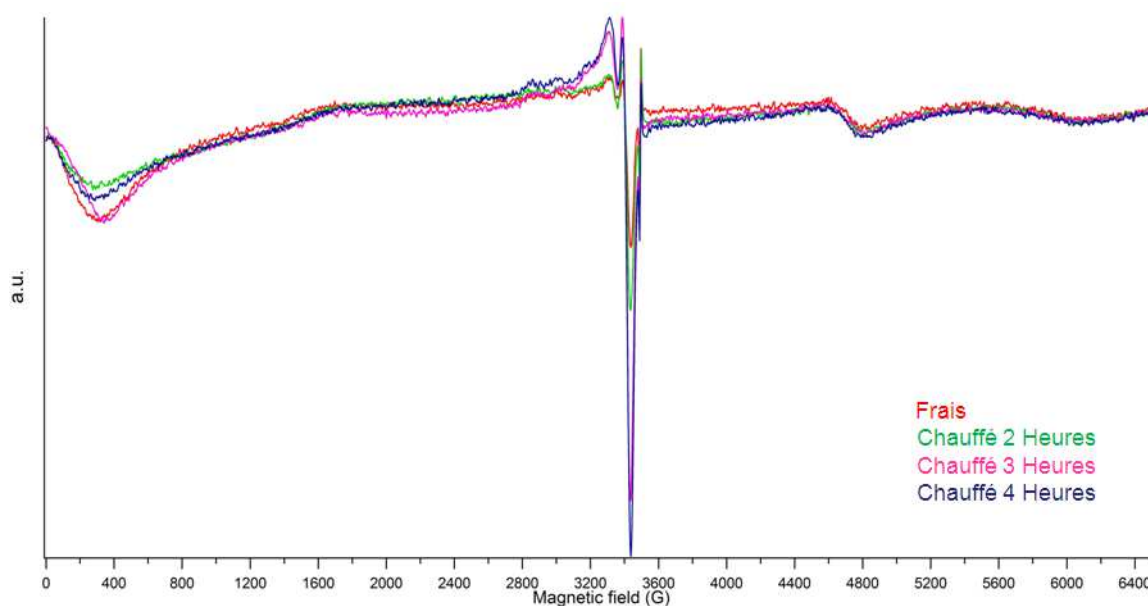


Figure IV-30 : Spectre RPE bande X de l'acétate de Cu dans l'huile de lin pendant le séchage.

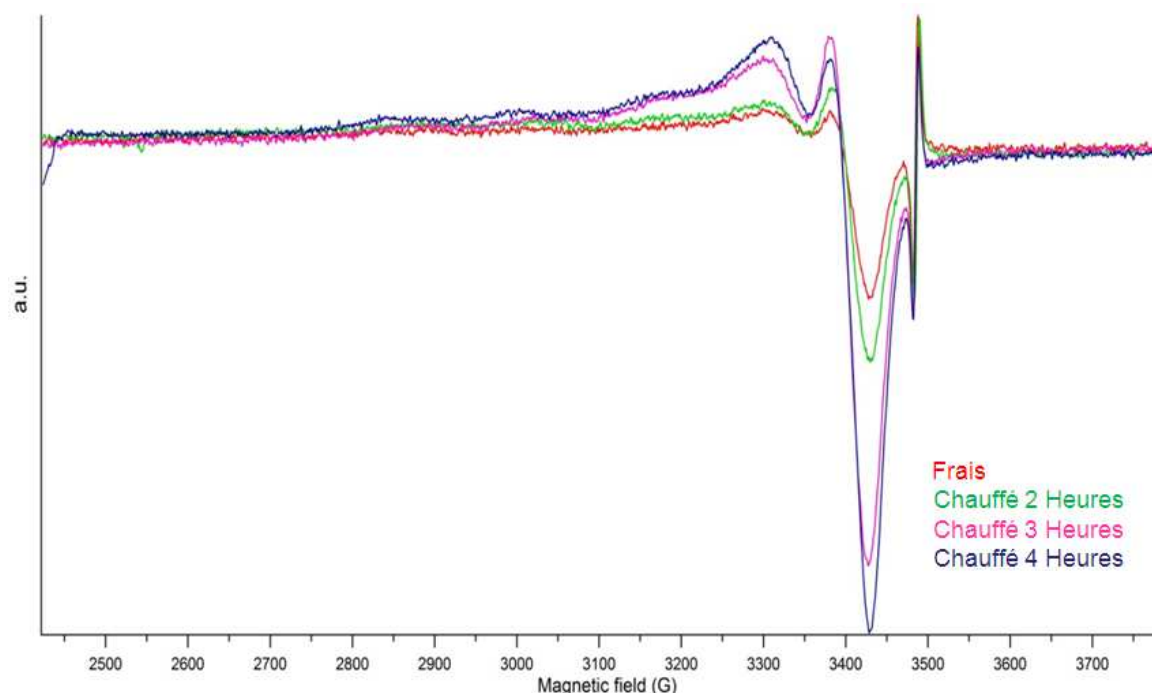


Figure IV-31 : Spectre RPE bande X de l'acétate de Cu dans l'huile de lin pendant le séchage.

Le signal du Cu(II) monomérique sera par la suite appelé « monomère ». Des mesures successives effectuées en RPE bande Q, ont permis de calculer le rapport respectif monomère/ dimère au cours du temps, à travers des simulations qui prennent en compte les paramètres g , A et D obtenus de façon expérimentales. Ces simulations indiquent qu'au cours du séchage le monomère devient le composé majoritaire. Le rapport monomère/ dimère passe en fait de 0,6 pour l'échantillon frais, à 9,7 pour l'échantillon séché (voir tableau IV-5).

La transformation du système bimétallique comportant l'apparition du signal monomérique a déjà été observée sur des systèmes similaires. A.Montreff [Montreff, 2009 et Montreff, 2012], en travaillant sur des carboxylates de cuivre fluorés, a remarqué que ces derniers pouvaient évoluer, suite à l'hydratation. En outre, un équilibre entre différentes espèces dimérique-monomérique a été observé aussi pour des acétates de cuivre liés par des ligands phosphoramidates pontants [Stephens, 2001] et pour des acétates d'argent [Bazhanova, 2010].

L'apparition du monomère peut expliquer les légères différences observées en XAS dans le spectre de l'acétate en huile par rapport à l'acétate tout seul. Le signal est en fait le résultat de la somme des deux espèces dans le système pigment+ liant.

Il est important de remarquer que les variations enregistrées en XAS et l'apparition du signal du « monomère » en RPE, bien qu'accompagnées par une variation chromatique, ne correspondent pas à un brunissement, mais plutôt à un changement de tonalité du vert.

Cette réaction est donc une étape préliminaire, éventuellement nécessaire pour déclencher le brunissement, mais elle n'en est pas sa cause directe.

Cependant des variations sont observées dans les spectres UV-Visible.

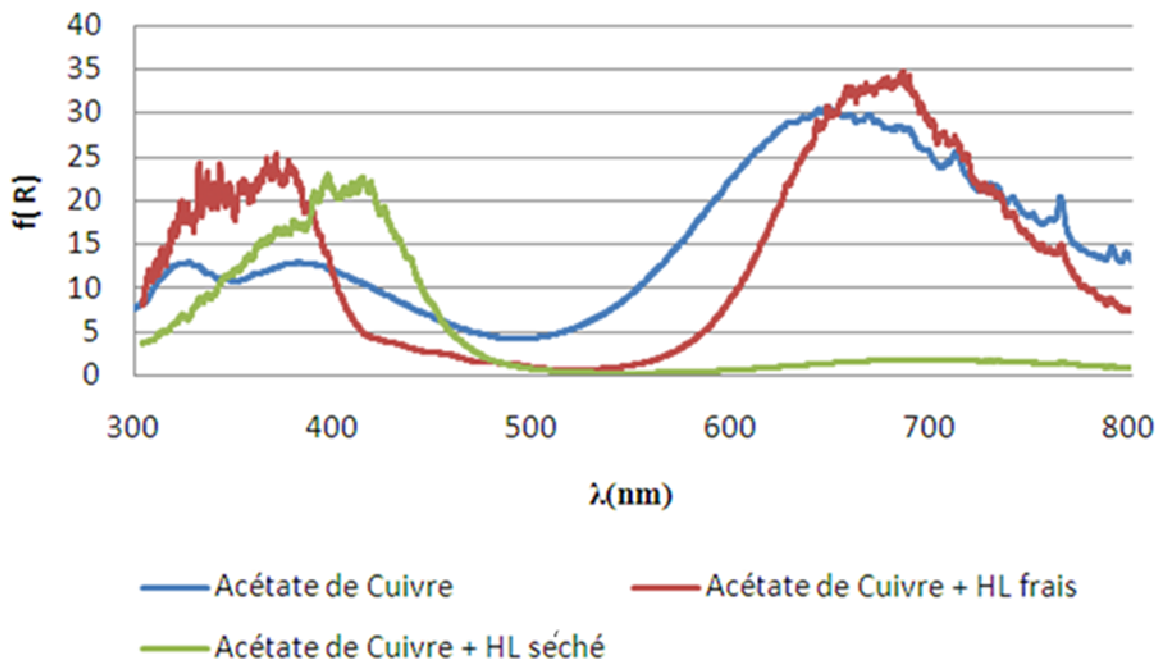


Figure IV-32 : Spectres UV-visible de l'acétate de cuivre et de l'acétate dans l'huile, avant et après 14 jours de séchage.

Quand le pigment est mélangé à l'huile, le maximum d'absorbance pour le signal des transitions d-d est déplacé à une longueur d'onde légèrement plus élevée (de 648 à 687 nm), alors que les deux bandes dues au transfert de charge restent relativement stables. Le spectre reste donc plutôt similaire à celui de l'acétate de cuivre pur. Par contre, pendant le séchage des modifications importantes ont lieu. L'absorbance de la bande à 648 nm diminue fortement et les deux bandes à 339 et 379 nm sont déplacées à des longueurs d'ondes plus grandes (380 et 419 nm respectivement). Ces modifications peuvent être dues à une très forte variation de l'environnement du cuivre, avec une diminution de la concentration de Cu(II), indiquée par l'aplatissement de la bande des transitions d-d. Mais une telle explication ne semble en accord ni avec les données XAS ni avec celles de RPE. Une hypothèse à prendre en compte est plutôt que l'absorbance de bandes observées dépend de la polarisation de la lumière, comme indiqué par P.K.Ross [Ross, 1989]. Cet auteur, en étudiant des acétates de cuivre fonctionnalisés avec

une pyrazine en lumière polarisée, a montré que les bandes des transitions d-d peuvent absorber la lumière pour une polarisation xy, c'est-à-dire lorsque le champ électrique E est perpendiculaire à la direction Cu-Cu ; alors que celles dues au transfert de charge sont polarisées le long de cette direction (z).

Les pigments en poudre présentent une distribution aléatoire des complexes, sans orientation particulière, qui persiste légèrement modifiée dans l'échantillon fraîchement préparé. Pendant le séchage de l'huile, par contre, les structures des carboxylates peuvent s'organiser selon une direction préférentielle, qui va donc modifier l'absorbance pour effet de polarisation, en influençant donc l'intensité relative des bandes (aplatissement de la bande due aux transitions d-d).

La diminution d'intensité de la bande à 648 nm dans l'échantillon séché peut être expliquée aussi par l'augmentation du monomère. En effet dans le monomère les transitions d-d sont interdites par parité, alors que l'interaction entre les dimères peut générer une combinaison d'orbitales symétriques (g) et antisymétriques (u) qui rendent les transitions permises. A parité de concentrations en cuivre, l'augmentation du monomère par rapport au dimère peut s'accompagner d'une diminution de l'intensité de la bande.

Le décalage de la bande de 648 à 687 nm une fois que le pigment est mélangé à l'huile, peut être dû en partie à la formation de monomère, et en partie de nouveau à un effet de polarisation. Les bandes observées sont, en effet, constituées de plusieurs « sous-bandes » différemment polarisées. Si les acétates de cuivre mélangés à l'huile commencent à se réorganiser cela peut modifier le signal d'absorbance.

IV.6.2.3 L'acétate de Cuivre dans l'huile de lin pendant le vieillissement

A partir de 2 jours de vieillissement, le brunissement commence à être visible et de nouvelles modifications sont visibles sur les spectres XAS de l'acétate en huile.

En particulier un nouveau point d'inflexion apparaît à 8982 eV (Figure IV-33; Figure IV-34). Pour expliquer ce signal deux hypothèses peuvent être formulées.

La première est que le signal est dû à une diminution de la symétrie du complexe, comme observé pour les complexes de fer, pour lesquels une augmentation de l'intensité du pré-pic correspond au passage d'un complexe octaédrique \rightarrow à penta-cordonné \rightarrow à tétraédrique [Sarangi, 2013]. Mais le point d'inflexion est déplacé par rapport au pré-pic, et semble vraiment être un nouveau signal. Cette hypothèse est probablement donc à écarter.

Une autre explication est que le signal est dû à l'apparition d'une certaine concentration de Cu(I).

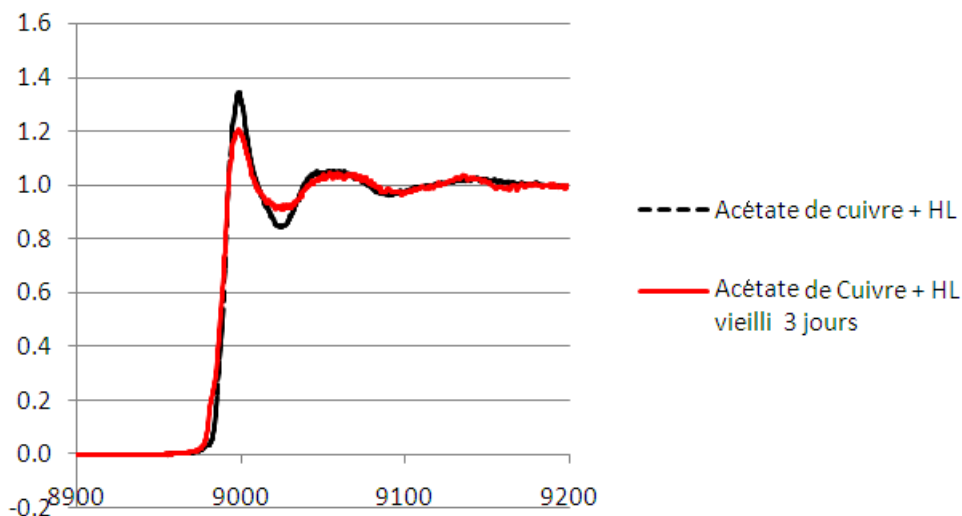


Figure IV-33 : Spectre XAS de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée et après 3 jours de vieillissement

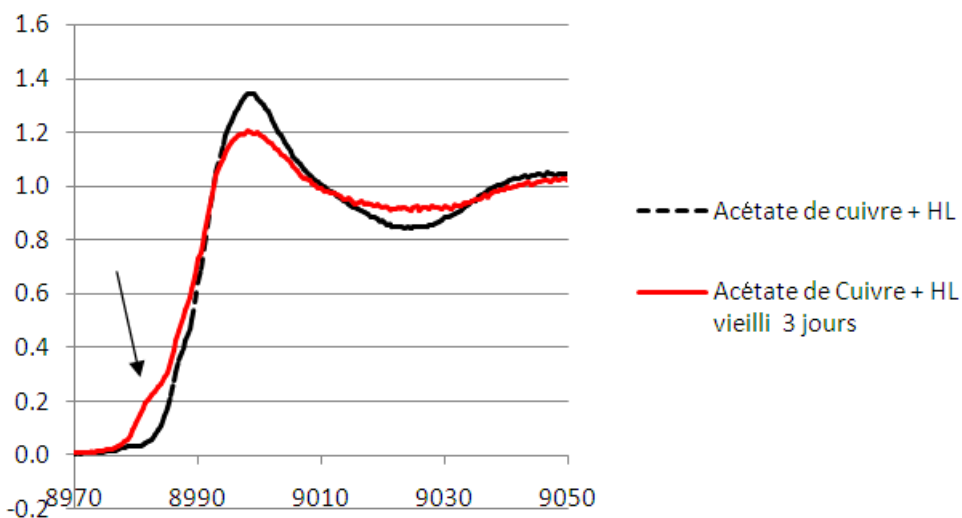


Figure IV-34 : Spectre XAS de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée et après 3 jours de vieillissement, zoom entre 8970 et 9050 eV.

En effet, selon P.Sarode [Sarode, 1983], le signal à 8982 eV correspond à la transition $1s \rightarrow 4s$ du cuivre (I). E.I. Solomon [Solomon, 2004] et L.S.Kau [Kau, 1987] suggèrent une valeur légèrement différente, en situant une telle transition plutôt à 8984 eV, alors que A. Itadani [Itadani, 2007] la situe plutôt à 8983 eV. En tout cas, les auteurs s'accordent sur le fait qu'aucun complexe de Cu (II) ne présente de pics à une valeur plus basse que 8985 eV.

L'interprétation des spectres XAS est complexe et incertaine, car le signal résulte de la moyenne de toutes les espèces éventuellement présentes. Pour des mélanges complexes comme les échantillons considérés, il est difficile de trouver une référence parfaite et de réussir aussi à mettre en évidence la contribution de chaque espèce.

De plus, le Cu (I), n'étant pas paramagnétique, il n'est pas détectable par RPE. Pour qu'une espèce soit paramagnétique, elle doit contenir au moins un électron non apparié; cela est vérifié pour le Cu (II) (d^9) mais pas pour le Cu (I) (d^{10}).

Pour mettre en évidence le Cu(I), il aurait fallu faire des mesures quantitatives avant et après vieillissement, ce qui n'a pas été possible sur les échantillons considérés.

En ce qui concerne le vieillissement, les spectres RPE de l'échantillon avant et après brunissement, sont relativement identiques. La présence simultanée des espèces monomérique et dimérique continue à être observée (Figure IV-35). Le rapport monomère/dimère dans l'échantillon vieilli est 7,6. Il est légèrement inférieure à celui qui avait été calculé pour l'échantillon séché (9,7)(voir tableau IV-5). La variation est imputable plus à un erreur de mesure que à une modification réelle.

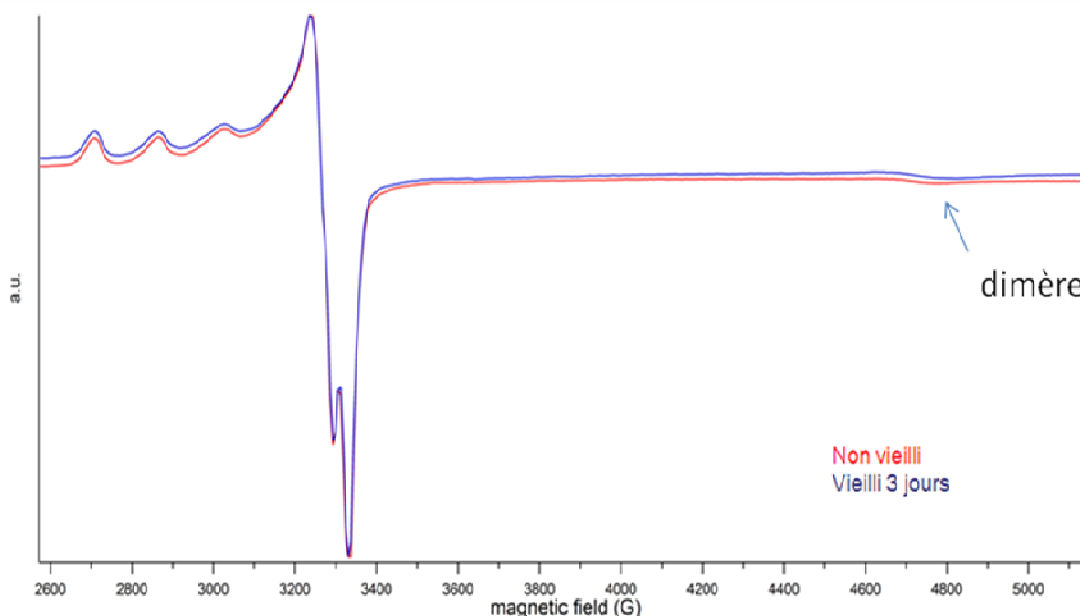


Figure IV-35 : Spectre RPE en bande X de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin séchée, avant et après 3 jours de vieillissement thermique.

Le fait qu'en RPE aucun changement ne soit observé semble indiquer un changement d'état d'oxydation, plutôt qu'un changement de géométrie. En outre il indique que le nombre d'espèces concernées est très faible.

Des informations complémentaires sont fournies par le spectre optique (Figure IV-36).

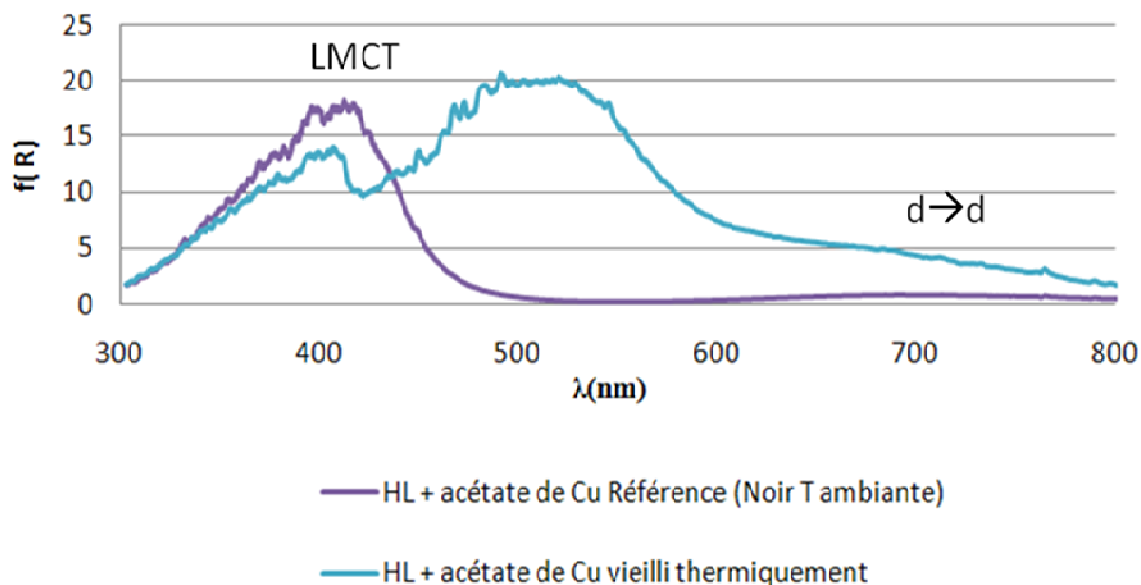


Figure IV-36 : Spectre UV –visible de l'acétate de cuivre dans l'huile de lin vieillie naturellement et soumise à 21 jours de vieillissement thermique.

L'acétate dans l'huile vieillie naturellement (Référence, noir T ambiante) est pratiquement identique à l'échantillon séché (bandes dues aux transitions de charges à 419 et 380 nm, et bande très aplatie de transition d-d à 648 nm) (Figure IV-32).

Le vieillissement artificiel montre par contre l'apparition d'une large bande à 510 nm (Figure IV-36).

Pour expliquer la formation d'une telle bande, plusieurs hypothèses ont été formulées :

- 1) Cette bande pourrait être due à un transfert de charge oxygène-métal, due à une molécule de dioxygène pontant les deux cuivres, qui peut venir s'insérer au cours du vieillissement, avec la formation d'un ligand peroxyde qui prend la place d'un des carboxylates. Un tel mécanisme a été observé par E.I.Solomon [Solomon, 1994] en travaillant sur des systèmes transporteurs d'oxygène dans le sang d'arthropodes et de mollusques, dont les centres actifs sont des paires Cu(I)-Cu(I) ensuite reoxydé à former des systèmes Cu(II)-(O₂)₂-Cu(II).
- 2) Cette bande pourrait être due à une transition d'intervalence, c'est-à-dire un transfert de charge métal-métal au sein du dimère, suite à la formation de systèmes à valence mixte Cu(II)-Cu(I) [Kroneck, 1988],[Long, 1983], [Sigwart, 1968],[Yang, 2012],[Toledo, 1997].

Mais en effet, cette hypothèse semble moins probable car I.Toledo [Toledo, 1997] affirme qu'une telle espèce absorbe plutôt dans le violet.

Ces hypothèses seront reprises et discutées en détail dans les conclusions (IV.9).

IV.7 Evolution du Résinate

IV.7.1.1 Résinate et Résinate de Cu dans l'huile de lin

Par analogie à ce qui a été observé pour l'acétate de Cu, le résinate de Cu est fortement modifié quand il est mélangé à l'huile.

Il est important de souligner que le résinate en absence de liant lipidique, change de tonalité de vert, en devenant plus sombre, mais ne brunit pas (variation de l'angle de teinte de 71° , mais les valeurs de a^* restent négatives). Le brunissement est observé seulement pour l'échantillon mélangé à l'huile siccative vieillie thermiquement (Figure IV-37).

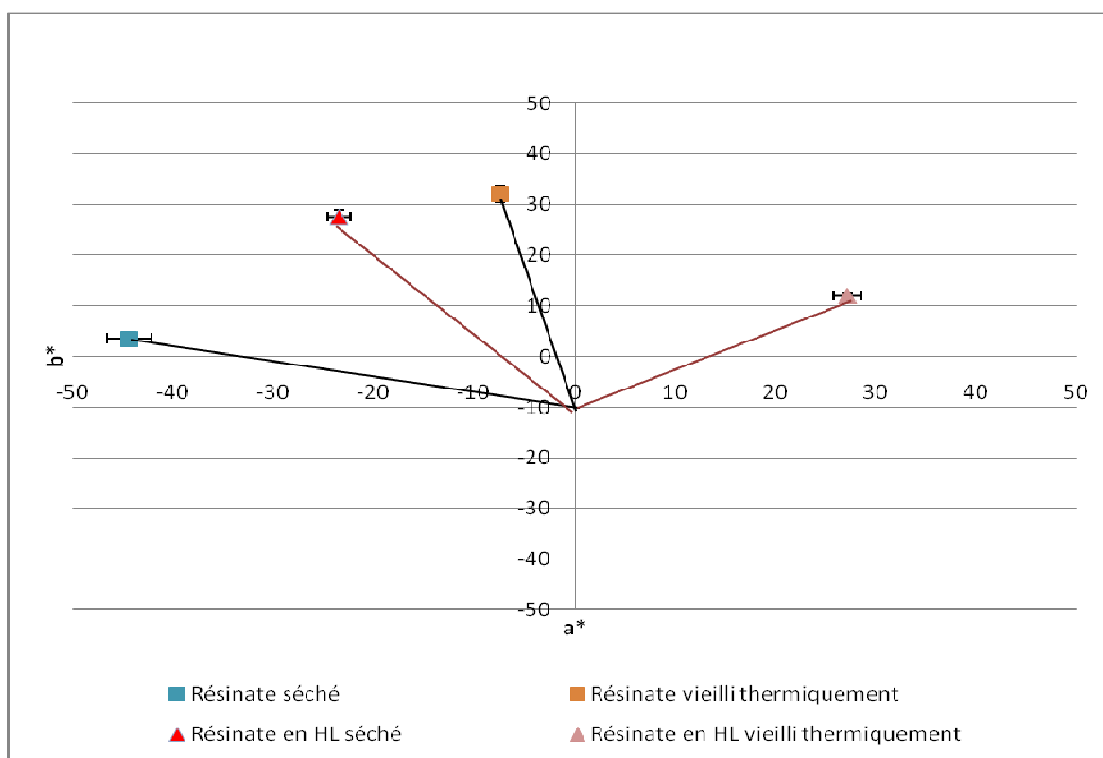


Figure IV-37 : coordonnées colorimétriques pour le résinate et le résinate mélangé à de l'huile de lin, avant et après 14 jours de vieillissement thermique

En UV-visible, l'échantillon mélangé à l'huile montre une forte diminution de la bande due aux transitions d-d à 670 nm (Figure IV-38). Une hypothèse pour expliquer ce phénomène, similaire à celle qui a été proposée pour l'acétate de Cu, est que la diminution d'intensité de la bande peut être due à une réorganisation des complexes une fois mélangés à

l'huile. La réorganisation dans des directions préférentielles pourra influencer l'absorbance de la lumière, qui dépend de la direction de polarisation par rapport à direction Cu-Cu.

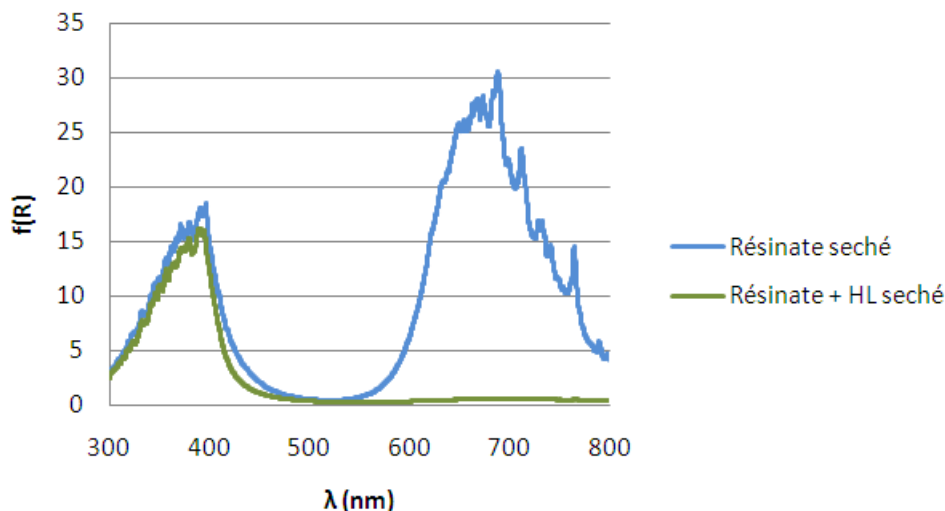


Figure IV-38: Absorption UV visible du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin

En XAS, comme observé pour l'acétate, un aplatissement des deux signaux après la raie blanche à 9042 et 9060 est visible, quand le résinate est mélangé à l'huile (Figure IV-39). En outre, l'épaule à 8986 eV présent pour le résinate, n'est plus visible quand celui-ci est mélangé au liant (Figure IV-40).

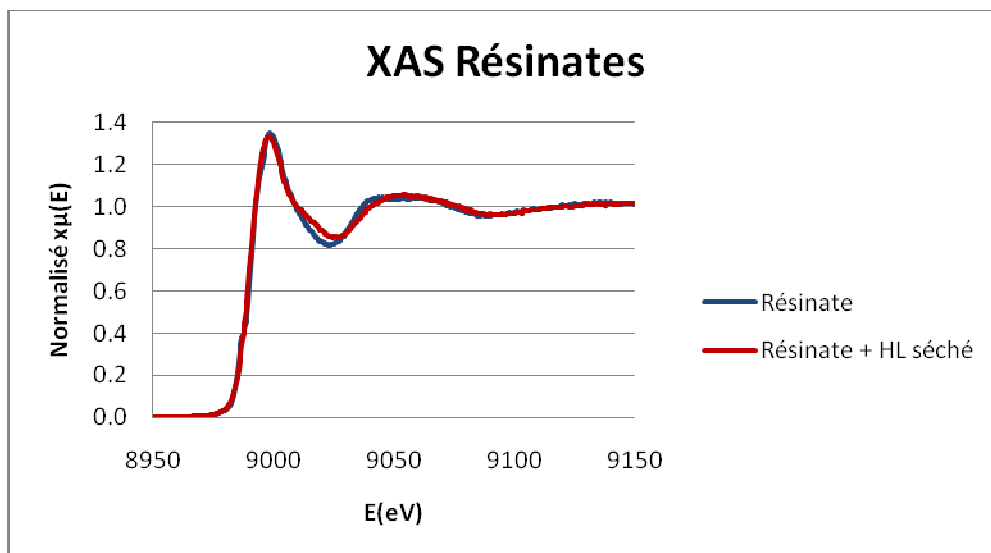


Figure IV-39 : XAS du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin, avant vieillissement (séché pendant 14 jours).

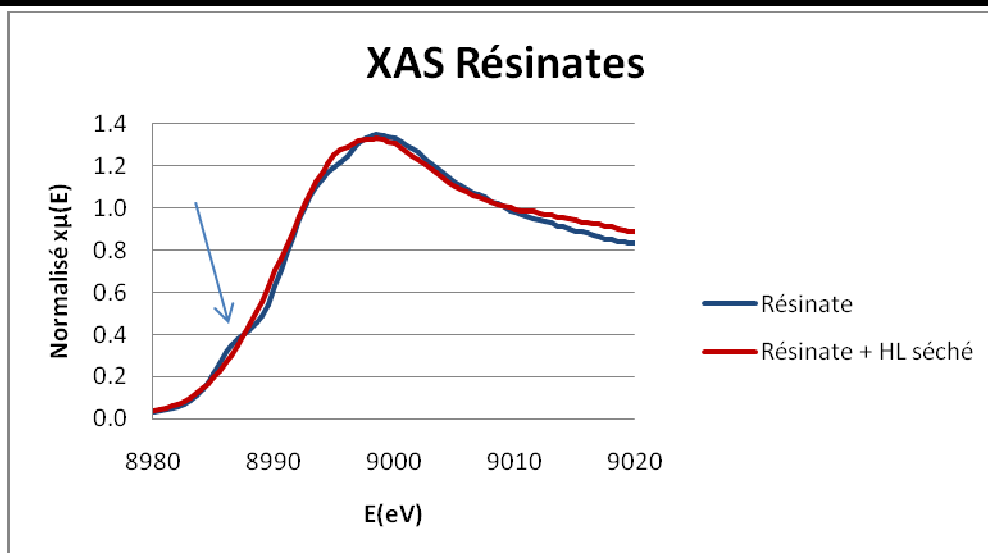


Figure IV-40 : XAS du Résinate et du Résinate dans l'huile de lin, avant vieillissement, zoom entre 8980 et 9020 eV.

Il est intéressant de remarquer que le spectre XAS du résinate de Cu dans l'huile est identique à celui de l'acétate dans l'huile, suggérant que le mélange dans le liant lipidique peut amener à une évolution vers le même type de complexe (Figure IV-41, Figure IV-42).

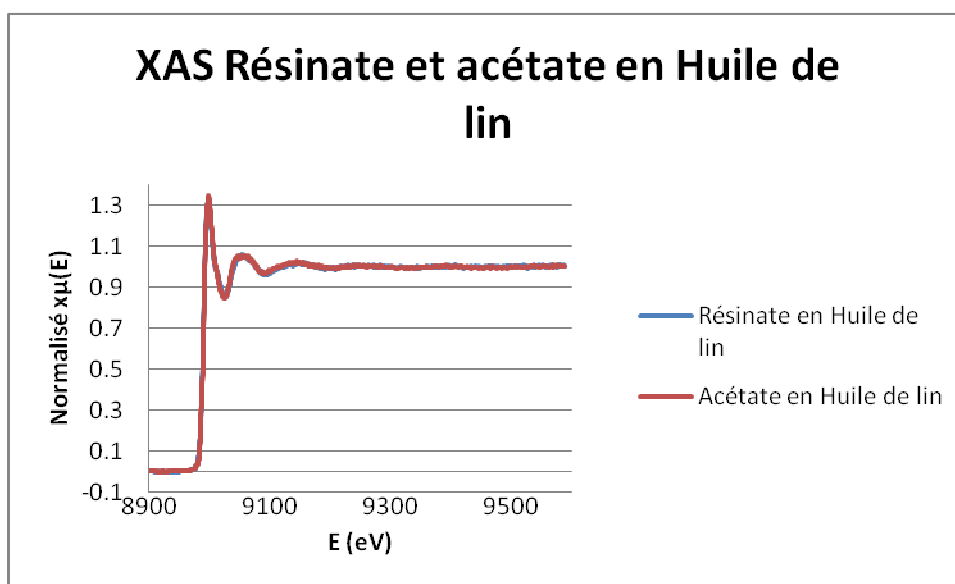


Figure IV-41 : Spectres XAS du Résinate dans l'huile de lin et de l'acétate dans l'huile de lin.

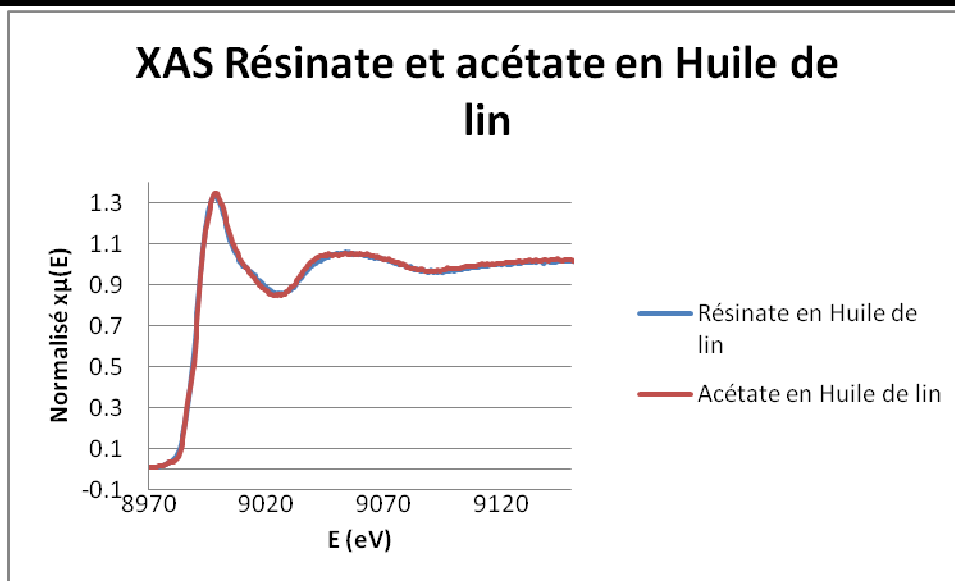


Figure IV-42 : Spectre XAS du Résinate dans l'huile de lin et de l'acétate dans l'huile de lin (zoom entre 8970 et 9140 eV)

Ces résultats sont confirmés en RPE. En effet en comparant les paramètres RPE obtenus pour l'acétate dans l'huile de lin avec ceux du résinate dans l'huile de lin [Zarkout, 2013], on remarque qu'ils sont très similaires, notamment le paramètre D, qui est dû essentiellement au super échange entre les deux cuivres à travers les ligands carboxyles pontants [Zarkout, 2013]. La similarité de ce paramètre indique que les structures étudiées sont comparables.

	$C_{\text{monomère}}/C_{\text{dimère}}$	g_{\parallel}	$A_{\parallel} (\text{cm}^{-1})$	g_{\perp}	$A_{\perp} (\text{cm}^{-1})$	$D (\text{cm}^{-1})$
Mélange frais de résinate et d'huile de lin crue	0,07					3,29E-01
Mélange frais d'acétate de cuivre et d'huile de lin crue	0,6					3,13E-01
Cu(OAc) ₂ +HLC non vieilli	2,0	2,29(4)	1,77E-02	2,05(7)	1,10E-03	3,32E-01
Cu(OAc) ₂ +HLC vieilli	1,6	2,29(6)	1,77E-02	2,05(8)	1,00E-03	3,34E-01
Cu(OAc) ₂ +HL non vieilli	9,7	2,29	1,76E-02	2,056(1)	1,29E-03	3,35E-01
Cu(OAc) ₂ +HL vieilli	7,6	2,29(2)	1,66E-02	2,05(6)	1,44E-03	3,35E-01
Résinate + HL non vieilli	5,6	2,3	1,65E-02	2,06(1)	1,44E-03	3,36E-01
Résinate + HL vieilli	5,4	2,3	1,65E-02	2,05(7)	1,63E-03	3,36E-01
Résinate + HLC non vieilli	4,7	2,30(5)	1,66E-02	2,05(8)	1,54E-03	3,38E-01
Résinate + HLC vieilli		2,29	1,76E-02	2,05(7)	1,34E-03	

Tableau IV-5 : Tableau récapitulatif des paramètres RPE [Zarkout, 2013]

IV.7.1.2 Vieillissement du résinate

Pendant le vieillissement, la bande des transitions d-d reste stable pour le résinate, mais on observe un déplacement de la bande de transition de 394 à 447 nm (Figure IV-43).

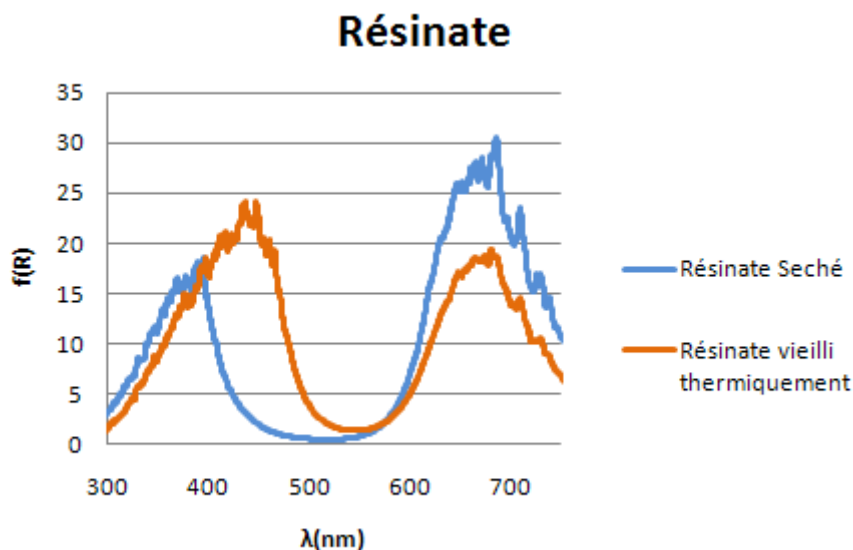


Figure IV-43: UV visible du Résinate avant et après 2 jours de vieillissement

En RPE on observe pour le résinate la présence du monomère, avant et après le vieillissement (Figure IV-44). Le monomère est présent même en l'absence d'huile, de manière analogue à ce qui avait été observé pour les complexes insaturés (linéate et linoléate). Le signal RPE est globalement plus complexe que celui de l'acétate dans l'huile, en indiquant probablement la présence de plusieurs monomères différents.

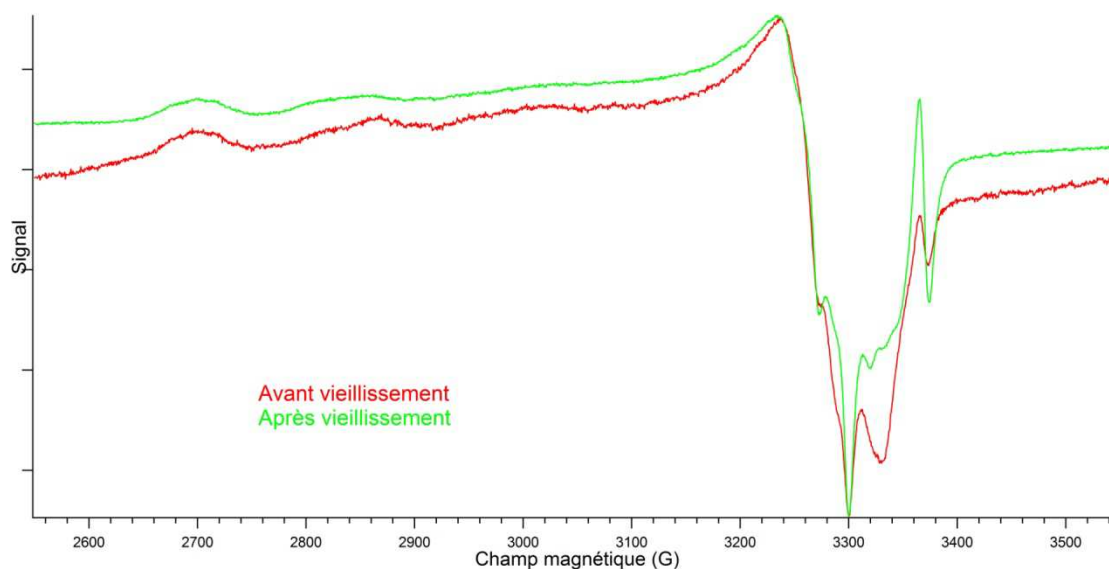


Figure IV-44 : spectres RPE du résinate de cuivre avant et après vieillissement, normalisés sur les signaux de g perpendiculaire.

Aucun spectre XAS sur le résinate vieilli n'a été enregistré.

Les données collectées ne sont pas, pour l'instant, suffisantes pour comprendre le mécanisme de transformation du résinate en absence d'huile.

Il est par contre important de souligner que, en l'absence de liant lipidique, ce complexe est plutôt stable et ne brunit pas.

IV.7.1.3 Vieillissement du résinate dans l'huile de lin

Le Résinate dans l'huile de lin, montre une bande à 494, avec un épaulement à 419 nm, donc légèrement déplacé par rapport à la bande due au transfert de charge, habituellement située à 400 nm (Figure IV-45). Les bandes de transitions d-d sont très aplaties.

La bande à 494 nm semble analogue à celle observée dans le cas du vieillissement de l'acétate dans l'huile, qui était par contre située à 510 nm (Figure IV-36).

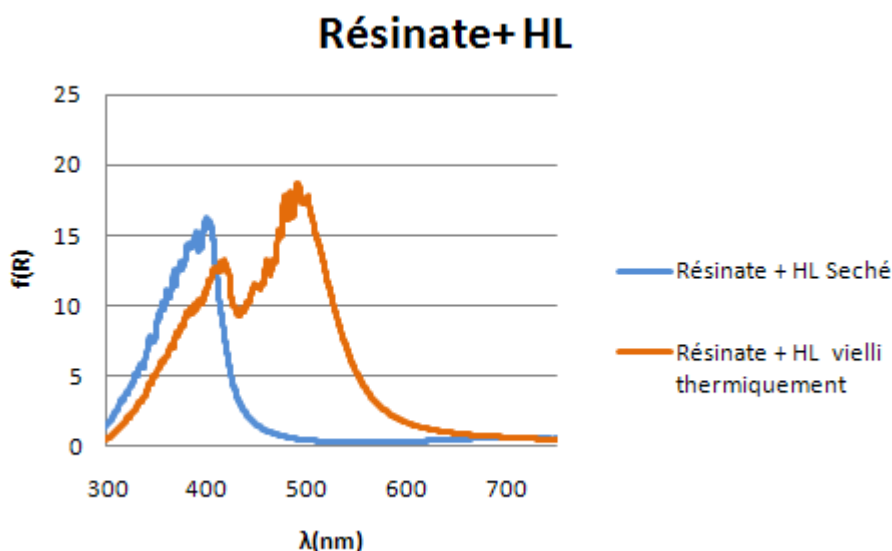


Figure IV-45: UV visible du Résinate dans l'huile de lin avant et après vieillissement.

Par contre dans ce cas en XAS, on n'observe pas de différence avant et après vieillissement. Ces deux signaux sont relativement équivalents (Figure IV-46).

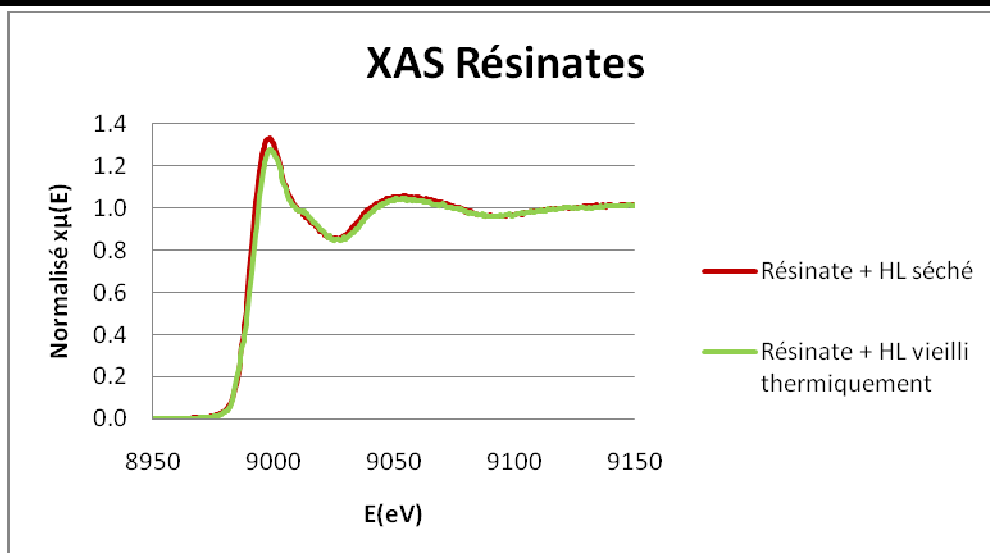


Figure IV-46 : Spectre XAS du Résinate dans l'huile de lin avant et après 21 jours de vieillissement thermique.

Aucun signal qui puisse être attribué à la présence de cuivre (I) n'est visible. Il est par contre important de remarquer que les mesures ont été effectuées sur des échantillons à 20 jours de vieillissement, et non comme pour le cas de l'acétate à 3 jours de vieillissement artificiel.

L'équivalence des échantillons avant et après vieillissement, et l'absence du pic à 8982 eV, qui apparaissait dans le cas de l'acétate, peuvent avoir différentes explications :

- Le fait d'avoir deux spectres équivalents, avant et après vieillissement, peut être dû au fait que les échantillons sont hétérogènes et nous avons effectué les analyses dans deux zones ayant des caractéristiques similaires
- L'absence du pic à 3892 eV, peut être due au fait que l'acétate se comporte de façon différente par rapport au résinate (même si tous les autres analyses laissent supposer que les deux types de pigments, une fois dans l'huile ont une évolution comparable (IV.7.1.1))
- La formation du pic à 8982 eV, observée pour l'acétate vieilli 3 jours peut être une étape « temporaire » dans l'évolution du pigment, qui pour des temps de vieillissement plus long va disparaître. Si cette bande est en effet caractéristique du Cu(I), sa disparition peut indiquer une ré-oxydation dans le temps. Cela expliquerait pourquoi plusieurs auteurs [Cartechini, 2008], [Altavilla, 2006] n'arrivent pas à mettre en évidence la présence de Cu (I).

IV.8 Evolution du rapport monomère-dimère au cours du temps

Si on regarde l'évolution du rapport de concentration des monomères/dimères au cours du temps, on remarque, pour tous les échantillons analysés une augmentation du monomère pendant la phase de séchage (Figure IV-47). L'action mécanique liée à l'étalement sur le support ainsi que le séchage sur une période importante sont principalement responsables de la formation des monomères [Zarkout, 2013].

Pendant le vieillissement, le rapport reste stable ou tend à diminuer légèrement, notamment pour l'acétate de cuivre dans l'huile de lin.

En tous cas, le monomère devient largement majoritaire pendant le séchage et le reste tout au long du vieillissement.

Il est en outre important de remarquer que les monomères se forment plus dans l'huile de lin non pré-traitée (crue), que dans l'huile de lin cuite. On peut rappeler que cette dernière montre un brunissement moins marqué que l'huile de lin crue, mais la concentration de monomères ne peut pas être corrélée au changement chromatique. Le brunissement plus faible de l'huile de lin cuite est probablement lié plutôt à une concentration plus faible de doubles liaisons dans ce composé.

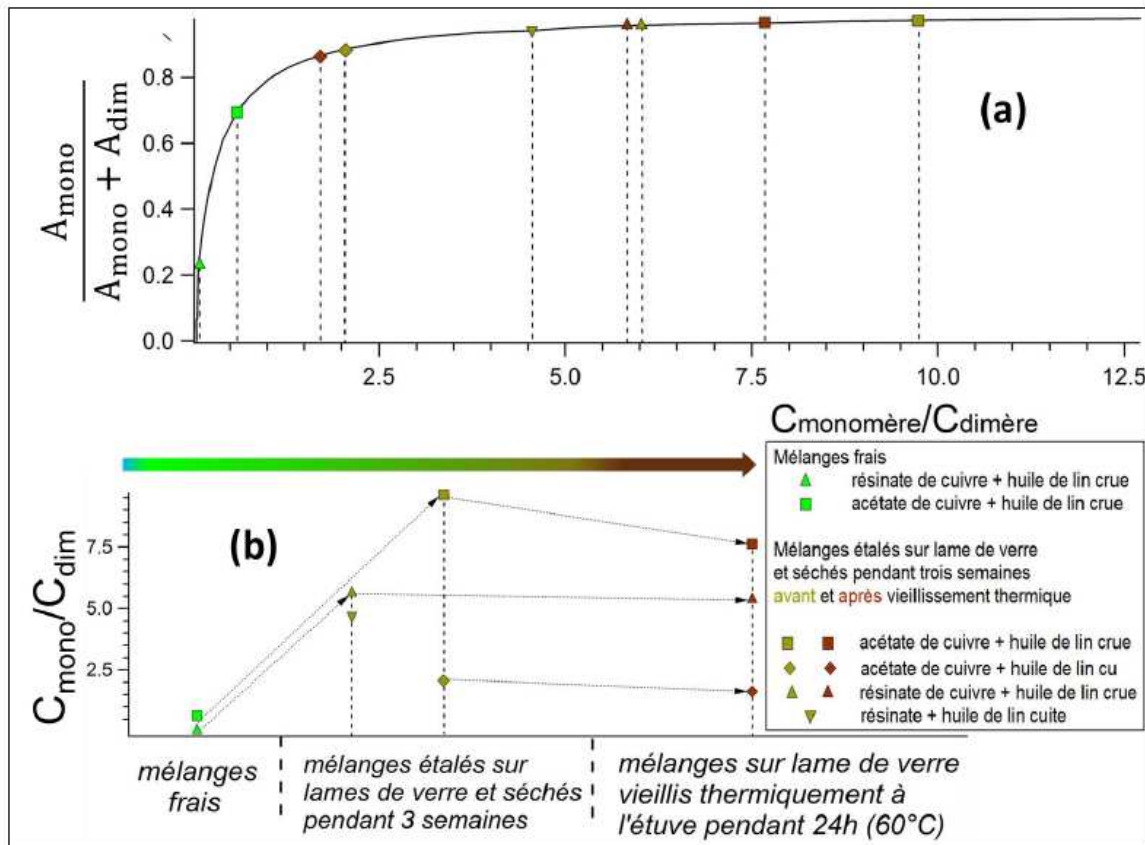


Figure IV-47: Evolution du rapport monomère/dimère en fonction de l'amplitude des signaux RPE (a) et en fonction du temps (b) [Zarkout, 2013].

Le tableau IV-5 permet de compléter les informations concernant le rapport monomère/dimère.

Les paramètres g_{\parallel} et g_{\perp} de ne sont pas significatives et celles de A_{\parallel} , A_{\perp} et D sont attribuables à quelques erreurs expérimentales. Seule une légère variation de A_{\perp} et g_{\perp} dans le cas des mélanges de résinate est à noter, car elle implique une légère modification de la structure des monomères. D est constant après étalement, séchage et vieillissement. Cela montre qu'aucune modification des complexes dimères n'a eu lieu, du moins au niveau des carboxylates pontants.

IV.9 Le changement de la couleur : conclusions et perspectives

Le brunissement se manifeste de différentes manières avec différentes couleurs et sous des aspects différents (grains verts dans un liant altéré, grains sombres dans un liant peu jauni ou assombrissement complet de la matrice). Dans tous les cas, il semble que la présence simultanée de cuivre et de doubles liaisons soit nécessaire.

Une oxydation de la matrice organique est clairement visible en présence de pigments à base de cuivre. Elle est catalysée par la présence de ces derniers. Après deux semaines de séchage, l'huile sans pigment est similaire à l'huile fraîche. L'huile de lin mélangée à de l'acétate montre en infrarouge la disparition de la bande à 3007 cm^{-1} , due au $=\text{C-H}$ stretching *cis*, et l'augmentation de la bande à 976 cm^{-1} due aux $=\text{C-H}$ *trans*, de même que celle de la bande des OH vers 3400 cm^{-1} . Ces signaux sont caractéristiques de la polymérisation et de l'oxydation du film (formation des peroxydes, précurseurs des produits jaunis tels que aldéhydes et cétones).

En outre la formation d'acide azélaïque, produit typique d'oxydation des huiles est clairement plus marquée en présence de pigments, au moins après vieillissement thermique.

Mais l'oxydation des huiles et leur jaunissement, n'est pas suffisante pour expliquer le brunissement et la réversibilité observée pour les échantillons vieillis pendant des temps courts.

Cette réversibilité semble plutôt liée à des modifications de l'environnement du cuivre, éventuellement via des réactions d'oxydoréduction.

Au cours du séchage et du vieillissement, une modification de l'environnement du cuivre est visible, comme l'a clairement montré l'exemple de l'acétate.

Quand le pigment est mélangé à de l'huile, une modification de son environnement bimétallique, avec formation d'une structure monomérique est observable.

Cela semble en accord avec les hypothèses préliminaires suggérées par Michelle Gunn [Gunn, 2002], qui affirmait que les acides gras présents dans l'huile pouvaient extraire le cuivre présent dans le pigment avec la formation d'un complexe différent.

Il est, par contre, important de remarquer, qu'aucun brunissement n'accompagne cette phase de formation du monomère. Ce passage est donc probablement nécessaire pour l'évolution, mais n'est pas directement responsable du changement chromatique.

Pendant le vieillissement, les spectres RPE ne semblent pas montrer de changements de géométrie des complexes.

Par contre, en XAS, suite au vieillissement, l'apparition d'un pic à 8982 eV , qui pourrait être attribué à l'apparition du Cu(I) [Sarode, 1983], [Solomon, 2004], [Kau, 1987], [Giorgetti, 2009] est visible.

L'attribution de cette bande n'est pas certaine absolument. En effet, il faut considérer que, à la différence de la RPE qui permet de séparer les signaux des différentes espèces présentes, les spectres XAS représentent la moyenne de tous les composés irradiés.

Si le pigment dans l'huile après le vieillissement, contient une faible quantité de cuivre réduit, dans une matrice contenant encore beaucoup de Cu(II), le signal du Cu(I) ne pourra pas être très net.

L'évolution du pigment avec le temps est très complexe. Si la formation du monomère au cours du mélange avec l'huile et du séchage peut être affirmée avec certitude, des doutes existent sur l'évolution du pigment menant au brunissement.

Une hypothèse de l'évolution du pigment au cours du temps peut être représentée dans le schéma de la figure ci-dessous (Figure IV-48) :

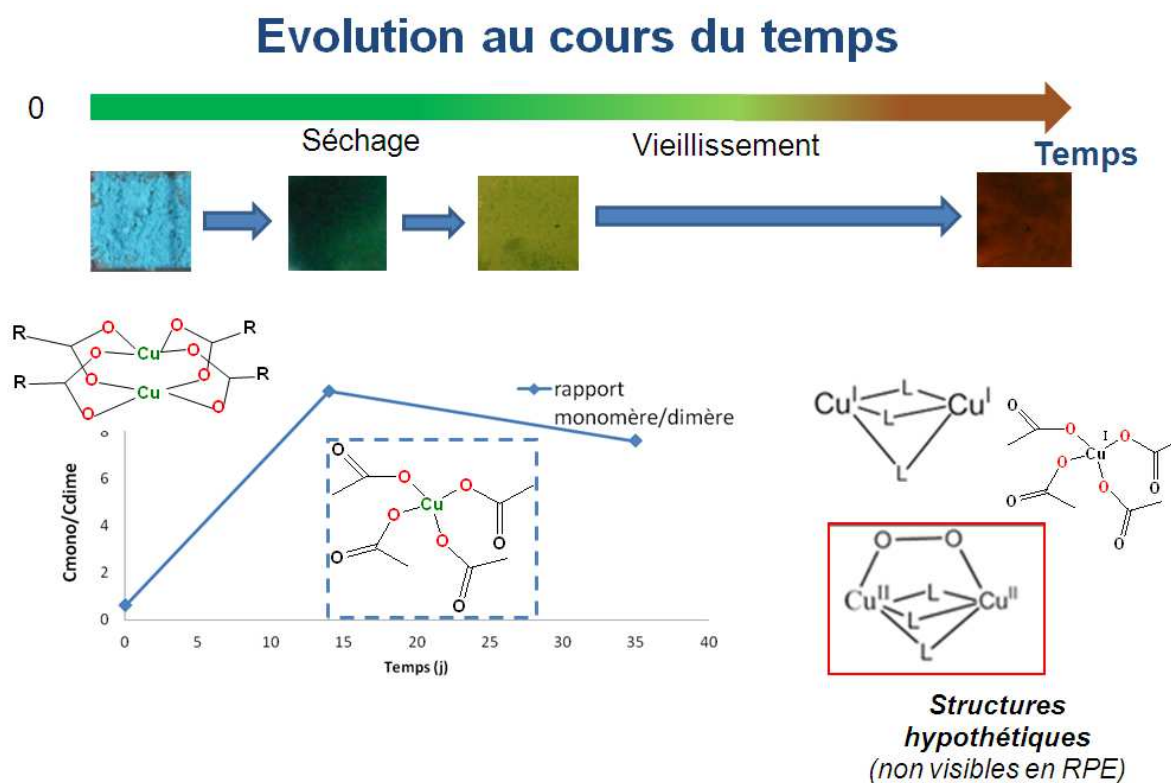


Figure IV-48 : hypothèse sur les espèces formées au cours du vieillissement

Si le système initialement bimétallique est mélangé à l'huile un monomère Cu (II) est formé. La structure de ce monomère est « hypothétique », non parce que sa présence n'est pas certaine, mais parce que nous ne connaissons pas le nombre exact de liants qui peuvent être coordonnés au cuivre. Pour obtenir ces informations il serait nécessaire de poursuivre

l'investigation des complexes par d'autres techniques, telles que la double résonance électronique nucléaire et la RPE impulsionnelle.

Pendant la phase de d'application du mélange sur le support (étalement) et séchage, on observe non seulement la formation du monomère, mais aussi une réorganisation de l'orientation des complexes, qui serait responsable des variations dans les spectres d'absorbance, liée à la polarisation des transitions. Les bandes dues aux transitions d-d, qui absorbent la lumière en polarisée xy [Ross, 1989], peuvent se trouver affaiblies dans la nouvelle disposition, et donc diminuer en intensité.

Cette hypothèse mériterait d'être approfondie par des études en lumière polarisée.

Pendant le vieillissement, la formation de plusieurs nouvelles espèces, qui continuent à coexister avec les dimères et monomères de Cu(II), peut être suggérée à partir des données disponibles. En particulier peuvent se former:

- 1) des monomères de Cu (I)
- 2) des dimères de Cu (I), qui se forment par décarboxylation (même si en général la décarboxylation en présence de Cuivre est observée dans des conditions plus drastiques [Goosen, 2008]).
- 3) des systèmes à valence mixte Cu(I)-Cu (II).

La réduction éventuelle du cuivre, à la base de ces hypothèses, peut être expliquée par son implication dans des réactions d'initiation radicalaire [Van der Berg, 2002], de terminaison [Kochi, 1967] et pendant la transformation *cis-trans* des doubles liaisons [Boyatzis 2001] (Voir II.3.2.1) de la matière organique.

En outre, le cuivre peut être impliqué dans des réactions redox comportant l'oxydation des doubles liaisons de l'huile [Lenz, 1990], ou encore, il peut être réduit pendant la décarboxylation d'un des carboxylates.

En effet, si on décrit schématiquement le pont carboxylate responsable de l'absorbance due au transfert de charge métal-ligand (LMCT) comme $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-Cu}^{\text{II}}$, on peut imaginer que à l'état excité, un tel pont passe à $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-L}^+\text{-Cu}^{\text{II}}$, dans lequel un des Cu est à l'état (I).

Une excitation thermique pourrait mener à la perte d'un pont carboxylate avec la formation des paires $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-(L)}_3\text{-Cu}^{\text{I}}$ et $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-(L)}_3\text{-Cu}^{\text{II}}$ (systèmes à valence mixte), présentant trois ponts carboxylates au lieu de quatre [Tuckzek, 2001](Figure IV-49). On peut également imaginer la décarboxylation du monomère avec la formation de Cu(I).

La présence de systèmes à valence mixte [Kroneck, 1988], [Long, 1983], des carboxylates [Sigwart, 1968], [Yang, 2012] a été déjà mise en évidence.

Ce dernier affirme en outre que ces composés se forment par photoréduction. J. Yang a effectué sur ces complexes des mesures en XAS. Malheureusement, les résultats ne sont pas comparables aux nôtres car obtenus au seuil L au lieu du seuil K du Cu.

La présence de ces espèces contenant de Cu (I) reste une hypothèse car elles sont difficiles, voire impossibles à mettre en évidence avec les techniques utilisées.

Le dimère (Cu(I)-Cu(I)) et les monomères de Cu(I) ne donnent aucun signal en RPE par absence d'électron non apparié.

La présence éventuelle des complexes à valence mixte et l'attribution des signaux correspondant dans des spectres RPE, ne sont pas certains. De tels complexes pourraient donner des signaux du dimère ou de monomère, selon la force de la barrière d'énergie entre les deux Cu. A l'heure actuelle, nous ne sommes pas capables de distinguer leur présence sur les spectres enregistrés. De toute façon, une telle espèce, se trouve probablement en faible concentration.

En outre une éventuelle présence semble liée à la présence d'une coloration violette, plutôt que d'un brunissement [Toledo, 1997].

Une autre hypothèse pour expliquer le brunissement peut être formulée de la façon suivante: le brunissement pourrait être dû à un transfert de charge ligand (O_2^{2-}) \rightarrow Cu (II) induisant un décalage de la transition LMTC de 419 (23000 cm^{-1}) à 510 nm (19600 cm^{-1}).

Une telle transition existe entre 17000 (588 nm) et 21000 cm^{-1} (480 nm) dans l'oxyhémocyanine [Solomon, 1994], qui est la métalloprotéine de transport de l'oxygène dans le sang des mollusques et des arthropodes. L'hémocyanine contient des paires Cu^I-Cu^I , qui réagissent avec O_2 pour donner des paires $Cu^{II}-(O_2)_2-Cu^{II}$. La bande d'absorption observée est donc due à une LMCT entre le pont peroxyde et un Cu^{II} de la paire [Solomon, 1994].

Si l'oxygène de l'air diffuse dans la couche picturale, il peut se complexer avec les espèces $Cu^I-(L)_3-Cu^I$ en formant des ponts peroxydes et en re-oxydant le Cu(I) à Cu(II) pour donner $Cu^{II}-(L_3)(O_2)_2-Cu^{II}$ (Figure IV-49).

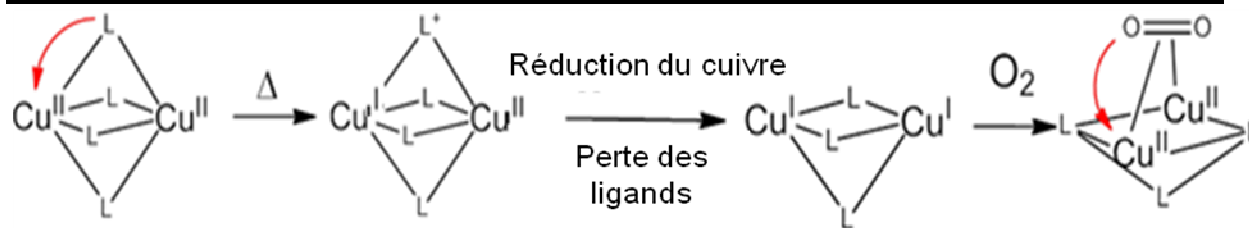


Figure IV-49 : Réactions de complexation du dioxygène [Zarkout, 2013]

Une telle réaction expliquerait pourquoi plusieurs auteurs affirment ne pas voir de façon évidente la présence de Cu (I) sur les échantillons de peinture [Cartechini, 2008], [Altavilla, 2006] ainsi que l'absence de signaux de Cu(I) dans nos échantillons fortement dégradés.

Malheureusement même la présence de cette espèce reste au niveau de l'hypothèse. En effet de tels complexes ne donnent pas de spectres RPE à température ambiante à cause de leur très fort couplage antiferromagnétique ($>1000\text{ cm}^{-1}$) [Zarkout, 2013]. Cela explique aussi pourquoi la valeur D des dimères $\text{Cu}^{\text{II}}-(\text{L}_4)-\text{Cu}^{\text{II}}$ reste inchangée.

Il est aussi possible que le dioxygène ne complexe qu'un seul cuivre en formant des superoxydes.

Le retour de la coloration observée dans certains cas s'expliquerait alors comme la substitution de l'oxygène par un ligand carboxylate issu des acides gras de l'huile. Dans le cas d'un vieillissement avancé la réticulation et l'oxydation de l'huile ne rendent plus possible un tel échange. Cela expliquerait pourquoi le brunissement est réversible seulement pour des vieillissements artificiels courts.

Chapitre V: Etude des coupes stratigraphiques et analyse des échantillons vieillis naturellement

Il est important de corréler les résultats obtenus sur les échantillons vieillis de façon accélérée avec les résultats obtenus sur des échantillons réels, issus d'œuvres anciennes.

L'approche classique qui consiste en l'analyse de coupes stratigraphiques, provenant de tableaux, ne pouvait donc pas être négligée. Le choix des échantillons faisant partie de la matériauthèque du C2RMF a été effectué grâce à une étude préliminaire des anciens rapports d'analyse du laboratoire, allant depuis les années 1970 jusqu'à nos jours. Ces rapports sont consignés à la Documentation du Centre, dépendant du département Archives et Nouvelles Technologies de l'Information, sous format papier (bien souvent, pour les analyses, sur le site du Carrousel) ou bien numérisés et consultables depuis la base Eros du Centre.

L'étude des rapports a fait l'objet du travail semestriel de Camille Bourdiel [Bourdiel, 2012], étudiante en histoire de l'art à l'école du Louvre.

Tous les rapports se référant à des peintures sur bois ou sur toile datant du XV^{ème} et XVII^{ème} siècle, avec pour condition la présence supposée lors des analyses scientifiques de pigments organométalliques à base de cuivre, ont été repris et relus dans un double but.

D'abord pour définir dans quels cas les analyses effectuées méritaient d'être revues ou approfondies, et permettant de constituer un « corpus » d'échantillons « réels » de référence. Puis pour trouver d'éventuelles corrélations entre le brunissement observé et des facteurs temporels ou « environnementaux », comme l'aire géographique ou la période de production des œuvres, la technique de l'artiste ou la présence d'autres éléments chimiques (par exemple d'autres pigments potentiellement incompatibles). Les résultats de cette étude seront présentés dans le paragraphe V.2

Les caractéristiques des œuvres choisies ont été reportées dans un tableau récapitulatif indiquant l'époque, la provenance géographique, le type d'analyses effectuées, la présence ou non d'altérations et l'éventuelle proximité d'autres éléments (Pb, Sn, etc...) [Bourdiel, 2012].

Plus de trois cents dossiers choisis par mots clés ont été analysés, pour ne conserver au final que soixante-deux œuvres (84 coupes).

Ensuite 37 coupes ont été choisies pour une première observation au microscope optique et parmi celles-ci, 13 ont ensuite été analysées au microscope électronique à balayage (MEB). On a retenu seulement les coupes qui au microscope optique avaient montré des exemples particulièrement intéressantes du point de vue de l'altération.

Ce travail analytique a constitué l'objet du stage de Rémi Dos Santos, étudiant en M1 chimie à l'université de Cergy Pontoise [Dos Santos, 2012]. Les résultats seront présentés dans le paragraphe V.3.

Afin de compléter le travail sur les échantillons provenant des tableaux et de les relier aux tests de vieillissement artificiel, six échantillons, vieilliss de façon naturelle pendant 15 ans, ont aussi été analysés. Ces échantillons dont les composés sont partiellement connus, mais non leur proportion relative, ont été appliqués sur une toile préparée de façon traditionnelle. Ils ont été réalisés à la fin des années quatre-vingt-dix par une restauratrice de « l'Opificio delle Pietre Dure » de Florence : Francesca Bettini, et nous ont été fournis grâce à la médiation de Muriel Vervat, restauratrice à Florence. Ces échantillons de par leur âge, leur composition et les informations préalables dont nous disposons, représentent parfaitement la jonction entre nos modèles et les coupes stratigraphiques issues des œuvres anciennes. Les résultats des analyses de ces échantillons constituent donc la suite logique de l'étude présentée dans le quatrième chapitre et seront exposés dans le paragraphe suivant (V.1).

V.1 Analyse des modèles de peinture sur toile

Il faut préciser que l'affirmation que les modèles de peinture sur toile (pour leur description voir partie expérimentale A.2.3) ont été vieilliss de façon naturelle pendant 15 ans n'est pas complètement correcte: en effet chacun de six modèles a subi, sur une moitié de sa surface un vieillissement accéléré par exposition à une lampe de Wood pendant 295 h et 35 minutes (échantillons nommés « exposés »).

V.1.1 Colorimétrie et GC-MS

Les mesures de colorimétrie (Figure V-1 et Tableau V-1) effectuées sur les deux parties exposée et couverte montrent que les deux zones ont pratiquement la même teinte ; les angles ne diffèrent en aucun cas de plus de 10 degrés. En effet, le vieillissement artificiel a eu un impact limité par rapport au vieillissement naturel (durée 15 ans), et les deux zones sont donc homogènes.

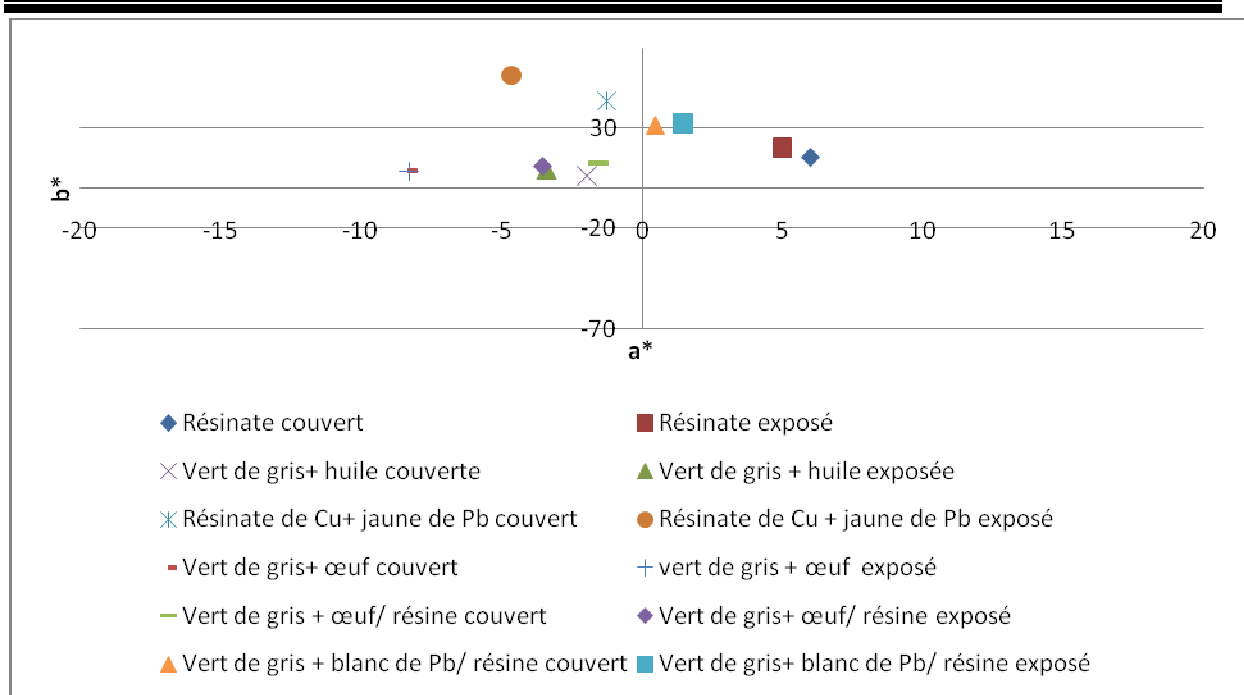


Figure V-1: Cordonnées colorimétriques a^* b^* pour les modèles de peinture sur toile

Echantillon		L^*	a^*	b^*	Angle (degré)
« Vert de gris » + huile de lin	exp	54	-3	9	110
	couv	44	-2	6	109
Résinate de cuivre	exp	19	5	20	76
	couv	19	6	16	69
« vert-de-gris » + jaune d'œuf	exp	71	-8	9	134
	couv	79	-8	8	135
1 « vert-de-gris » + jaune d'œuf + huile de lin 2 résinate de cuivre	exp	42	-4	11	107
	couv	46	-2	12	97
1 « vert-de-gris » + blanc de plomb ((PbCO ₃) ₂ · ;Pb(OH) ₂) + huile de lin 2 Résinate de cuivre	exp	37	1	32	87
	couv	42	0	32	89
1 jaune de Plomb (Pb ₂ SnO ₂) + huile 2 Résinate de cuivre	exp	71	-5	57	95
	couv	57	-1	44	92

Tableau V-1 : Coordonnées colorimétriques et angle de teinte pour les échantillons sur toile

Plusieurs conclusions peuvent être formulées des données colorimétriques:

- Le « vert-de-gris » dans l'huile (angle 109–110) et le « vert de gris » dans un liant œuf + huile, recouvert de résine (angle 97–107) présentent presque la même couleur.
- Les échantillons contenant des pigments au plomb sont légèrement plus dégradés (c'est-à-dire plus brunis, angle de teinte plus petit et valeurs de a^* légèrement plus grandes) par rapport au « vert-de-gris » dans l'huile, mais l'influence d'autres pigments reste limitée.

- Le « vert-de-gris » dans le jaune d'œuf, le seul échantillon pour le quel le liant n'est pas de l'huile siccative ou de la résine, a conservé une tonalité bleu clair ($-10 < a^* < -7,5$; $7 < b^* < 11$; angle 134–135). Cela semble confirmer les observations obtenues sur modèles vieillis au laboratoire, selon lesquelles le brunissement est lié à la présence d'acides gras et en particulier de doubles liaisons.
- L'échantillon le plus bruni est le résinate de cuivre ($2 < a^* < 8$; $14 < b^* < 23$, angle 69–76).

Dans un premier temps, cela semblait en contradiction avec nos observations sur les échantillons vieillis au laboratoire. En effet nous n'avons jamais observé un brunissement du résinate, mais seulement une variation de vert, s'il n'était pas mélangé à l'huile.

Par contre, l'analyse chromatographique d'un micro-prélèvement de résinate de cuivre²⁹ a permis de surmonter cette apparente contradiction. En effet, le chromatogramme du résinate de cuivre ne montre pas les pics des acides terpéniques caractéristiques des résines, comme l'acide abiétique, mais la présence des acides gras typiques de l'huile.

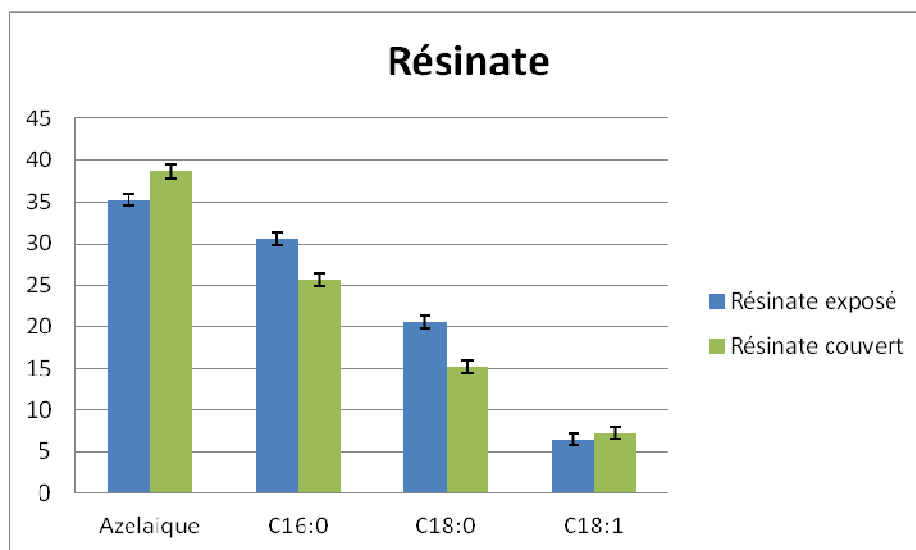


Figure V-2: Profil des acides gras analysés en GC-MS pour le résinate de cuivre, vieilli 295 heures à la lampe de Wood et protégé.

Cela montre que le résinate est en fait lié à l'huile et que probablement la dérivation ne permet pas d'extraire les acides terpéniques présents.

²⁹ Une quantification des composants a été effectuée par comparaison des aires relatives par rapport au total. Chaque échantillon, pesé sur microbalance, a été dérivé par transméthylation avec du MethPrep II, et injecté deux fois. Seul le vert-de-gris mélangé au jaune d'œuf n'a pas été analysé car en présence de liant protéinique le brunissement n'est pas observé.

Cette information intéressante confirme que le brunissement est associé à la présence d'acides gras.

En outre il est intéressant de remarquer que, à nouveau, les deux parties, exposée et couverte, présentent des profils pratiquement identiques.

De plus dans cet échantillon la formation d'acide azélaïque, produit typique de l'oxydation des huiles, est bien visible.

En général tous les échantillons contenant de l'huile présentent des profils analogues caractérisés par la disparition des polyinsaturations et l'apparition des acides dicarboxyliques. Le résinate est le plus dégradé (faible quantité d'acide octadécénoïque C18:1 et abondante formation d'acide azélaïque).

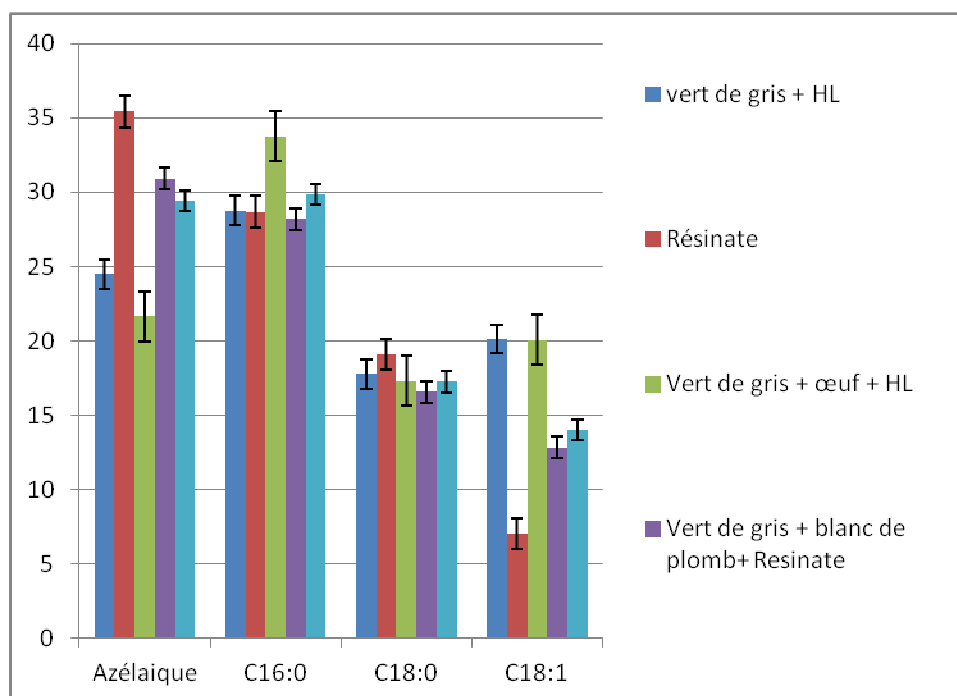


Figure V-3 : Comparaison entre les profils d'acides gras des différents échantillons. Les données se réfèrent aux parties préalablement vieilles à la lampe de Wood.

V.1.2 Spectroscopi infrarouge à transformée de Fourier

V.1.2.1 « Vert-de-gris » dans l'huile de lin

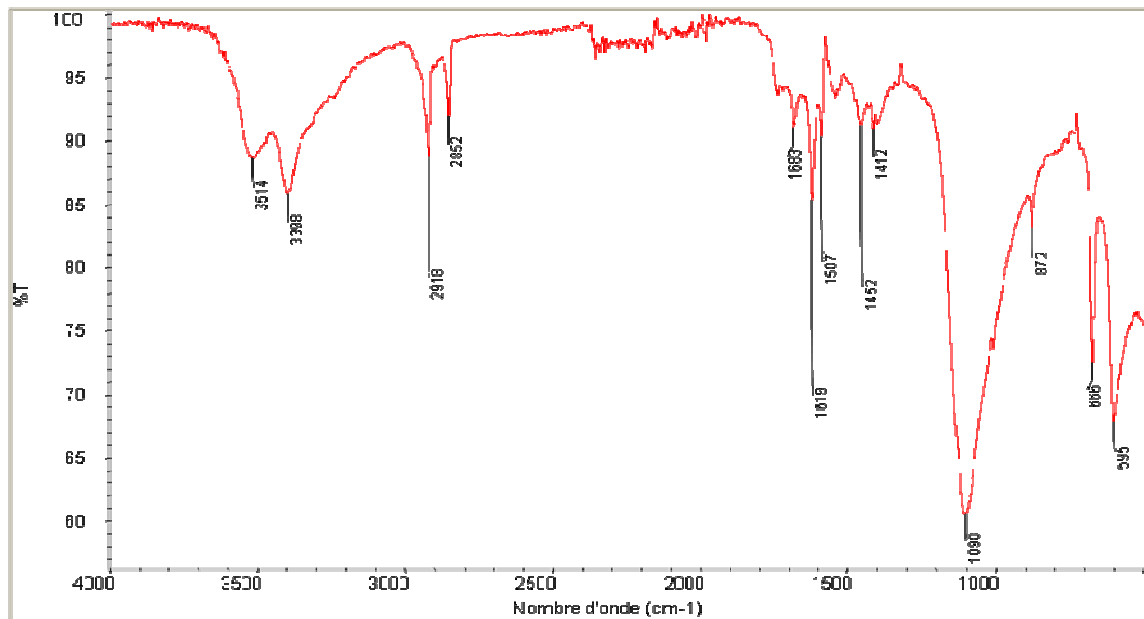


Figure V-4 : Spectre IR du vert-de-gris + huile de lin vieilli 10 jours à la lampe de Wood

Sur le spectre du vert de gris dans l'huile, sont visibles les bandes attribuées aux liaisons de CH des chaînes carbonées à 2918 et 2952 cm^{-1} , dues à l'huile, et plusieurs bandes dues à la couche de préparation de sulfate de calcium bihydraté (gypse) : 3514, 3398, 1683, 1619, 1098, 666 et 595 cm^{-1} .

La bande à 1587 cm^{-1} , temoigne de la complexation du cuivre avec les acides gras de l'huile, est à peine visible.

V.1.22 .Résinate de cuivre

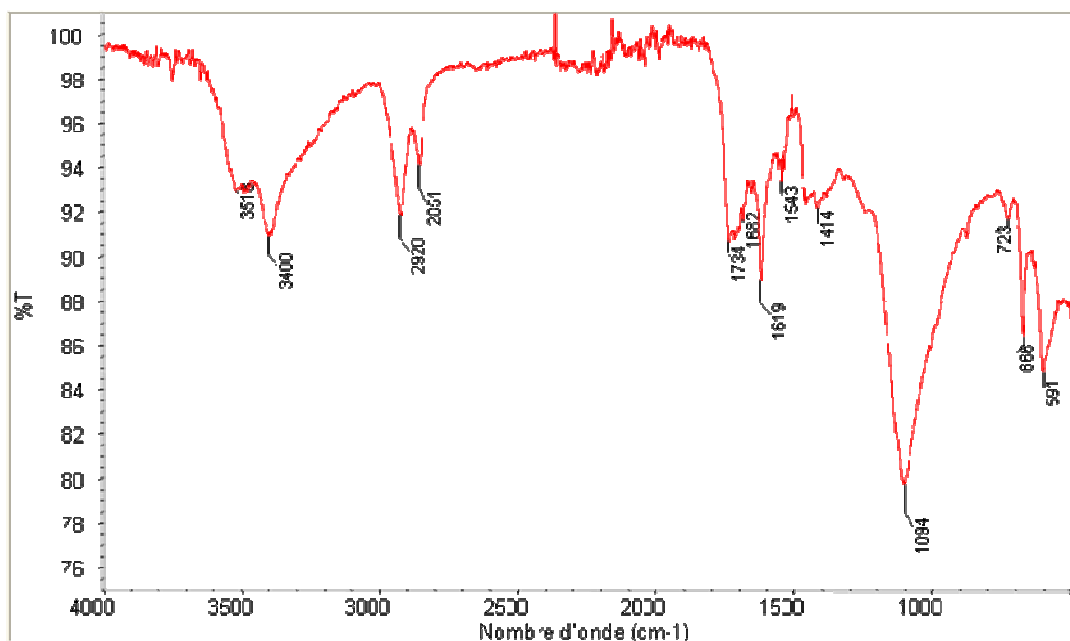


Figure V-5: Spectre IR du Résinate vieilli 10 jours à la lampe de Wood

Comme pour le vert-de-gris dans l'huile, on observe la contribution de la préparation (bandes à 3518, 3400, 1682, 1619, 1094, 666, 591 cm^{-1}) et les bandes dues à la présence d'huile (2920, 2851 et 1732 cm^{-1}). Ceci confirme les résultats de la GC-MS.

Par contre la bande due à la complexation du cuivre avec l'acide abiétique, attendu à 1600 cm^{-1} , n'est presque pas visible et il est difficile de conclure si elle est masquée par la forte intensité de la bande à 1619 cm^{-1} du gypse, ou au contraire si elle est vraiment absente parce que la complexation n'aurait pas eu lieu.

V.1.2.3 « Vert-de-Gris » +Blanc de Pb couvert de Résinate de cuivre

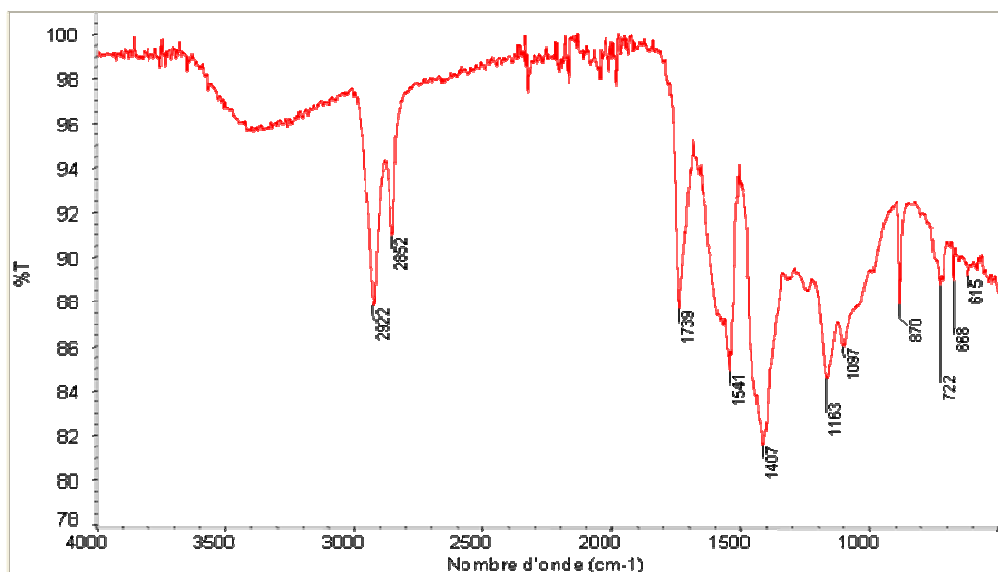


Figure V-6 : Spectre IR du blanc de plomb et vert-de-gris + huile, recouvert de résinate vieilli 10 jours à la lampe de Wood

Ce spectre ne montre pas la présence attendue de blanc de plomb, qui devrait présenter un pic à 690 cm^{-1} , mais semble montrer plutôt la présence du carbonate de calcium (pics à 1407 et 870 cm^{-1}).

Les analyses mettent en évidence des composés non mentionnés dans les indications de préparation.

V.1.3 Conclusion

Les analyses sur les échantillons vieilliss de façon naturelle pendant 15 ans confirment les résultats obtenus sur les modèles de laboratoire: le brunissement semble lié à la présence d'huile siccative, donc d'acides gras polyinsaturés. La présence de pigments à base de plomb ne semble pas avoir un effet déterminant sur la variation chromatique.

V.2 Résultats de l'étude des rapports d'analyse

V.2.1 Altérations et provenance géographique

Il faut d'abord préciser que les corpus des différentes écoles ne sont pas homogènes du point de vue des œuvres étudiées: par exemple 37 œuvres des Ecoles italiennes ont été analysées contre seulement deux des Ecoles flamandes, où la technique irréprochable n'a engendré que peu de lacunes, ne favorisant pas ainsi la prise de prélèvements. Ces chiffres

inégaux sont liés d'une part à la constitution du corpus des collections françaises, plus riche en tableaux italiens ou français, que pour les écoles du nord ou espagnoles, mais également au choix historique des recherches du laboratoire, parfois concentrées sur une période ou un artiste précis. Les résultats de la corrélation entre brunissement et provenance géographique sont reportés dans le Tableau V-2 et représentés sur la Figure V-7.

Ecoles	Œuvres analysées	Œuvres altérées	Œuvres non altérées	Incertitudes
Françaises	13	6	6	1
Italiennes	37	11	19	7
Germaniques	12	2	7	1
Flamandes	2	1	1	-
Portugaises	1	1	-	-

Tableau V-2 : Corrélation entre zone géographique et brunissement

Les deux œuvres flamandes présentent tous les deux des altérations localisées, ainsi que le tableau portugais.

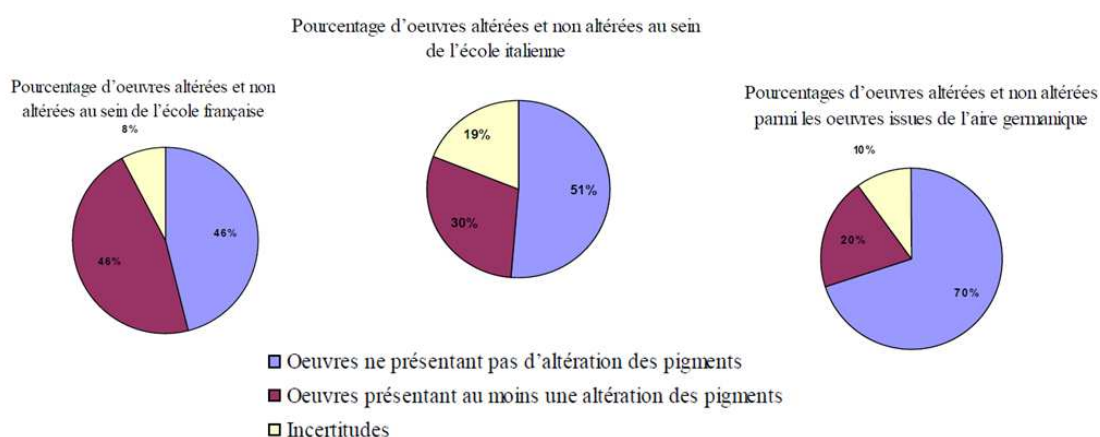


Figure V-7 : Corrélation entre provenance des œuvres et brunissement [Bourdiel, 2012]

Malgré la difficile comparaison des résultats, il semble que les peintres germaniques aient trouvé un moyen de prévenir le brunissement parce que la majorité de leurs œuvres ne présentent pas d'altération.

Les différentes caractéristiques techniques des écoles ont donc été étudiées à l'aide de la littérature. En France le *vert-de-gris* est souvent appliqué au-dessus d'une couche d'impression au blanc de plomb.

En Italie pour la couche d'impression, du *gesso* (sulfate de calcium à la colle) est traditionnellement utilisé et parfois associé à une couche de blanc de plomb. Comme en France, le vert au cuivre est fréquemment additionné de jaune de plomb et d'étain ou/et de

blanc de plomb, mais dans certains cas également de terres ou d'ocre. Par contre, en ce qui concerne l'école germanique la couche d'impression contient plutôt du carbonate de calcium. Il semble donc intéressant d'étudier s'il existe une corrélation entre la présence de plomb (ou d'étain) et le développement du brunissement. En effet déjà Cennini [Cennini, traduit, 1954] parlait des problèmes d'incompatibilité des pigments à base de plomb avec le *vert-de-gris*.

V.2.2 Recherche d'un pigment ou élément chimique à l'origine des altérations

V.2.2.1 Plomb

Pour chaque œuvre ont été analysés plusieurs points, pour un totale de 145. Sur les 145 zones analysées, 76 comportaient du blanc de plomb ou du minium (Pb_3O_4) dans une couche semblable ou adjacente à celle contenant le *vert-de-gris*. Sur ces 76 points où cohabitaient vert au cuivre organométallique et plomb, seules 29 présentent conjointement une altération du pigment. Il est donc difficile de corréler la présence de plomb et les altérations, de façon certaine.

Si on considère le jaune de plomb et d'étain, 4 peintures sur 7 de l'école française présentes des altérations à proximité du pigment (dans la même couche ou dans une couche à côté), alors que pour les écoles italienne ou germanique, la corrélation semble encore moins évidente : dans le premier cas 4 œuvres sur 16 sont altérées, dans le deuxième 2 sur 11.

V.2.2.2 Le vermillon(HgS)

L'incompatibilité connue du vermillon avec les verts au cuivre organométalliques est citée par M. Van Eikema-Hommes [Van Eikema Hommes M.H.; 2002]. Le rapport entre la présence de ce pigment et le brunissement a donc été étudié. A nouveau, il est difficile de considérer que les résultats sont très représentatifs car très peu de tableaux étudiés contiennent du vermillon en présence de vert au cuivre.

Sur 6 tableaux de l'école française contenant les deux pigments, seulement deux ne sont pas altérés, alors que les deux tableaux de l'école italienne et les deux de l'école flamande présentent des zones brunies. La présence simultanée des deux pigments semble donc favoriser l'altération, mais le nombre d'échantillons est trop limité pour pouvoir tirer des conclusions. En outre il faut remarquer que les deux points montrant une altération dans les

œuvres flamandes, proviennent des tableaux dont les autres points d'analyses comportent également du *vert-de-gris* ayant bruni, sans présence de vermillon.

V.2.2.3 Le fer

Les œuvres relevant de l'école française ainsi que celles provenant de l'aire germanique ne permettent pas de conclure à un lien entre la présence de fer dans les couches picturales et le brunissement des pigments verts à base de cuivre.

En Italie, la présence conjointe de fer et de pigments à base de cuivre a conduit à un brunissement dans le 55 % des cas, mais ne semble pas être l'unique responsable de l'altération des œuvres.

V.2.2.4 Le manganèse

Le manganèse est présent dans les terres de Sienne, les bruns d'oxyde de manganèse et le brun de sulfate de manganèse. Au vue du petit nombre d'occurrence par rapport au nombre de zones contenant des pigments verts à base de cuivre examinées, la présence de manganèse ne peut pas être considérée comme une condition de brunissement.

V.2.3 Altérations et datation

La présence d'altérations en fonction de la datation, toutes écoles confondues, a également été étudiée. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant (Tableau V-3) :

Période	Œuvres analysées	% des œuvres altérées sur le total
première moitié du XV ^{ème} siècle	9	67
deuxième moitié du XV ^{ème} siècle	18	22
première moitié du XVI ^{ème} siècle	24	25
Fin du XVI ^{ème} siècle	8	38
XVII ^{ème} siècle	7	29

Tableau V-3 : corrélation entre altération et datation

Comme pour l'étude basée sur les écoles, la différence entre le nombre d'œuvres disponibles pour chaque groupe rend les résultats difficilement comparables. Néanmoins dès la fin du XV^{ème} siècle, les artistes semblent avoir adopté des procédés permettant de préserver la couleur du *vert-de-gris*.

V.2.4 Facteurs « environnementaux »

Les résultats obtenus sur le tableau « Noli me tangere » peint par Agnolo Bronzino (1561, Musée du Louvre, département des peintures, INV 130) soulignent l'importance des facteurs environnementaux, tels que la lumière ou la présence de polluants. Deux prélèvements ont été effectués sur la bordure gauche de l'œuvre. L'échantillon qui a été protégé par le cadre a conservé une couleur verte, alors que l'échantillon exposé à l'air et à la lumière a bruni.

V.2.5 Conclusion

Le brunissement ne semble pas corrélé à une zone géographique particulière, ni directement corrélé à une incompatibilité avec d'autres pigments. Le vermillon semble toutefois fortement incompatible avec les verts à base de cuivre, mais le nombre d'œuvres étudiées est trop limité pour tirer des conclusions définitives.

Il serait intéressant de chercher plutôt une corrélation avec le type de liant employé, mais les informations à ce sujet sont malheureusement lacunaires. En effet l'analyse des liants par chromatographie nécessite la destruction de l'échantillon et comporte des problèmes de purification pour éliminer les interférences dues aux pigments.

Les facteurs environnementaux, comme la lumière ou l'exposition à l'air, semblent par contre très importants. Le cas du tableau de Bronzino (« *Noli me tangere* », 1561, Musée du Louvre, département des peintures, INV 130), dans lequel la zone protégée par le cadre a gardé sa couleur originale alors que la même couche exposée à l'air a bruni, est en effet caractéristique.

V.3 Résultats de l'analyse des coupes stratigraphiques

L'étude documentaire de Camille Bourdiel [Bourdiel, 2012], a sélectionné 37 coupes pour observation au microscope optique:

- 11 provenant des Ecoles françaises
- 17 provenant des Ecoles italiennes
- 8 provenant des Ecoles germaniques
- 1 provenant d'école portugaise

Ces coupes ont été choisies car les dossiers les regardants ne donnaient pas toutes les informations recherchés ou présentaient d'incertitudes; il nous semblait donc important d'approfondir leur étude.

V.3.1 Microscope optique

Les images au microscope optique ont été toutes prises au même grossissement ($\times 200$) pour pouvoir comparer l'épaisseur des couches. Les coupes ont été observées en lumière blanche et en fluorescence ; ce deuxième type d'éclairage peut permettre de mettre en évidence les vernis, normalement fluorescents. Dans le cas des vernis vieilliss ce phénomène n'est pas toujours observable parce que les doubles liaisons sont souvent oxydées, les insaturations se réduisent et la fluorescence est alors moins prononcée, voir absente.

L'analyse en microscopie optique a permis d'identifier les zones altérées au sein des couches de pigments à base de cuivre, de compléter les informations pour les quelles les anciens rapports d'analyse n'étaient pas clairs. La sélection de coupes particulièrement intéressantes pour une observation ultérieure au microscope électronique à balayage a été réalisée.

En particulier ont été observés :

- L'épaisseur des couches
- La couleur
- La taille et la forme des grains composant la couche
- Les effets de fluorescence
- La présence d'altérations et brunissements.

Après observation, 13 coupes où les altérations ou possibles altérations étaient visibles ont été choisies pour des études au microscope électronique à balayage (MEB.) (Voir partie expérimentale 3.2.4)

V.3.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Avec le microscope électronique à balayage il est possible d'obtenir des images topographiques (en électrons secondaires) ou révélant des informations sur la composition des couches (en électrons rétrodiffusés) : les zones contenant des éléments lourds apparaissent plus claires que celles contenant des éléments légers.

De plus un détecteur EDS permet de recueillir les émissions d’X après excitation électronique. Grâce au spectre d’émission il est ainsi possible d’obtenir une analyse chimique élémentaire de la zone excitée.

L’analyse chimique n’est que semi-quantitative car la très faible épaisseur des échantillons n’a pas permis de conduire le polissage à son terme. En outre, les coupes de peinture sont constituées de matériaux hétérogènes, de dureté et de propriétés physico-mécaniques très différentes.

La quantification des éléments constituant la couche est pourtant importante, notamment celle du cuivre, afin de mettre en évidence d’éventuelles différences entre zones altérées et zones non altérées.

Des cartographies élémentaires de quelques coupes ont été réalisées : une image en fausse couleur représentative de l’intensité relative d’émission d’X pour un élément chimique donné est réalisée et indique la répartition de l’élément.

V.3.3 Résultats

Seulement quelques exemples significatifs pour la compréhension du mécanisme de brunissement seront exposés. L’ensemble des données est présenté en annexe (Tableau A-6).

V.3.3.1 Coupes 3453 et 3454

L’altération des pigments organométalliques à base de cuivre peut se présenter sous des formes différentes, voire dans une même œuvre, comme le montrent les deux échantillons prélevés sur le tableau de Jean Fouquet (*Pieta ou déposition de croix*, 1420-1481 France, Nouans-les-Fontaines, église, F2585) (Figure A-6 ; Figure V-8 et Figure V-9). Elle peut être limitée seulement en surface (Figure V-8) ou peut se présenter sous forme d’une alternance de zones vertes et brunies (Figure V-9).

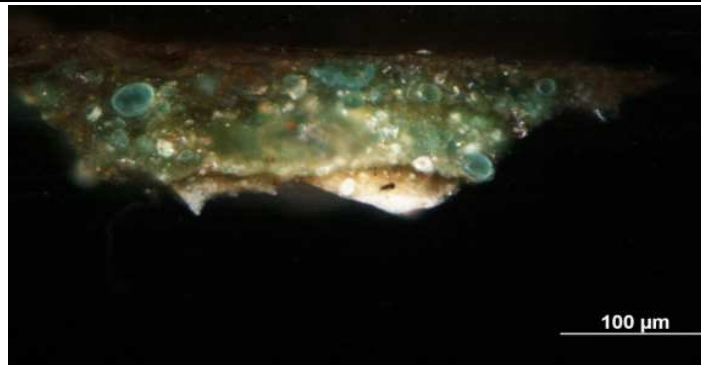


Figure V-8 : Coupe 3454, Pieta ou déposition de croix, Jean Fouquet, 1420-1481 France, Nouans-les-Fontaines, église, F2585, manteau du vieillard, niveau du bras droit. Photographie microscope optique. Lumière naturelle x200. Image globale

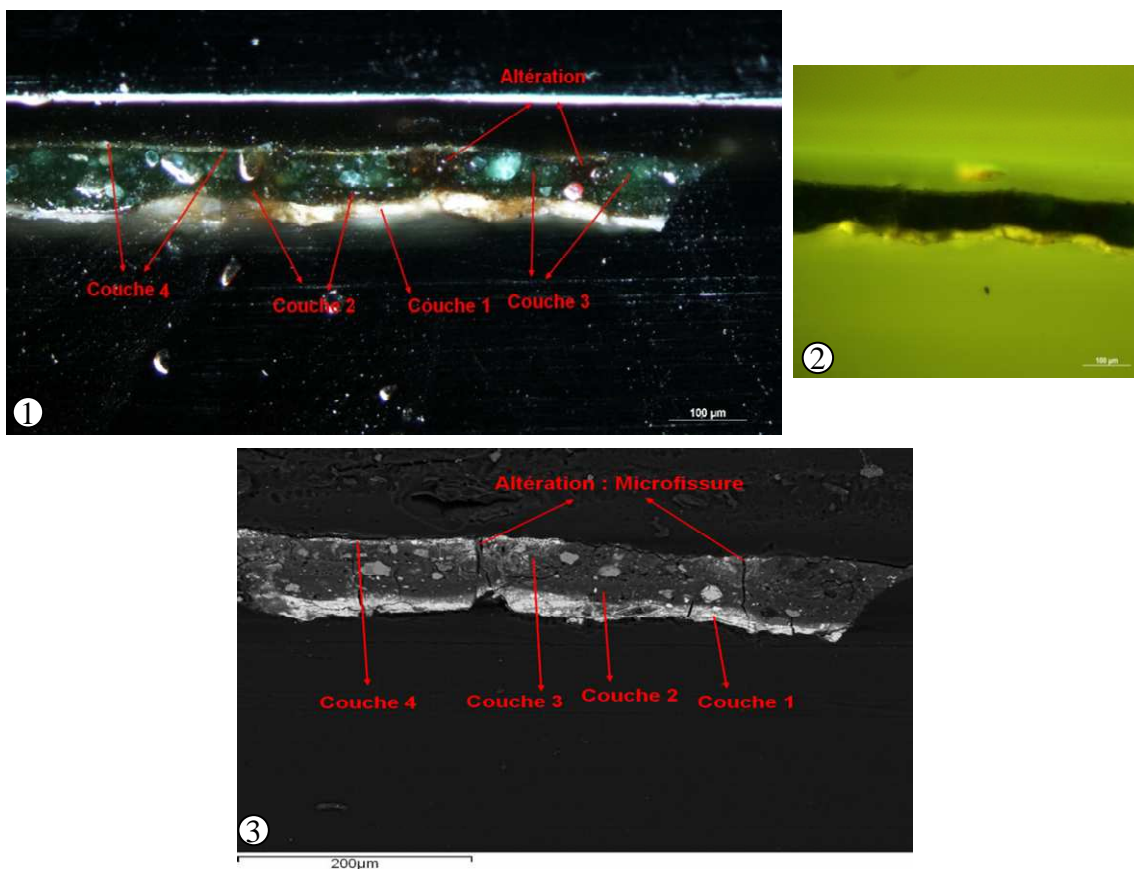


Figure V-9 : 1,2 et 3 : Coupe 3453 : Pieta ou déposition de croix, Jean Fouquet, 1420-1481, manteau du vieillard à droite. Photographie microscope optique. Lumière naturelle x200(1) et fluorescence 200x(2). Image M.E.B.Détecteur BSE. X200 (3).

En ce qui concerne la coupe 3453 (Fig V-9), l'observation au MEB permet de situer l'altération au niveau d'une fissuration sur la surface. Le brunissement semble donc plus important dans des zones de fragilité du film et cela pourrait expliquer pourquoi des brunissements différentiels sont observables sur un même tableau.

Plusieurs cartographies de détail ont été effectuées sur la coupe 3453.

La première montre à proximité de la zone supérieure d'une des fissurations, une diminution du taux de cuivre et la présence d'autres éléments, tels que le calcium (en quantité importante), le plomb et le phosphore. La fissuration ne semble pas directement liée à la présence d'autres éléments.

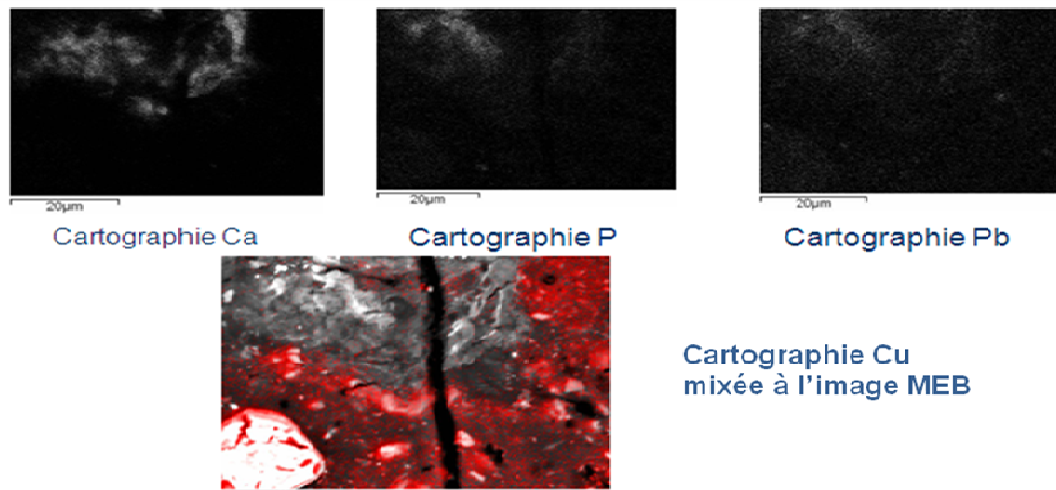


Figure V-10 : Coupe 3453 Cartographie 1 : Couche II et III + fissure, zone analysée et cartographie du Ca, P et Pb, ainsi que du Cu superposé à l'image MEB en électrons rétrodiffusés (la présence de cuivre correspond à la zone rouge) .

La cartographie III, effectuée sur la même coupe, montre à nouveau une diminution du taux du cuivre dans la zone supérieure, pour la présence d'autre éléments (notamment Ca), mais la concentration de cuivre semble constante autour de la fissure dans la zone plus interne. En général, la concentration de cuivre semble homogène à l'intérieur d'une même couche.

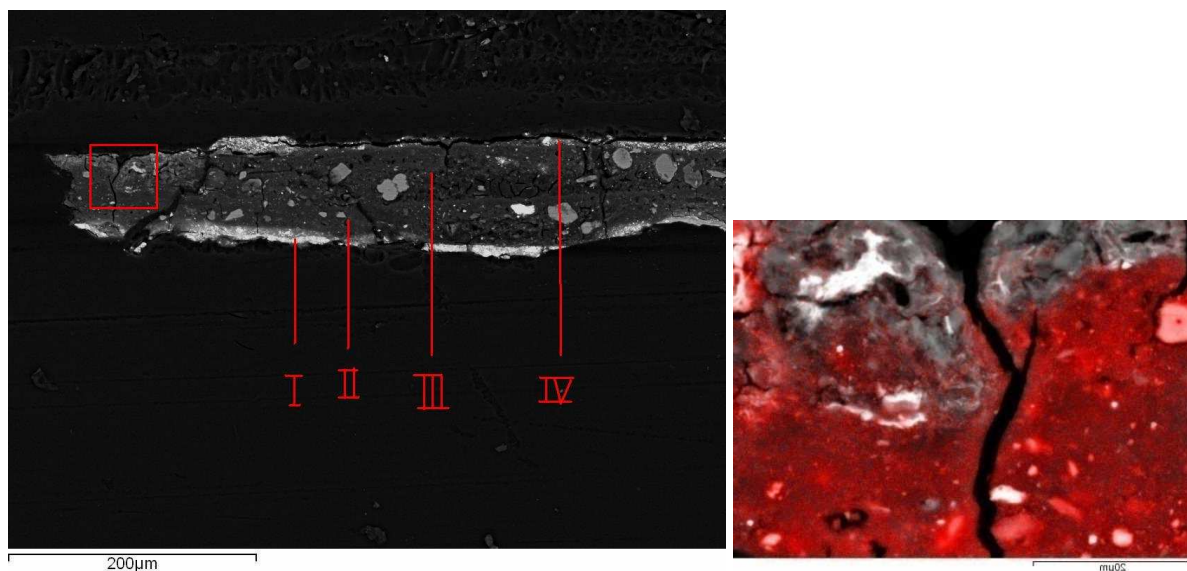


Figure V-11: Coupe 3453, Cartographie III : Couche II et III et fissure ; localisation de la zone d'analyse et cartographie du Cu superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés.

V.3.3.1.1 Coupe 3661

Cette coupe, issue de « *L'arrestation du Christ* », de Henri Met de Bles, (Figure A-7) est particulièrement intéressante par la présence d'un globule brun dans l'épaisseur de la couche picturale. Cette dernière, à l'exception du globule, a gardé une couleur verte, plus sombre dans les zones supérieures et plus claire dans les inférieures, phénomène probablement dû à des concentrations différentes en pigment.

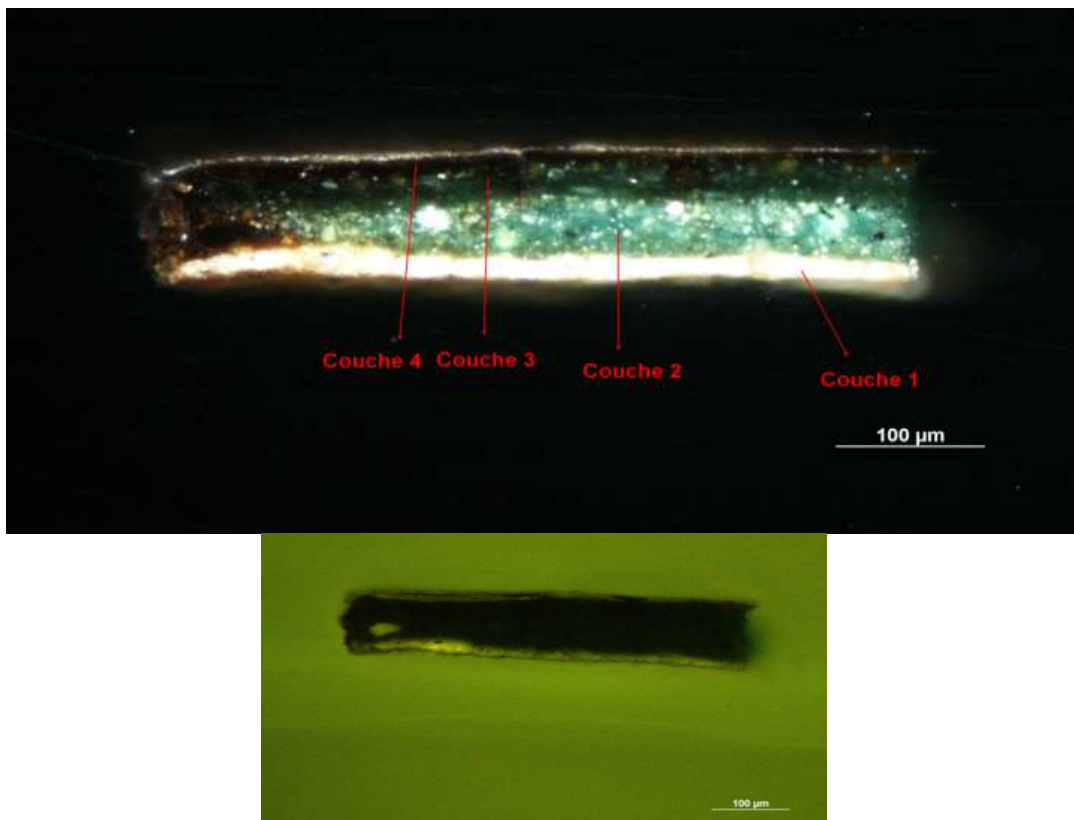


Figure V-12 1 et 2: Coupe 3661, « *L'Arrestation du Christ* », Henri Met de BLES, V. 1550, Paris, Musée des arts décoratifs, PE 154, F14727, prélèvement d'un vêtement d'un homme vu de dos. Photographie microscope optique. Lumière naturelle x200 et fluorescence 200x. Image globale.

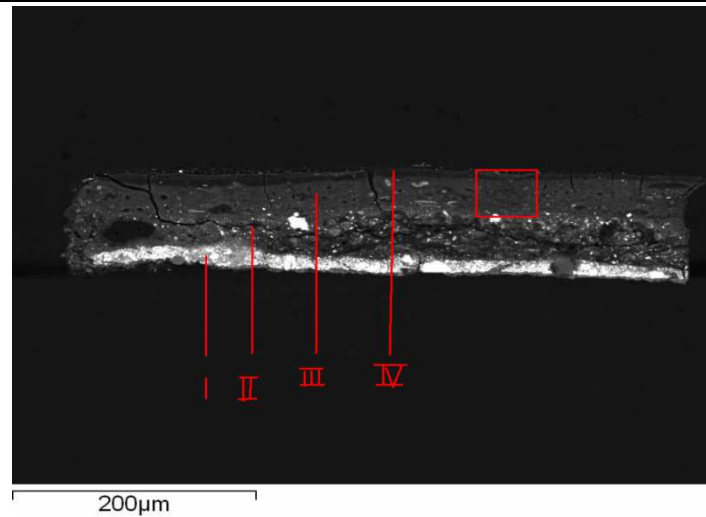


Figure V-13 : Coupe 3661 Image MEB et détail de la zone de cartographie, couches III, zone contenant le globule

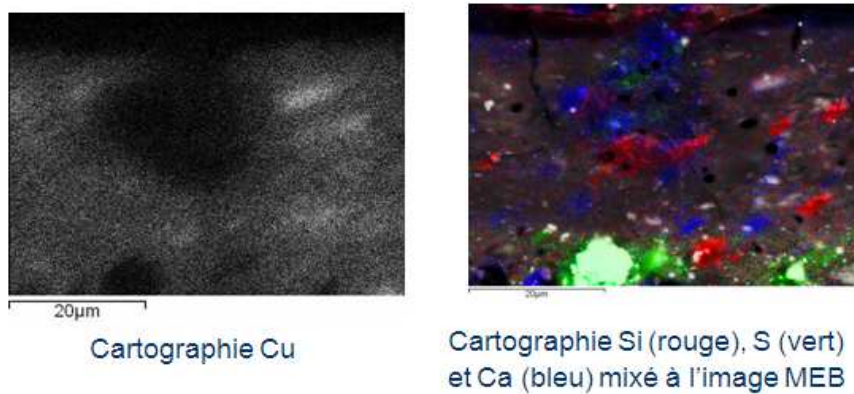


Figure V-14: Coupe 3661 cartographie : 1 : cartographie du Cu ; 2 : Cartographie Si (rouge), S (vert) et Ca (bleu) superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés

Une diminution de la concentration du cuivre et une augmentation de la quantité de calcium sont observables en correspondance du globule, qui est donc un grain de carbonate de calcium.

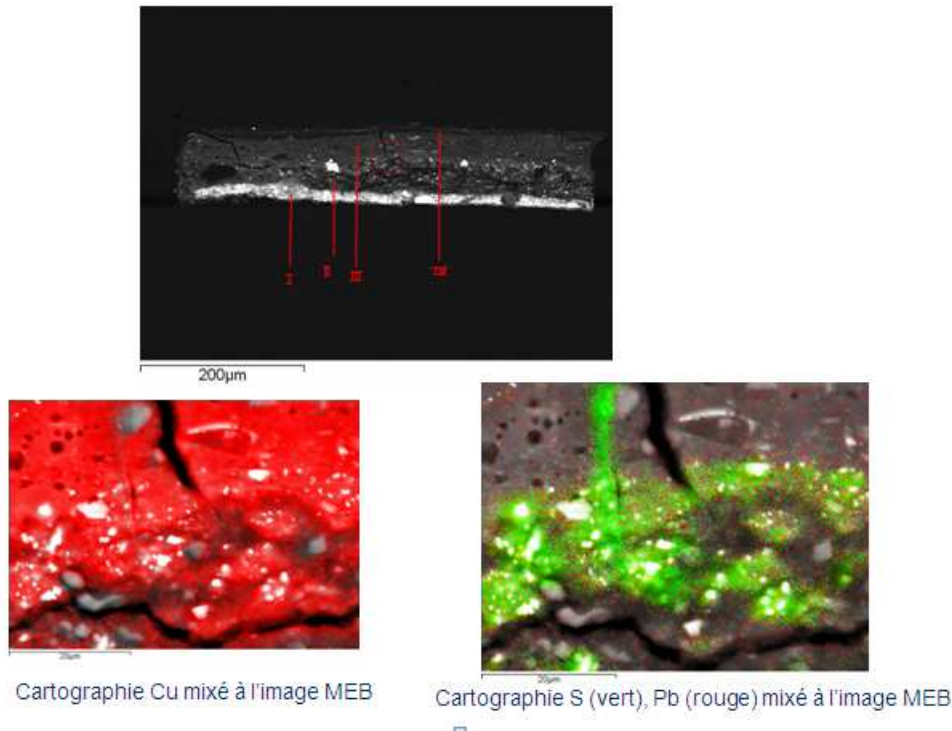


Figure V-15: Coupe 3661 : localisation de la cartographie, couches II et III, cartographie du Cu superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés; Cartographie, S (vert) et Pb (rouge) superposée à l'image MEB en électrons rétrodiffusés.

Cette deuxième cartographie sur la même couche montre une concentration de cuivre plus faible dans la couche inférieure par rapport à la surface, mais confirme que la concentration est constante à l'intérieur d'une même couche, et ne varie pas dans la fissure.

V.3.4 Conclusion

L'analyse des coupes stratigraphiques a mis en évidence une concentration de cuivre constante entre les zones brunies et celles qui ont gardé leur couleur verte.

De plus il n'y a aucun élément ou métal que l'on retrouve régulièrement et qui pourrait être associé à la variation de couleur.

En effet les exemples pour lesquels on retrouve le calcium associé aux zones brunies, ne concernent pas la totalité des échantillons altérés. Il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre ce métal et le processus de dégradation. La présence du Ca s'explique par le fait que le calcium est souvent présent comme pigment ou comme siccatif.

Ces résultats sont en accord avec les observations effectuées sur les systèmes modèles pigments-liants vieilliss en laboratoire, où, pour obtenir un brunissement, la présence de cuivre et de liants huileux, en l'absence d'autres éléments, est suffisant.

En outre le fait que le brunissement ne soit pas lié à une variation de concentration en cuivre semble indiquer que le processus pourrait être induit par des variations locales du pH³⁰ ou du taux d'oxygène, au niveau microscopique, aussi qu'à une photoxydation plus importante dans les zones plus externes.

V.4 Conclusion

L'analyse des échantillons vieillis de façon naturelle a permis de confirmer certaines observations découlant de l'analyse des systèmes modèles vieillis en laboratoire.

Le brunissement ne semble lié ni à une zone géographique, ni à une période définie, bien que les ateliers semblent avoir amélioré leur procédés de préparation afin de diminuer les altérations, à partir de la deuxième moitié du XV^{ème} siècle.

Pour qu'il y ait altération, la présence simultanée de cuivre et d'huile siccatrice semble nécessaire, bien que nous n'ayons pas pu analyser les liants des couches brunies dans le cas de l'étude des tableaux. La présence d'autres pigments ou d'autres éléments métalliques, ne semble pas nécessaire à l'altération.

Ce qui semble par contre très important est l'influence des facteurs environnementaux tels que la lumière ou le taux d'oxygène. En effet sur un même tableau, les zones plus exposées sont aussi souvent les plus altérées.

³⁰ En effet l'hypothèse que le brunissement soit lié à une variation locale du pH ne semble pas complètement satisfaisante : les tests de pH avec le pHmètre de contact sur les échantillons modèles ont montré des variations très limitées du pH entre les zones brunies (plus alcalines) et les zones qui ont gardé leur couleur verte.

Conclusions et perspectives

Le brunissement des pigments organométalliques à base de cuivre est un procédé complexe qui nécessite de prendre en compte une multiplicité de paramètres.

Dans le cadre de cette thèse, l'approche utilisée, c'est à dire une étude de systèmes à complexité croissante, a permis d'éclaircir certains aspects de la transformation et de mettre un peu d'ordre entre les différentes théories, parfois contradictoires, que l'on trouve dans la littérature [Gunn, 2002], [Cartechini, 2008], [Altavilla, 2006].

Tout d'abord, une étude des carboxylates de cuivre a été effectuée. Ces complexes peuvent se former dans la couche picturale par réactions entre les acides gras du liant et les ions cuivre constituant les pigments, simplement par extraction et échanges de ligands. Sept carboxylates de cuivre (palmitate, stéarate, oléate, linoléate, linoléate, linoléate, azélate et abiétate), obtenus à partir des principaux acides présents dans les huiles siccatives et dans les résines, ont été synthétisés par différentes méthodes, et comparés avec des composés de référence (Heptanoate et Octanoate de cuivre). La méthode qui nous a semblé la meilleure pour la synthèse de ces composés est celle proposée par Laurianne Robinet, impliquant la déprotonation avec NaOH en solution aqueuse de l'acide et la puis la substitution sur le cuivre de ses ligands. Les carboxylates obtenus ont été caractérisés en IR, Raman, UV-visible, RPE, XAS et ATG. Ces techniques ont permis de définir deux groupes principaux : le premier comprend tous les complexes obtenus à partir d'acides saturés (heptanoïque, octanoïque, palmitique et stéarique) ainsi que l'oléate de Cuivre. Le deuxième comprend par contre les deux polyinsaturés : linoléate et linoléate. Plus d'incertitudes subsistent sur la structure de l'abiétate et de l'azélate de cuivre. Le groupe de saturés présente une structure bimétallique pontée sans eau en position apicale. La structure des deux insaturés a été plus difficile à mettre en évidence, notamment car ces composés, amorphes, ne diffractent pas. Les données collectées suggèrent que le linoléate et le linoléate sont constitués par un mélange de dimères et monomères, qui coordonnent de l'eau en position apicale. Aucun des composés décrits ne présente une coloration brune, le brunissement étant lié à une transformation ultérieure.

L'étude systématique de plus d'une vingtaine des composés et mélanges pigment-liant soumis à un vieillissement accéléré (thermique et à la lumière) a permis de confirmer ce résultat et d'identifier d'autres tendances. Les tests de vieillissement artificiel ont permis de

mettre en évidence que ce sont principalement les composés polyinsaturés qui sont responsables du changement chromatique. Les saturés et l'oléate sont en fait stables. Le brunissement est donc sans doute lié à la présence simultanée de cuivre et des doubles liaisons présentes dans les acides gras. De plus, la nature du pigment et son environnement agissent sur l'altération : ainsi nous avons remarqué que le résinate de cuivre, étalé par simple dilution dans l'essence de térébenthine, reste stable. Mais si le même résinate est mélangé à l'huile, il se comporte exactement comme l'acétate de cuivre. Les données collectées en XAS et RPE montrent que les deux pigments initialement différents, convergent vers un même type de structure, une fois dilués dans le liant lipidique.

Le type de liant a également un effet : l'huile de lin non précuite présente en général une altération plus marquée que l'huile de lin cuite, à cause vraisemblablement d'un plus grand nombre d'insaturations.

La présence d'autres éléments ou pigments ne semble par contre pas directement corrélée à la transformation, comme l'ont montré l'étude systématique des anciens rapports d'analyses et l'analyse de plusieurs échantillons vieillis naturellement.

En outre le brunissement n'est pas lié ni à une zone géographique, ni à une période définie, bien que les ateliers semblent avoir amélioré leur procédé de préparation, afin de diminuer les altérations, à partir de la deuxième moitié du XV^{ème} siècle. Cela indique que les artistes étaient conscients de l'altération de ces pigments et qu'ils cherchaient à remédier à cette modification.

Ce qui semble par contre très important, c'est l'effet simultané de l'air (oxygène et humidité) et de la lumière. En effet sur un même tableau, les zones les plus exposées sont aussi souvent les plus altérées.

La caractérisation d'un pigment dans les différentes phases de son évolution (mélange avec le liant, séchage et vieillissement) a permis de mieux comprendre le rôle des paramètres identifiés comme responsables du changement chromatique (variation de l'environnement du cuivre, présence de doubles liaisons, contact avec l'air et lumière).

L'oxydation de la matrice organique et la formation de produits jaunis résultent sans aucun doute de la catalyse par les sels de cuivre présents. Par contre, ce phénomène tout seul ne suffit pas à expliquer tous les résultats obtenus. Notamment il ne peut pas rendre compte de la réversibilité du brunissement observée sur des échantillons soumis à vieillissement

pendant un période limitée, ni du fait que l'altération peut engendrer des tonalités très différentes dans les diverses zones d'un même tableau.

L'évolution de l'environnement du cuivre liée à une modification des complexes semble alors fondamentale.

Les données en RPE montrent que quand le pigment est mélangé à l'huile, une modification de son environnement bimétallique a lieu, avec la formation d'une structure monomérique. Il est par contre important de remarquer qu'aucun brunissement n'est lié à cette phase de formation de monomère. Cela est donc à la base de transformations mais pas directement corrélé au changement chromatique.

Avec trois jours de vieillissement artificiel, on remarque dans les spectres XAS l'apparition d'un signal qui peut être corrélé à la présence de Cuivre(I) (8982 eV). Les données restent difficiles à interpréter car les spectres XAS représentent la moyenne de toutes les espèces éventuellement présentes et les différentes contributions ne sont pas facilement détectables.

Les analyses en RPE ne permettent pas ni de confirmer ni d'invalider ce résultat, car le Cu(I) en étant un d^{10} ne présente pas d'électrons non appariés et ne peut pas être mis en évidence par cette technique.

Aucun autre spectre XAS sur des échantillons vieillis pour des temps plus longs ne confirme la présence du signal à 8982 eV. Cela peut être du à une inhomogénéité de l'échantillon ainsi que au fait qu'une réduction éventuelle est seulement une phase réversible.

Cette dernière hypothèse expliquerai aussi pourquoi plusieurs auteurs excluent la présence de Cu(I) [Cartechini, 2008], [Altavilla, 2006].

A la lumière des données collectées plusieurs explications peuvent être données pour illustrer le processus du vieillissement. Ces théories restent pour le moment à un niveau d'hypothèses et mériteraient d'être approfondies par des études complémentaires.

On peut imaginer que la lumière induise un transfert de charge entre un pont carboxylate et les Cu(II) des complexes dimères, produisant la perte d'un pont carboxylate et la réduction des dimères Cu(II) en dimères Cu(I). Une réaction analogue a probablement lieu avec les monomères. Ces nouvelles espèces réduites et à valence mixte Cu(I)-Cu(II), pourraient alors être responsable de l'absorbance dans le visible, produisant l'effet de brunissement.

Nous pouvons aussi imaginer que le pont carboxylate manquant serait remplacé par une molécule de O₂, formant un pont peroxyde avec ré-oxydation du cuivre. La transition à 510 nm qui apparaît sur les spectres optiques au cours de vieillissement, correspondant au brunissement, serait donc due au transfert de charge entre le pont peroxyde et les ions Cu(II) de la paires. Une telle théorie expliquerait la réversibilité observée pour les composés vieillis pour des temps réduits. En effet, dans une huile non complètement polymérisée, un acide gras pourrait à nouveau remplacer la liaison peroxidique et entraîner le changement chromatique inverse.

En outre la diffusion inhomogène de l'oxygène dans les couches expliquerait pourquoi ce phénomène est visible principalement en surface et de manière différente dans les diverses zones d'un tableau.

D'autres études sont nécessaires, pour confirmer ou non ces hypothèses. Notamment des analyses Raman pourraient renseigner sur l'éventuelle présence du pont peroxydique, des mesures en double résonance électronique nucléaire et en RPE impulsionnelle, pour permettre d'obtenir des informations complémentaires sur l'environnement du cuivre et les ligands, ainsi que des observations au MEB-FEG permettraient de suivre l'évolution structurale des couches au cours du vieillissement.

En outre il serait intéressant d'avancer sur l'interprétation des données déjà collectées, notamment en XAS, pour avancer dans la caractérisation des complexes formés dans les couches picturales.

Bien que les mécanismes à la base de l'altération ne sont pas encore complètement éclaircis, cette thèse a permis d'éliminer une partie des idées reçues sur le sujet, de déterminer les paramètres qui entrent en jeu dans le processus et d'ouvrir des pistes de recherches ultérieures.

En l'état actuel des connaissances et en ce qui concerne la méthodologie d'intervention pour la restauration des œuvres, la meilleure chose à faire, reste sans doute de ne pas enlever les couches brunies. Ces couches, modifient l'apparence, mais elles représentent le passage du temps et la vie de l'œuvre. Elles ne sont pas dangereuses pour sa conservation. Au contraire, la couche altérée, désormais stabilisée, peut avoir un effet protecteur pour la lumière et la diffusion de l'oxygène, qui semblent impliqués dans le changement chromatique. Il est possible que la couche couverte, si complètement séchée,

soit également stabilisée, mais des tests ultérieurs seront nécessaires pour confirmer une telle hypothèse.

Afin de décider s'il faut enlever ou garder la couche brunie, il est aussi important de considérer où se situe l'altération : si la couche brunie est à la surface du vert au cuivre (1) ou si la vernis supérieure est affecté (2).

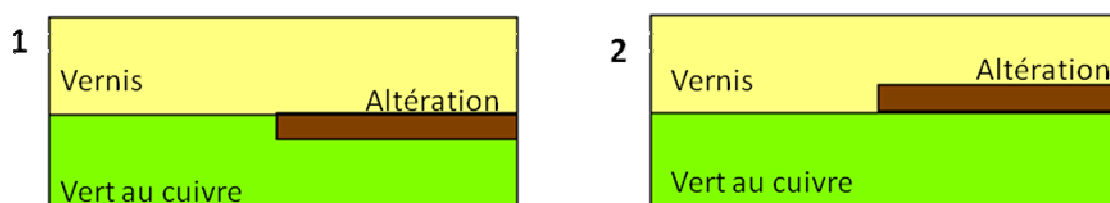


Figure VI-1 : Schéma des positions possibles des altérations chromatiques

Dans le deuxième cas, il faut évaluer si le vernis est d'origine ou récent. Dans le cas du brunissement de la couche verte ou d'un vernis contemporain à la réalisation de l'œuvre, l'enlèvement de la couche n'est pas envisageable. Le seul cas où une discussion peut être ouverte est l'enlèvement d'un vernis récent altéré. Malheureusement distinguer les différentes situations n'est pas simple. La plupart des exemples observés au microscope optique au cours de cette thèse semble indiquer que l'altération de la couche au cuivre est majoritaire. La meilleure stratégie est alors d'appliquer le principe de précaution.

Bibliographie

Abied H., Guillon D., Skoulios A., Weber P., Giroud-Godquin A. M., Marchon J. C., 1987, Investigation of the Structures of the Crystalline and Columnar Phases of Linear Chain Copper(II) Alkanoates, *Liquid Crystals*, 2, 3, 269 – 279.

Akopova O. B., Shabyshev L. S. and Bobrov V. I., 1995, Synthesis, structure, and discotic mesomorphism of the new series of copper carboxylates, *Translated from Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*, No. 7, pp. 1256–1260, July, 1995.

Altavilla C., Ciliberto E., 2006, Copper resinate: an XPS study of degradation, *Applied Physics A*, 83, 4, 699-703

Aramburu J.A., Moreno M., 2004, Electronic properties of D4h d9 complexes through a crystal-field model: an appraisal, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 6, 1203-1205.

Aronica Christophe, 2010, La diffraction des rayons X: principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés, *l'actualité chimique*, 346, 24-28.

Ayers C.W., 1956, Estimation of the higher fatty acids C7-C18, *Analytica Chimica Acta* 15, 77-83.

Bainik G., 1990, Green copper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art in *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Age: teinture, peinture, enluminure, études historiques et physico-chimiques: Colloque international du CNRS*, Paris, 98-102.

Ball P., 2001, *Colore, una biografia*, Ed. Bur.

Bancroft W. D., White Rogers H. 1933, The colors of the copper salts, *J. Phys. Chem.*, 1933, 37 (8), pp 1061–1073.

Barnett J.R., Miller S., Pearce E., 2006 Colour and art: A brief history of pigments, *Optics & Laser Technology*, 38, 4-6, 445-453.

Baumer U., Koller J., Fiedler I., Diemann P., 2007, Binding media analysis at the Doerner Institut, *MaSC workshop 2007*.

Bazhanova Z. G., Tarasov Y. I., Kovtun D. M., Boltalin A. I., Novosadov B. K., Kochikov I. V., 2010, A quantum chemical study of the structure of fluorinated silver

acetate(i) monomers and dimmers, *Journal of Structural Chemistry*. Vol. 51, No. 3, 409-418.

Belfiore L.A., Pires A T. N., Wang Y., Graham H., Ueda E., 1992, Transition-metal coordination in polymer blends and model systems, *Macromolecules*, 25 (5), 1411–1419.

Bell I. M., Clark R. J.H., Gibbs P. J., 1997, Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53, 12, 2159-2179.

Bergeon S., Curie P., 2009, *Peinture & dessin : vocabulaire typologique et technique, Inventaire général des monuments et des richesses artistiques de la France*. Edition du Patrimoine.

Berns R.S., Krueger J., Swicklik M., 2002, Multiple Pigment Selection for In painting Using Visible Reflectance Spectrophotometry, *Studies in Conservation*, 47, 1, 46-61

Bettini F., 1998, Verderame e verde malachite: identificazione chimica e caratterizzazione storica, *thèse du cours de restauration de peintures sur toile et bois*, istituto per l'arte e il restauro Palazzo Spinelli, Firenze.

Bhowmik SK, 1970, A Note on the Use and Deterioration of Verdigris in Indian Watercolour Painting, *Studies in Conservation*, 15,154-156.

Bidaud E., Halwax E., Pantos E., Sipek B., 2008, Analyses of a Green Copper Pigment Used in a Thirteenth-Century Wall Painting, *Studies in conservation*, 52, 3, 81-92

Bickley J., Bonar-Law R.P., Borrero Martinez M.A., Steiner A., 2004, Dinuclear and mononuclear copper(II) carboxylate complexes with cis-chelating diacids, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 3, 891-894.

Bird M.J., Lomer T.R., 1972, The crystal and molecular structure of anhydrous copper butyrate, *Acta Cryst.*, B28, 242.

Bizouard G., 2000, Contribution à l'analyse des acetates de cuivre dans les monuments anciens, *Rapport de stage*, Ecole nationale supérieure de chimie de Paris (ENSCP)-Université Pierre et Marie Curie.

Bleaney, B. and K.D. Bowers, 1952, Anomalous paramagnetism of copper acetate. *Proc. R. Soc. London*, Ser. A, 214: 451-65.

Bourdiel Camille, 2012, L'altération des pigments verts à base de cuivre dans la peinture sur chevalet du XVe au XVIIe siècle, *mémoire d'étude*, 1^{er} année 2^{ème} cycle, Ecole du Louvre.

Boyatzis S, Ioakimoglou E., Argitis P., 2002, UV exposure and temperature effects on curing mechanisms in thin linseed oil films: Spectroscopic and chromatographic studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 5, 936–949.

Boxall, J., 1978, A history of paint technology. Part 1 - Pre-18th century, *Paint manufacture*, 18-22.

Briois V., Cartier dit Moulin, C., Verdaguer, M. Seuils d'absorption des rayons X : un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination, (<http://web.ccr.jussieu.fr/cim2/activites/RechOrgan.html>)

Brower T. L., Garno J. C. , Ulman A., Liu G., Yan C., Götzhäuser A.,§ and, Grunze M., 2002, Self-Assembled Multilayers of 4,4'-Dimercaptobiphenyl Formed by Cu(II)-Catalyzed Oxidation, *Langmuir* 18 (16), 6207-6216.

Brown G. M., Chidambaram R., 1973, Dinuclear copper(II) acetate monohydrate: a redetermination of the structure by neutron-diffraction analysis, *Acta Cryst.* B29, 2393-2403.

Brown R. P., 1991, Survey of status of test methods for accelerated durability testing. *Polymer Testing*, 10:3–30.

Brunk S D; Swanson J R, 1981, Colorimetric method for free fatty acids in serum validated by comparison with gas chromatography, *Clinical chemistry*, 27(6), 924-6.

Brunold T.C. , Gamelin D.R. , Solomon E. I. , 2000, Excited-State Exchange Coupling in Bent Mn(III)–O–Mn(III) Complexes: Dominance of the π/σ Superexchange Pathway and Its Possible Contributions to the Reactivities of Binuclear Metalloproteins, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 35, 8511 – 8523.

Burgio L., Melessanaki K., Doulgeridis M., Clark R.J.H. , Anglos D., 2001, Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 905-913.

Burgot G., Pellerin F., 2009, Réactivité des molécules organiques et stabilité, *Techniques de l'ingénieur*, p 3 226-1-11.

Burrows H. D., Ellis H.A., 1982, The thermal behaviour and spectral properties of some long chain copper(II) carboxylates, *Thermochimica Acta*, 52, 1–3, 121–129.

Bussotti L, Giuntini L., Carboncini M.P., Mandò P.A., Castellucci E., 1997, Identification of Pigments in a Fourteenth-Century Miniature by Combined Micro-Raman and Pixe Spectroscopic Techniques, *Studies in Conservation*, 42, 2, 83-92.

Butte W., 1983, Rapid method for the determination of fatty acid profiles from fats and oils using trimethylsulphonium hydroxide for transesterification, *Journal of chromatography*, 261, 1, 142-145.

Calinescu M., Ion E., Emandi A., Negoiou D., Serban I., Nicolae A., 2002, Études spectrales et magnétiques sur les combinaisons complexes du Co(II) et Cu(II) avec 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde diméthylehydrazone, *Anal. Univ. Bucuresti*, 2, 15 – 20.

Cantarero S., Zafra-Gómez A., Ballesteros O., Navalón A., Vílchez J.L., Crovetto G., Verge C., Ferrer J.A., 2010, Improved sample treatment for the determination of insoluble soap in sewage sludge samples by liquid chromatography with fluorescence detection, *Talanta*, 82, 4, 15, 1548-1555.

Cao X., Zhao C., Lan X., Gao G., Qian W., Guo Y., 2007, Microwave-Enhanced Synthesis of Cu₃Se₂ Nanoplates and Assembly of Photovoltaic CdTe-Cu₃Se₂ Clusters, *Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111(18), 6658-6662.

Carl Patrick J., Larsen Sarah C., 1999, Variable-Temperature Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper-Exchanged Zeolites, *Journal of Catalysis*, 182, 1, 208-218.

Cartechini L., Miliani C., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Altavilla C., Ciliberto E., D'Acapito F., 2008, X-ray absorption investigations of copper resinate blackening in a XV century Italian painting, *Applied Physics A*, 92, 1, 243-250.

Castro K., Sarmiento A., Martinez-Arkarazo I., Madariaga J. M., L. A. Fernandez, 2008, Green Copper Pigments Biodegradation in Cultural Heritage: From Malachite to Moolooite, Thermodynamic Modeling, X-ray Fluorescence, and Raman Evidence, *Anal. Chem.*, 80, 4103–4110.

Cennini C. d'A. *The craftsman's handbook*, «Il libro dell'Arte», Traduit par Daniel V. Thompson, Jr., New York, éditions Dover, 1954.

Champetier G., Rabate H., 1956, *Chimie des peintures, vernis et pigments* tome II, Paris, Dunod, 411.

Chaplin T.D., Clark R. J. H., Scott D. A., 2006, Study by Raman microscopy of nine variants of the green–blue pigment verdigris, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 1-3, 223–229.

Chartier C, 2000, Interaction des pigments au cuivre avec les constituants de la couche oléorésineuse de certaines œuvres picturales: rôle des ions cuivriques dans la dégradation des constituants de la couche oleoresineuse, *rapport de stage*.

Chavan S.; Srinivas D.; Ratnasamy P., 2000, Structure and Catalytic Properties of Dimeric Copper(II) Acetato Complexes Encapsulated in Zeolite-Y, *Journal of Catalysis*, 192, 2, 286-295.

Chiavari G., Fabbri D., Prati S., 2005, Effect of pigments on the analysis of fatty acids in siccative oils by pyrolysis methylation and silylation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 1–2, 39-44.

Chilliard Y., Bauchart D., Barnouin J., 1984, Determination of plasma non-esterified fatty acids in herbivores and man: a comparison of values obtained by manual or automatic chromatographic, titrimetric, colorimetric and enzymatic methods, *Reproduction, nutrition, development* 24(4), 469-82.

Ciésla P., Kocot P., Mytych P., Stasicka Z., 2004, Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 224 (2004) 17–33.

Cohen N. S, Odlyha M., Campana R., Foster G. M, 2000, Dosimetry of paintings: determination of the degree of chemical change in museum exposed test paintings (lead white tempera) by thermal analysis and infrared spectroscopy, *Thermochimica Acta*, 365, 1-2, 2000, 45-52.

Colao F., Fantoni R., Lazic V., Caneve L., Giardini A., Spizzichino V., 2004, LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results, *Journal of Analytical At. Spectrom.*, 19, 502-504.

Colombini M.P., Lanterna G., Mairani A., Matteini M., Modugno F, Rizzi M., 2001, Copper resinate: Preparation, characterisation and study of degradation, *Annali di chimica*, 91, by Società chimica italiana, 749-757.

Colombini M. P., Modugno F., Fuoco R., Tognazzi A., 2002, A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders, *Microchemical Journal*, 73, 1–2, 175-185.

Colombini M. P., Modugno F., Giacomelli M. Francesconi S., 1999, Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 846, 1–2, 113-124.

Colombini M. P., Modugno F., Giannarelli S., Fuoco R., Matteini M., 2000, GC-MS characterization of paint varnishes, *Microchemical Journal* 67, 1-3, December 2000, 385-396.

Colombini M. P., Modugno F., Menicagli E., Fuoco R., Giacomelli A., 2000, GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts, *Microchemical Journal*, 67, 1–3, 291-300.

Corbeil MC, Robinet L, 2002, X-ray powder diffraction data for selected metal soaps, *Powder Diffr.* 17, 1, 52-60.

Cotte M., 2004, developpement de la microscopie infrarouge avec rayonnement synchrotron pour l'étude de pratiques pharmaceutiques anciennes. Exemple des emplatres de plomb et de tissus humaines. *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI.

Cotton F.A., Wilkinson G., 1988, *Advances inorganic chemistry*, fifth edition, wiley interscience, pp. 755-775.

Crossley A., Heyes T. D., and Hudson B. J. F., 1962, The effect of heat on pure triglycerides, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 39, 9-14.

Daher C., 2012, Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine: méthodologies et applications, *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Daniels V., 2007, Analyses of copper- and beeswax containing green paint on Egyptian antiquities. , *Studies in Conservation* (2007), 52, (1), 13-18.

D'Agostino V. F., Lee J. Y.; Zapisek S., Schore G., 1985, Copper recovery U.S. US 4500396 A 19850219.

D'Antonio M. C., Palacios D., Coggiola L., Enrique Baran J., 2007, Vibrational and electronic spectra of synthetic moolooite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68, 3, 424-426

D'Ars de Figueiredo J. C. Jr., De Bellis V. M., Yoshida M. I., Freitas Cunha Lins V., Cruz Souza L. A., 2005, Thermal decomposition of 5-amino-2-thiol-1,3,4-thiadiazole (HATT) Cu(II) and Zn(II) complexes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79, 2, 313-317.

Deacon G.B., Phillips R.J., 1980, Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coordination Chemistry Review* 33(3):227-250.

De Langlais X., 2011, *La technique de la peinture à l'huile*, Flammarion.

De la Rie R., 1987, The influence of varnishes on the appearance of paintings, *Studies in conservation*, 32, 1, 1-13.

De la Roja J.M., Baonza V. G. , San Andres M. , 2007, Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old treatises, *Spectrochimica Acta Part A*, 68, 1120-1125.

De la Roja J.M., San Andrés M., Cubino N. S., Santos-Gómez S., 2007, Variations in the colorimetric characteristics of verdigris pictorial films depending on the process used to produce the pigment and the type of binding agent used in applying it, *Color Res. Appl.*, 32, 5, 414-423.

Delfs, C.D., R. Bramley, 1997, The zero-field EPR spectrum of a copper dimer, *Chem. Phys. Lett.*, 264, 333-337.

De Mayerne T. T., *Pictoria Sculptoria & quae subalternarum Artium 1620*, fol.4 and 4 verso; Dutch edition by J. A. Vand Eg Raafh, et De Mayerne manuscripta Is bron voor de schildertechniek van de barok, printed by Verweij, Mijdrecht 1958, No. 22 (p. 142).

Doménech-Carbó M.T., Kuckova S., De La Cruz Canizares J. and Osete-Cortina L., 2006, Study of the influencing effect of pigments on the photoageing of terpenoid resins used as pictorial media, *J. Chromatogr. A* 1121 (2006), 248-258.

Doménech-Carbó M. T., 2008, Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks, *Analytica Chimica Acta*, 621, 2, 2008, Pages 109-139.

Dortwegt R., Maughan E.V., 2001, The Chemistry of Copper in Water and Related Studies Planned at the Advanced Photon Source, *Proc. of the 2001 Particle Accelerator Conference, Chicago, IL, USA*, June 18-22, 2001, 1456-1458.

Dos Santos R., 2012, Etude du brunissement de peintures, fin Moyen Age et Renaissance, analyses de coupes stratigraphiques, *rapport de stage*, 1^{ère} année, 2^{ème} cycle, Université de Cergy-Pontoise.

Doucet J., Baruchel J., 2011, Rayonnement synchrotron et applications, *Techniques de l'ingénieur*, ref. article : p2700.

Dubicki L., Martin R. L., 1966, The π System of Binuclear Copper(II) and Chromium(II) Acetates, *Inorg. Chem.*, 6, 2203.

DuBois J.L., Mukherjee P., Stack T. D. P., Hedman B., Solomon E. I., Hodgson K.O., 2000, A Systematic K-edge X-ray Absorption Spectroscopic Study of Cu(III) Sites, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (24), 5775-5787.

Eikema-Hommes M.H., 2002, Discoloration in Reinassance and Baroque Oil Paintings, *Thèse de l'Université de Amsterdam*.

Erhardt D., Tumosa Ch.S., Mecklenburg M.F., 2005, Long-term chemical and physical processes in oil paint films, *Stud. Conserv.* 50 (2005), 143-149.

Escudero C., Gabaldón C., Marzal P., Villaescusa I., Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 2, 1 April 2008, 476-485.

Fauconnier M.L., Merlier M., 1997, Fatty acid hydroperoxides pathway in plants. A review, *Grasas y Aceites*, 48,1, 30-37.

Fedin M.V., Zhilina E.F., Chizhov D.L., Apolonskaya I. A., Aleksandrov G.G. , Kiskin M. A., Sidorov A.A., Bogomyakov A.S., Romanenko G.V., Eremenko I.L., Novotortsev V.M., Charushin V.N., 2013, Temperature-dependent zero-field splitting in a copper(II) dimer studied by EPR., *Dalton Trans.*, 42, 4513-4521.

Feller R.L., 1994, *Accelerated aging, photochemical and thermochemical aspects*, Getty Conservation Institute.

Figgis B. N., Martin R. L., 1956, Magnetic studies with copper(II) salts. Part I. Anomalous paramagnetism and δ -bonding in anhydrous and hydrated copper (II) acetates; *J. Chem. Soc.*, 3837-3846.

Fischer A., Strawser T. M., 1971, Oil-soluble copper soaps as additives for hydrocarbon motor fuels and heating oils , *Ger. Offen.* , 2127175-19711209.

Foglia T., Barr P., Malloy A., Costanzo M., 1977, Oxidation of unsaturated fatty acids with ruthenium and osmium tetroxide, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 54,11, 1977, A870-A872.

Franc G., Jutand A., 2010, On the origin of copper(I) catalysts from copper(II) precursors in C–N and C–O cross-couplings, *Dalton Trans.*, 39, 7873-7875.

Garcia P., 1990, *Les métiers du peintre*. Dessain et Tolra, Paris

Gauthier J., 1958, Etude de quelques propriétés des sels neutres et basiques de cuivre des acides formique, acétique, propionique.

Gautier G., Colombini M. P., 2007, GC–MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences *Talanta*, 73, 1, 95-102.

Gembus A., Corzilius B., Eichel R.A., Dinse K.P., Immel S., Stumm D., Flauaus M., Plenio H., 2006, Electron paramagnetic resonance structure investigation of copper complexation in a hemicarcerand. *J Phys Chem B*. 2006 Aug 3, 110(30):15012-20.

Geuskens G., Baeyens-Volant D., Delaunois G., LuVinh Q., Piret W., and David C., 1987, Photo-oxidation of polymers II. The sensitized decomposition of hydroperoxides as the main path for initiation of the photo-oxidation of polystyrene irradiated at 253.7 nm. , *European Polymer Journal*, 14:299–303.

Giorgetti M., Guadagnini L., Fiddy S. G., Santini C., Pellei M., 2009, Cu K-edge EXAFS on copper(I) complexes containing dihydridobis(3-nitro-1,2,4-triazol-1-yl)borate and bis(1,2,4-triazol-1-yl)acetate ligand: Evidence for the Cu–O interaction, *Polyhedron*, 28, 16, 3600-3606.

Ghermani N.E., Lecomte C., 1994, Structure and preliminary electron distribution of copper heptanoate from room-temperature X-ray data, *Acta Cryst.* B50, 157-160.

Gimeno-Adelantado J.V., Mateo-Castro R., Doménech-Carbó M.T., Bosch-Reig F., Doménech-Carbó A., Casas-Catalán M.J., Osete-Cortina, 2001, Identification of lipid binders in paintings by gas chromatography. Influence of the pigments, *J. Chromatogr A*, 922(1-2), 385-90.

Gómez B.A., Parera S.D., Siracusano G., Maier M.S., 2008, Integrated Analytical techniques for the characterisation of painting materials in two south american polychrome sculptures, *actes de l'8th international conference of the Infrared and Raman Users' Group (IRUG) in Vienna, Austria, 26-29 March 2008*, 7, 1-7.

Goossen L.J., Manjolinho F., Khan B.A., Rodríguez N., 2009, Microwave-Assisted Cu-Catalyzed Protodecarboxylation of Aromatic Carboxylic Acids, *The Journal of Organic Chemistry*, 74 (6), 2620-2623.

Grasdalen H., 1973, ESR study of copper(II) acetate monomers in acetic acid-water mixtures, *Journal of Magnetic Resonance*, 9, 1, 1973, 166-174.

Groll P., Stieglitz L., 1973, Corrosive effect of plastic films (PVC) on silver coins, *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie* (1973), 267(3), 189-91.

Grosch W, 1987, Reactions of Hydroperoxides - Products of Low Molecular Weight. In: *Autoxidation of Unsaturated Lipids* (Ed. Chan HWS), Academic Press, London, 95-139.

Guineau B., 2005, *Glossaire des matériaux de la couleur*, Brepols.

Gunn M., Martin E., 2000, Mécanisme d'altération d'un alliage cuivreux en présence d'un liant huileux, *Art et chimie, la couleur: actes du congrès*, CNRS, Paris (2000), 141-145.

Gunn M., Chottard G., Rivière E., Girerd J.-J., Chottard J.-C, 2002, Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media, *Studies in Conservation*, 47, 1, 12-23.

Halleux R., 1990, Pigments et colorants dans la Mappae Clavicula, in *Actes du colloque Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen-Âge*, Paris, éditions du CNRS, 179.

Harcourt R. D., Skrezenek F.L., Maclagan R. G. A. R, 1986, Nonempirical valence bond studies of the origin of the antiferromagnetism of copper(II) carboxylate dimers *Journal of the American Chemical Society* 108 (18), 5403-5408.

Helme J. P., Rodde M., 1998, texte adapté d'une présentation effectuée dans le cadre du Congrès international sur l'apport de la chimie aux œuvres d'art: « Art et chimie: la couleur », 16-18, Paris, Ecole du Louvre.

Heyns A.M., 1972, The low-temperature infrared spectra of the copper (II) acetates, *Journal of Molecular Structure*, 11, 1, 93-103.

Hollner S., 2009, Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel, *thèse de l'UHP Nancy I*.

Hollner S., Mirambet F., Rocca E., Reguer S., 2010, Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45, 5, 362-366(5).

Hu Z.S., Hsu S. M., Wang P. S., 1992, Tribochemical and thermochemical reactions of stearic acid on copper surfaces studied by infrared microspectroscopy, *Tribology Transactions* (1992), 35(1), 189-93.

Hu Z.S., Hsu S. M., Wang P. S., 1992, Tribochemical reaction of stearic acid on copper surface studied by surface enhanced Raman spectroscopy, *Tribology Transactions* (1992), 35(3), 417-22.

Huang Y., Sarkar D. K., Chen X.-Grant, 2010, A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces, *Materials Letters* 64(24), 2722-2724.

Hubert S., 2007, Complexes de cuivre, nickel et cobalt avec des ligands polyazotes pentadentes linéaires et heptadentes tripodes amido-pyridiniques et pyraziniques:

synthese, etudes thermodynamiques et structurales. *Thèse de l'université de Reims Champagne-Ardenne*.

Ibn-Elhaj M., Guillon D., Skoulios A., 1992 Volumetric and x-ray investigations of the crystalline and columnar phases of copper (II) soaps under pressure, *Phys. Rev. A* 46, 7643–7651.

Ibn-Elhaj M., Guillon D., Skoulios A., Giroud-Godquin A. M., Marchon J. C., 1992, Columnar to nematic mesophase transition in mixtures of rhodium or copper soaps with hydrocarbon solvents, *Journal de Physique II* 2(12), 2197-206.

Iqbal M., Ahmad I., Ali S., Muhammad N., Ahmed S., Sohail M., 2013, Dimeric “paddle-wheel” carboxylates of copper(II): Synthesis, crystal structure and electrochemical studies, *Polyhedron*, 50, 1, 524-531.

Ioakimoglou E., Boyatzis S., Argitis P., Fostiridou A., Papapanagiotou K., Yannovits N., 1999, Thin-Film Study on the Oxidation of Linseed Oil in the Presence of Selected Copper Pigments, *Chem. Mater.*, 11 (8), 2013–2022.

Itadani A., Sugiyama H., Tanaka M., Mori T., Nagao M., Kuroda Y., 2007, New Information Related to the Adsorption Model of N₂ on CuMFI at Room Temperature, *The Journal of Physical Chemistry, C* 111 (45), 16701-16705.

Johnson M.K., Powdell D.B., Cannon R.D., 1981, Vibrational spectra of carboxylato complexes- III. Trinuclear ‘basic’ acetates and formates of chromium (III), iron (III) and other transition metals, *Spectrochimica Acta*, 37A, 11, 995-1006.

Johnston-Feller R. M., Feller R. L., Bailie C. W., Curran M., 1984, The kinetics of fading: Opaque paint films pigmented with alizarin lake and titanium dioxide. *Journal American Institute for Conservation* 23:114–29.

Jolivet J.P., 1995, La couleur des solides, *bulletin de l'union des physiciens*, 785, 999-1028 (Conférence présentée devant la section académique de Lyon de l'Union des Physiciens).

Joseph E., 2009, Application of FTIR microscopy to Cultural Heritage Materials, *Thesis de l'Université de Bologna*.

Joseph D., Basu S., Jha S. N., Bhattacharyya D., 2012, Chemical shifts of K-X-ray absorption edges on copper in different compounds by X-ray absorption spectroscopy (XAS) with Synchrotron radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 274, 126-128.

Jotham R. W., Kettle S. F. A., 1970; Antiferromagnetism in transition metal complexes. III. Ground and low-lying excited states of cupric acetate, *Inorg. Chem* , 9 (6), 1390–1395.

Justin Thomas K.R., Tharmaraj P., Chandrasekhar V., Syrona R. Scott, A. Wallace Cordes, 1995, Five-coordinate copper(II) complexes of GEM-N3P3Ph2(dmpz)4, *Polyhedron*, 14, 8, 977-982.

Kalac J., 1980, Dynamic of oxidation of unsaturated fatty acids catalyzed by metals I., mutual influence of copper and alpha-Tocopherol, *Ceskoslovenska Hygiena*, 25, 2, 120-128.

Kamal M. R., Saxon R., 1967, Recent developments in the analysis and prediction of the weatherability of plastics, *Applied Polymer Symposia* 4:1–28.

Kartha A.R.S., Selvaraj Y., 1968, Study of degradative oxidation of unsaturated fatty acids by potassium permanganate under different conditions, *Indian J. Agric.Sci.*, 39, 6, 633-639.

Kasumov V.T., Köksal F., 2002, Synthesis, spectroscopic characterization and EPR studies on electron transfer reactions of bis[N-(2,5-di-tert-butylphenyl)salicylaldiminato]copper complexes with PPh₃., *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2002, 58 (10):2199-211.

Kato M., Jonassen H. B., Fanning J.C., 1964, Copper(ii) Complexes with Subnormal Magnetic Moments, *Chem. Rev.*, 64 (2), 99–128.

Kau L.S., Spira-Solomon D.J. , Penner-Hahn J. E. , Hodgson K. O. , Solomon E. I., 1987, X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (21), 6433–6442.

Keune K., 2005, Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint cross-sections, *Thèse de l'Université de Amsterdam*.

Kochi, J., 1967, Mechanism of organic oxidation and reduction by metal complexes, *Science* 155, 415-424.

Kockott, D., 1989, Natural and artificial weathering of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 25:181–207.

Koller J., Schmid E., Baumer U., 1997: Transparente Lacke auf Holzoberflächen des Barock und Rokoko. I. Eine naturwissenschaftliche Analyse.: Baroque and Rococo Transparent Varnishes on Wood Surfaces. I. A Scientific Study; *Baroque and Rococo*

Lacquers, *Arbeitsheft 81 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, Munich, 160-196

Koller J., Baumer U., 2000, Die Untersuchung der „Lacke des Westens“. Eine methodische Übersicht.): An Investigation of the ‘Lacquer of the West’. A Methodical Survey.; *Japanese and European Lacquerware, Arbeitsheft 96 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege*, Munich, 339-348.

Kolling O. W., 1966, Ionic Strength Function for Strong Electrolytes in Anhydrous Acetic Acid. II. Copper(II) Acetate Monomer-Dimer Equilibrium, *Transactions of the Kansas Academy of Science*, 69,2, 146-151.

Kozlov V. A., Nikiforova T. E., Polyakov V. S., 2009, Emulsol for preparation of lubricant-coolant, *Russ.*, RU 2345128 C1 20090127. Database: CAPLUS.

Kroneck P. M.H., Antholine W.A., Riester J., Zumft W.G., 1988, The cupric site in nitrous oxide reductase contains a mixed-valence [Cu(II),Cu(I)] binuclear center: A multifrequency electron paramagnetic resonance investigation, *FEBS Letters*, 242, 1, 70-74.

Kubelka P., Munk F., 1931, Ein Betrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitung Techn.Physik*, 12, 593.

Kühn, H., 1968, The effect of oxygen, relative humidity and temperature on the fading of watercolors. Reduced light-damage in a nitrogen atmosphere. IIC 1967 *London Conference on Museum Climatology*, 79–88. London: International Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works.

Kühn H., 1970, Verdigris and copper resinate, *Studies in conservation*, 15, 12-36.

Lacouture-Di Martino F., 2002, Synthèse et caractérisation de carboxylates métalliques produits de traitement de conversion de surface, *Thèse de l’UHP Nancy I*

Lalancette N., McFarland K. A., 2007, Phytotoxicity of copper-based bactericides to peach and nectarine, *Plant Disease*, 91(9), 1122-1130.

Lau D., Kappen P., Strohschnieder M., Brack N., Pigram P. J., 2008, Characterization of green copper phase pigments in Egyptian artifacts with X-ray absorption spectroscopy and principal components analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, 63,1283-1289.

Laurie A. P., 1988, *The painter's methods*, Dover Publications, Inc., Mineola, NY , 250.

Lazzari M., Chiantore O., 1999, Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oil, *Polymer Degradation and Stability*, 65: 303-313.

Le Nestour A., 2006, Corrélation structure-propriétés d'absorption Uv-Vis-IR associés aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et wurtzite ; *Thèse de l'université Bordeaux I*.

Lee H. A., 1918, Copper stearate, *Report - Long Ashton Research Station*, 39-42.

Lee S. K., DeBeer George S., Antholine W. E., Hedman B., Hodgson K. O., Solomon E. I., 2002, Nature of the Intermediate Formed in the Reduction of O₂ to H₂O at the Trinuclear Copper Cluster Active Site in Native Laccase, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 6180.

Lenz M. L., Hughes H., Mitchell J. R., Via D. P., Guyton J. R., Taylor A. A., Gotto Jr A. M., Smith C.V., 1990, Lipid hydroperoxy and hydroxy derivatives in copper-catalyzed oxidation of low density lipoprotein, *The Journal of Lipid Research*, 31, 1043-1050.

Leysens K., Adriaens A., Dowsett M.G., Schotte B., 2005, Simultaneous in situ time resolved SR-XRD and corrosion potential analyses to monitor the corrosion on copper, *Electrochemistry communications* 7, Elsevier, 1265-1270.

Lomer T.R., Perera K., 1974, Anhydrous Copper(II) Decanoate, *Acta Cryst.*, B30, 2912.

Lomer T.R., Perera K., 1974, Anhydrous Copper(II) Octanoate, *Acta Cryst.*, B30, 2913.

Lomer T.R., Perera K., 1974, Complexes of copper(II) carboxylates with ammonia. Crystal structure of Cu(O₂CC₉H₁₉)₂(NH₃)₂(H₂O), *Acta Cryst.*, B30, 2912.

Loncar E., Podunavac S., Slobodan M., 1989, Characterization of stearic acid salts obtained by precipitation, *Zbornik Matice Srpske za Prirodne Nauke* (1989), 77, 95-101.

Long R. B., Knarr W. A., 1968, Complexing process, US 3403196 A 19680924.

Long R.C., Hendrickson D.N., 1983, Intramolecular electron transfer in a series of mixed-valence copper(II)-copper(I) complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105 (6), 1513-1521.

Lucchesi C.A., Stearns J.A., Hirn C.F., 1959, EDTA titration of copper in copper linoleate, *Chemist-Analyst*, 48, 9-10.

Luxan M.P., Dorrego F., 1999, Reactivity of Earth and Synthetic Pigments with Linseed Oil, *Jocca-Surface Coatings International* 82(8), 390.

Maennle F., Roedseth K.R., Kleppe E.A., Hauge R. P., 2006, Thermoplastic material with adjustable useful lifetime by incorporation both prodegradant and stabilizer, method for their manufacture and products thereof, *PCT Int. Appl.* (2006), WO 2006043827 A1 20060427. Database: CAPLUS.

Mallegol J., Gardette J.L., Lemaire J., 1999, Long-Term Behavior of Oil-Based Varnishes and Paints I. Spectroscopic Analysis of Curing Drying Oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* 76(8), 967-976.

Mallegol J., Lemaire J., Gardette J.L., 2000, Drier influence on the curing of linseed oil, *Progress in Organic Coatings*, 39, 107–113.

Manceau A., Matynia A., 2010, The nature of Cu bonding to natural organic matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 2556-2580.

Manning P.G., 1966; Cu(II) in octahedral sites in sphalerite. *The Canadian mineralogist*, 567-571.

Marfunin A.S., 1978, *Physics of Minerals and Inorganic Materials, an Introduction*, Springer Verlag, Berlin.

Marengo E., Liparota M. C., Robotti E., Bobba M., 2006, Monitoring of paintings under exposure to UV light by ATR-FT-IR spectroscopy and multivariate control charts, *Vibrational Spectroscopy*, 40, 225–234.

Martin R.L., Waterman H., 1957, Magnetic studies with copper (II) salts. II. Anomalous paramagnetism and d-bonding in anhydrous and hydrated copper (II) n-alkanoates, *J Chem Soc*, 495, 2545-2551.

Marx S., Kleist W., Baiker A., 2011, Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives, *Journal of Catalysis*, 281,1,76-87.

Masciocchi N., Corradi E., Sironi A., Moretti G., Minelli G., Porta P., 1997, Preparation, Characterization, and ab initio X-Ray Powder Diffraction Study of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Journal of solid state chemistry*,131, 252-262.

Mauchauffee S., 2007, Etude et caractérisation de carboxylates métalliques- application à la séparation sélective. *Thèse de l'Université Paul Verlaine-METZ*.

Mathur N., Ojha K. G., Imran A., Pooja S., 2009, Viscometric behaviour and micellization of complexes of copper (II) stearate with N-donor heterocyclic dyes, *Tenside, Surfactants, Detergents* (2009), 46(1), 24-30.

Mehta V. P., Govil R. C., Nagar T. N., 1970, Diffuse reflectance spectra of copper(II) soaps in solid state, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie*, 25(3), 310-11.

Meilunas R.J., Bentsen J.G., Steinberg A., 1990, Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy, *Studies in Conservation* 35, 33-51.

Menouer A., 2011, le vert de la couronne de laurier de Dante, panneau de la série de portraits du studiolo d'Urbino au Louvre ; dossier « Un couleur, une oeuvre », *Licence préservations des Biens Culturels*, Université Paris Pantheon1, Sorbonne.

Merrifield M., 1849, Original treatises, dating from the XIIth ton XVIIIth century on the art of painting, London, Murray.

Messier J., Marc G., 1971, Étude par résonance paramagnétique électronique de la structure de couches monomoléculaires de stéarate de cuivre, *Le Journal de Physique*, 32,799-804.

Mills J. S., White R., 1994, *The organic chemistry of museum objects*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 206.

Mirabaud S., 2002, Etude des interactions pigment-liant par microspectrometrie Raman, *Rapport de Stage*.

Mirambet F., Reguer S., Rocca E., Hollner S., Testemale D., 2010, A complementary set of electrochemical and X-ray synchrotron techniques to determine the passivation mechanism of iron treated in a new corrosion inhibitor solution specifically developed for the preservation of metallic artefacts, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 99, 2, 341-349.

Mishra A., Ninama S., 2012, Determination of bond lengths from EXAFS spectra using different methods, *J. Phys. Conf. Ser.* 365, 1-4.

Monico L., Van der Snickt G., Janssens K., De Nolf W., Miliani C., Dik J., Radepon M., Hendriks E., Geldof M., Cotte M., 2011, Degradation Process of Lead Chromate in Paintings by Vincent van Gogh Studied by Means of Synchrotron X-ray Spectromicroscopy and Related Methods. 2. Original Paint Layer Samples, *Anal. Chem.*, 83 (4), pp 1224–1231.

Montreff A., Correa da Costa R., Allouchi H., Duttine M., Mathonière C., Duboc C., Vincent J.M., 2009, Dramatic Solid-State Humidity-Induced Modification of the Magnetic Coupling in a Dimeric Fluorous Copper(II)-Carboxylate Complex, *Inorg. Chem.*, 48 (13), pp 5623–5625.

Montreff A., Correa da Costa R., Allouchi H., Duttine M., Mathonière C., Duboc C., Vincent J.M., 2012, A fluorous copper(II)–carboxylate complex which magnetically and reversibly responds to humidity in the solid state, *Journal of Fluorine Chemistry* 134 , 49-55.

Musumeci A., Frost R.L., 2007, A spectroscopic and thermoanalytical study of the mineral hoganite, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 67(1), 48-57.

Muizebelt W.J., Donkerbroek J.J., Nielen M.W.F., Hussem J.B., Biemond M.E.F., Klaasen R.P., Zabel K.H., 1996, Oxidative Crosslinking of Unsaturated Fatty Acids Studied with Mass Spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, 31(5), 545-554.

Nair A.S., Pradeep T., Maclaren I., 2004, An investigation of the structure of stearate monolayer on Au@ZrO₂ and Ag@ZrO₂ core-shell nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 14, 857-862.

Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Coordination Compounds* (Wiley, New York, 1986).

Nakamoto T., Katada M., Endo K., Sano H., 1998, Structure of Fe₃O complexes with long alkyl chain fatty acid, [Fe₃O(O₂CC_nH_{2n+1})₆L₃]NO₃ (L=H₂O, n=11, 13, 15, 17; L=py, n=13, 15, 17); crystal structure of [Fe₃O(O₂CC₁₃H₂₇)₆(py)₃]NO₃, *Polyhedron*, 17, 20, 3507-3514.

Nomura M., Yamaguchi T., 1986, Solute structure of copper(ii)acetate solutions in liquid and glassy states, *J. Phys. Colloques* 47 (1986) C8-619-C8-622.

Nawar W. W., Witchwoot A., 1980, Autoxidation of oil and fats at elevated temperatures, *Autoxidation in food and biological systems*, ed. M.G. Simic and M. Karel, Plenum Press, New York, 207-221.

Niekerk J. N. , Schoening F. R. L.; 1953; A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, Cu₂(CH₃COO)₄.2H₂O; *Acta Cryst.*, 6, 227-232.

Nyberg G., 1971; Electron spin resonance spectra of copper acetate in acetic acid solutions, *J. Phys. Chem.*, 75 (14), 2228–2229.

Odlyha M., Cohen N. S, Foster G. M., West R. H., 2000, Dosimetry of paintings: determination of the degree of chemical change in museum exposed test paintings (azurite tempera) by thermal and spectroscopic analysis, *Thermochimica Acta*, 365, 1-2, 2000, 53-63.

Odlyha M., Cohen N. S., Foster G. M., 2000, Dosimetry of paintings: determination of the degree of chemical change in museum exposed test paintings (smalt tempera) by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 365, 1-2, 2000, 35-44.

Ohashi K., Kasai A., Hiratsuka D., Suzuki S., 2009, Fatty acid metal salt for forming ultrafine metal particle , *Jpn. Kokai Tokkyo*, Koho, JP 2009209387 A 20090917. Database: CAPLUS.

Ohashi K., Kosaka Y., Suzuki S., Hiratsuka D., 2010, Manufacture of ultrafine metal particle-containing thermoplastic resin moldings adsorbing sulfur- and amine-based odor compounds, *Jpn. Kokai Tokkyo*, JP 2010132774 A 20100617 Database: CAPLUS.

Onishi I., Okamoto I., Omori A., Nakano H., 1972, Flux action of soldering. 1. Stearic acid , *Yosetsu Gakkaishi* (1972), 41(11), 1300-5.

Onsager L., 2006, The effects of shaper on the interaction of colloidal particles, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51: 627–659.

Osawa Z., 1988, Role of Metals and Metal-Deactivators in Polymer Degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 20,203-236.

Osete-Cortina L., Doménech-Carbó M. T., Mateo-Castro R., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F., 2004, Identification of diterpenes in canvas painting varnishes by gas chromatography–mass spectrometry with combined derivatisation, *Journal of Chromatography A*, 1024, 187-194.

Ostroushko A. A., Mogilnikova E. A., Portnova S.M., Krasilov Y. I., Ostroushko I. P., Palitskaya T.A., 1993, *Manufacture of ceramics, U.S.S.R. (1993)*,

Oyman Z.O., Ming W., van der Linde R., 2005, Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst, *Progress in Organic Coatings*, 54, 3, 198-204.

Palacios E.G., Juarez-Lopez G., Monhemius A.J., 2004, Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions, *Hydrometallurgy*, 72, 139-148.

Perego F., 2005, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Paris , Belin

Pernety, A.J. *Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure*, Genève, Minkoff Reprint, réédition de 1972, p.547, cité par cité par Wouldhuysen-Keller, R., “Aspect of painting Techniques in the use of Verdigris and Copper Resinate”, Looking through paintings, Leyde, 1998.

Petric M., Leban I., Segedin P., 1995, Preparation and characterization of copper(II) coordination compounds with linear chain fatty acids with 7–12 carbon atoms and pyridine. Crystal structure of $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_8\text{H}_{17})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})$, *Polyhedron*, 14, 8, 983-989.

Petric M., Leban I., Segedin P., 1996, Complexes of copper(II) carboxylates with ammonia. Crystal structure of $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_9\text{H}_{19})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, *Polyhedron*, 15, 23, September 1996, 4277-4282(6).

Peultier J., Rocca E., Steinmetz J., 2003, Zinc carboxylating : a new conversion treatment of zinc, *Corrosion Science*, 45, 1703 – 1716.

Piccirillo A., Scalarone D., Chiantore O., 2005, Comparison between off-line and on-line derivatisation methods in the characterisation of siccative oils in paint media, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 1–2, 33-38.

Pincas A., 1991, *Le lustre de la Main : Esprit, Matière et Techniques de la peinture*. Ecole Nationale Supérieure des Beaux-arts, Paris et Erec éditeur, Puteaux.

Plater M.J., De Silva B., Gelbrich T., Hursthouse M.B., Higgitt C.L., Saunders D.R., 2003, The characterisation of lead fatty acid soaps in ‘protrusions’ in aged traditional oil paint, *Polyhedron*, 22, 24, 3171-3179.

Popescu M., Lorinczi A., Velea A., Sava F., 2008, Alternating barium stearate and copper stearate LB thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10(12), 3413-3415.

Porte C., 2002, Méthodes directes d’optimisation-méthodes à une variable et simplex, *Techniques de l’Ingénieur*, P228, 1-18.

Porte C., 2002, Méthodes directes d’optimisation- méthodes dérivées de la methode simplex, *Techniques de l’Ingénieur*, P229, 1-14.

Porter N.A., Caldwell S., Mills K., 1995, Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids; *Lipids*, 30, 4, 277-290.

Porter N.A., Lehman L.S., Weber B.A., Smith K.J., 1981, Unified Mechanism for Polyunsaturated Fatty Acid Autoxidation. Competition of Peroxy Radical Hydrogen Atom Abstraction, (Scission, and Cyclization,); *Journal of the American Chemical Society*, 103, 6447-6455.

Porter N.A., 1986, Mechanisms for the Autoxidation of Polyunsaturated Lipids, *Acc. Chem. Res.* 19, 262-268.

Prasad J., Krishna V., Nigam H. L., 1977, K-absorption spectral investigations on some dimeric copper(II) carboxylate complexes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38, 10, 1149-1152.

Rahn-Koltermann G., Buss D.H., Fuchs R., O. Glemser, 1991, Zum Kenntnis basischer Kupferacetate, *Z. Naturforsch.*, vol. 46, p. 1020-1024.

Rapin C., 1994, Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre, *Thèse de l'Université de Nancy I*.

Rasti F., Scott G., 1980 a, Mechanisms of antioxidant action: the role of copper salts in the photostabilisation of paint media, *Eur. Polym. J.* 16, 1153-1158.

Rasti F., Scott G., 1980 b, The Effects of Some Common Pigments on the Photo-Oxidation of Linseed Oil-Based Paint Media, *Studies in Conservation* 25, 145-146.

Rawat M. K., Geeta Sharma, 2007, Ultrasonic velocity and allied properties of manganese, cobalt and copper soaps in non-aqueous medium, *Journal of the Indian Chemical Society*, 84(1), 46-49.

Regert M., Guerra M.F., Reiche I., Physisco chimie des matériaux du patrimoine culturel, P 3780:1-21/3781:1-11.

Rheineck A. E., 1972, Coatings: from the cave man to Apollo-8, *J. Paint Technol.* 44 (567)35-54.

Richardin P., Mazel V., Walter P., Laprévotte O., Brunelle A., 2011, Identification of Different Copper Green Pigments in Renaissance Paintings by Cluster-TOF-SIMS Imaging Analysis, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, (10), 1729-36.

Robinet L., Corbeil M.C., 2003, The characterization of metal soaps, *Studies in conservation JSTOR*, 48, 1, 23-40.

Robinet L., Spring M., Pagès-Camagna S., Vantelon D., Trcera N., 2011, Investigation of the Discoloration of Smalt Pigment in Historic Paintings by Micro-X-ray Absorption Spectroscopy at the Co K-Edge, *Anal. Chem.*, 83(13), 5145-52.

Rocca E., Caillet C., Mesbah A., Francois M., Steinmetz J., 2006, Intercalation in Zinc-Layered Hydroxide: Zinc Hydroxyheptanoate Used as Protective Material on Zinc, *Chem. Mater.*, 18 (26), 6186–6193.

Rocca E., F Mirambet F., 2007, Des savons métalliques pour la protection du patrimoine: Sodium carboxylates used to protect metallic artefacts, *L'Actualité chimique*, 312-313, 65-70.

Rocca E., Mirambet F., 2010, The electrochemical techniques for the diagnosis and restoration treatments of technical and industrial heritage: three examples of metallic artefacts, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 3, 415-423.

Rocca E., Rapin C., Mirambet F., 2004, Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate, *Corrosion science*, 46, 653-665.

Ross P. K., Allendorf M. D., Solomon E. I., 1989, Detailed spectral studies of copper acetate: excited-state interactions in copper dimers, *Journal of the American Chemical Society* 111 (11), 4009-4021.

Rostovtsev V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B, 2002, A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes, *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 14, 2596-2599.

Roy, 1992, *Artists' pigments*, Vol 2. Verdeggris and copper resinate.

Sakaeda T., Endo I., 1977, Organic acid copper group metal salts, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1977)*, JP 52091804 A 19770802. Database: CAPLUS

Salvadó N., Buti S., Tobin M. J., Pantos E., N. W. Prag A. J., Pradell T., 2005, Advantages of the Use of SR-FT-IR Microspectroscopy: Applications to Cultural Heritage, *Anal. Chem.*, 77, 3444-3451.

Salvadó N., Buti S., Nicholson J., Emerich H., Labrador A., Pradell T., 2009, Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR., *Talanta*, 79, 2, 419-428.

SalvadóN., Buti S., Cotte M., Cinque G., Pradell T., 2013, Shades of green in 15th century paintings: combined microanalysis of the materials using synchrotron radiation XRD, FTIR and XRF, *Applied Physics A*, 111, 1,47-57.

San Andrés M., De la Roja J. M., Baonza V. G., Sancho N., 2010, Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41, 1468-1476.

Sarangi R., 2013, X-ray absorption near-edge spectroscopy in bioinorganic chemistry: Application to M-O₂ systems, *Coordination Chemistry Reviews* 257, 459- 472.

Sarode P., Sankar G., Rao C., 1983, XANES and EXAFS of copper compounds: Studies of copper carboxylates with metal-metal bonds and of the complex formed by *Pseudomonas aeruginosa*, *Journal of Chemical Sciences*, 92, 4, 527-542.

Satake I., Matuura R., 1961, Studies with copper (II) soaps, *Kolloid-Zeitschrift*, 176, 1, 31-38.

Satake I., Matuura R., 1962, Cupric soaps. II. Colloid chemical studies of cupric soaps in nonaqueous solutions, *Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University, Series C: Chemistry* (1962), 5(No. 1;Ser. C.), 13-20.

Saunders D., Kirby J., 2004, The effect of the relative humidity on the artist's pigments, *The National Gallery Technical Bulletin*, 25, 62-72.

Schilling M.R., Khanjian H.P., Carson D.M, 1997, Fatty acid and glycerol content of lipids ; effects of ageing and solvent extraction on the composition of oil paints; *Technique*, 5, 71.

Schimpf S., Rittermeier A., Zhang X., Li Z., Spasova M., van den Berg M. W. E., Farle M., Wang Y., Fischer, Roland A., Muhler M., 2010, Stearate-Based Cu Colloids in Methanol Synthesis: Structural Changes Driven by Strong Metal-Support Interactions, *ChemCatChem*, 2(2), 214-222.

Schrenk J.L., 1994, The royal art of Benin: surfaces past and present, *Ancient and historic metals:conservation and scientific research* (Getty conservation institute, marina del Rey), 51-62.

Schulte E., Weber K.,1989, Schnelle Herstellung der Fettsäuremethylester aus Fetten mit Trimethylsulfoniumhydroxid oder Natriummethylat, *Fat science and technology*, 91, 181-183.

Seghrouchni R., Skoulios A.,1995a, Columnar to Nematic Mesophase Transition: Binary Mixtures of Copper Soaps with Hydrocarbons, *Journal de Physique II*, 5, 9 (1995) 1385-1405.

Seghrouchni R., Skoulios A., 1995b, Columnar to Nematic Mesophase Transition: Binary Mixtures of Unlike Copper Soaps, *Journal de Physique II*,5,10, 1547-1565.

Seguel G. V., Rivas B. L., Moreno Y., Peña O., 2007, Poly(DL-aspartic acid) and copper(II) acetate monohydrate interactions, *Transition metal chemistry*, 32, 8, 1106-1109.

Selke E., Rohwedder W. K., Dutton H. J., 1975, Volatile components from tristearin heated in air, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 52, 232.

- Sharma R., Bhutra R., Khan S., 2010, Micellar behaviour of copper surfactants derived from fresh (untreated) sesame oil and used (treated at high temperature) sesame oil, *Tenside, Surfactants, Detergents*, 47(2), 106-112.
- Sharrock P., Melnik M., 1985, Copper (II) acetates: from dimer to monomer, *Can. J. Chem.*; 63,52-56.
- Shi Q., Guo Z., Hou D., Zhang C., Liu J., 2009, Preparation of deodorant powders containing copper stearate for topical treatment of foot odor, *Faming Zhuanli Shenqing* (2009), CN 101612099 A 20091230. Database: CAPLUS .
- Sigwart C., Hemmerich P., Spence J. T., 1968, Binuclear mixed-valence copper acetate complex as a model for copper-copper interaction in enzymes, *Inorg. Chem.*, 1968, 7 (12), 2545–2548.
- Simonot L., 2002, Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide, application à l'effet visual des glacis et de vernis, *Thèse de l'université Paris VI*.
- Smith T.A., Penner-Hahn J.E., Berding M.A., Doniach S., Hodgson K.O., 1985, Polarized x-ray absorption edge spectroscopy of single-crystal copper(II) complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (21), 5945–5955.
- Solomon E. I., Tuzek F., Root D. E., Brown C. A., 1994, Spectroscopy of Binuclear Dioxygen Complexes, *Chemical Reviews*, 94 (3), 827-856.
- Solomon E.I., Szilagyi R. K., DeBeer George S., Basumallic L., 2004, Electronic Structures of Metal Sites in Proteins and Models: Contributions to Function in Blue Copper Proteins, *Chem. Rev.*, 104, 419-458.
- Spegt P., Skoulios A., 1965, Cylindrical structure of colloidal phases of alkaline earth soaps at elevated temperature: cocrystallization of different soaps and their swelling by means of an organic solvent, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 62, 377-81.
- Sreekumaran Nair A., Pradeep T. , MacLaren I. ,2004, An investigation of the structure of stearate monolayers on Au@ZrO₂ and Ag@ZrO₂ core-shell nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 857-862.
- Stephen A.M., Kaplan M., Application of gas-liquid chromatography to the structural investigation of polysaccharides, *Tetrahedron*, supplement n°7, 233-240.

Stephens J. C., Khan M. A., Houser R. P., 2001, Copper(II) Acetate Complexes, $[\text{CuL}_m(\text{OAc})_2]_n$ ($L = \text{HNPPH}_3$), Stable in the Solid State Either as a Dimer ($m = 1, n = 2$) or a Monomer ($m = 2, n = 1$), *Inorg. Chem.*, 2001, 40 (20), 5064–5065.

Strehlke C. B., Frosinini C., 2002, *The panel paintings of Masolino and Masaccio: the role of technique*, Milan : 5 continents.

Subban M.S., Conrardia D., Conrادية W.E., Pendlebury A.J., 1992, Method of producing metal soaps useful for wood preservatives *PCT Int. Appl.* (1992), WO 9204167 A1 19920319. Database: CAPLUS.

Sultana, C., 1996, Oleaginous flax in *Oils & Fats Manual*, ed. A. Karleskind and J.-P. Wolff, Vol. 1, Intercept Ltd., Andover, 154-168.

Sun L., Wu C., Faust B. C., 1998, Photochemical Redox Reactions of Inner-Sphere Copper(II) Dicarboxylate Complexes: Effects of the Dicarboxylate Ligand Structure on Copper(I) Quantum Yields, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102 (45), 8664–8672.

Sutherland K., Shibayama N., 1999, The components of oil paint films extracted by organic solvents, in: *J. Bridgland (Ed.), Preprints of the Conference 12th Triennial ICOM-CC Meeting, Lyon, France*, 341.

Sysoev P. V., Bliznets M. M., 1980, Complex effect of greases on the friction characteristics of epoxy-furan compositions, *Trenie i Iznos* (1980), 1(4), 742-5.

Taylor R. A., Ellis H. A., Maragh P. T., White N. A. S., 2006, The room temperature structures of anhydrous zinc (II) hexanoate and pentadecanoate, *Journal of Molecular Structure*, 787, 113 – 120.

Tamaillon C., 2007, Developpement de la spectroscopie Raman pour l'étude de la complexation des acétates de cuivre, *rapport de stage de fin d'études CPE-Lyon-master recherche "Analyse et contrôles" section sciences analytiques*.

Tétreault J., Cano E., Van Bommel M., Scott D., Dennis M., Barthés-Labrousse M.-G., Minel L., Robbiola L., 2003, Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours, *Studies in Conservation*, 48, 4, 237-250.

Thomson G., 1967, Annual exposures within museums. *Studies in Conservation* 12:26–35.

Toledo I., Arancibia M., Andrade C., Crivelli I., 1998, Redox chemistry of copper acetate binuclear complexes in acetic acid-methanol mixture as solvent, *Polyhedron*, 17, 1, 173-178.

Tsuboi T., 1954, Substitution of hydrogen in the carboxyl group with heavy metals, JP 29008267 B4 19541215, Database: CAPLUS.

Tsuchida R., Yamada S., 1955, Direct Interaction between Copper Ions in the Molecules of Copper Acetate and Propionate, *Nature* (London), 176, I 171.

Tumosa C.S., Millard J., Erhardt D., Mecklenburg M.F., 1999, Effects of solvents on the physical properties of paint films, in: *J.Bridgland (Ed.), Preprints of the Conference 12th Triennial ICOMCC Meeting, Lyon, France*, 347.

Tuczek F., Solomon E. I., 1994, Charge-Transfer States and Antiferromagnetism of Bridged Cu Dimers: Application to Oxyhemocyanin, *Journal of the American Chemical Society*, 116 (15), 6916-6924.

Tuczek F., Solomon E. I., 2001, Excited electronic states of transition-metal dimers and the VBCI model: an overview, *Coordination Chemistry Reviews*, 219–221, 1075-1112.

Vallance S.L., Singer B.W., Hitchen S. M , Townsend J. H., 1998, The Development and Initial Application of a Gas Chromatographic Method for the Characterization of Gum Media, *Journal of the American Institute for Conservation*, 37, 3, 294-311.

Van den Berg J.D.J., 2002, Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints, *PhD Thesis*, FOM-Institute AMOLF, University of Amsterdam.

Van den Brink O. F, Eijkel G. B, Boon J. J, 2000, Dosimetry of paintings: determination of the degree of chemical change in museum-exposed test paintings by mass spectrometry, *Thermochimica Acta*, 365, 1-2, 2000, 1-23.

Van der Weerd J., 2002, *Microspectroscopic Analysis of Traditional Oil Paint* (Thesis, Amsterdam), downloadable from <http://www.amolf.nl/publications>.

Van Doornmalen J., Wolterbeek H.T., De Goeij J. J. M. , 2002, Analysis of copper complex lability using ⁶⁴Cu-equilibration techniques and free-ion selective radiotracer extraction , *Analytica Chimica Acta* 464(1), 141-152.

Van Loon A., 2008, Color changes and chemical reactivity in seventeenth-century oil painting, *Thèse de l'Université de Amsterdam*.

Vasari G., 1981: *La vie des meilleurs peintres, sculpteurs et architectes* (édition commentée sous la direction d'A. Chastel). 2nd ed. 21 vols. Tome I, p 174 et Tome III, p 383-388. Berger Levrault, Paris.

Verrier C., Martin T., Hoarau C., Marsais F., 2008, Palladium-Catalyzed Direct (Hetero)arylation of Ethyl Oxazole-4-carboxylate: An Efficient Access to (Hetero)aryloxazoles, *J. Org. Chem.*, 73, 7383-7386.

Viguerie L., 2009, Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du *sfumato*, *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris*.

Villavecchia G. V., Eigenmann G., 1977, *Nuovo Dizionario Di Merceologia E Chimica Applicata*, 7, Hoepli

Vold R.D., Hattiangdi G.S., 1949, Characterization of heavy metal soaps by X – ray diffraction, *Industrial and Engineering Chemistry*, 41.10, pp 2311 – 2319.

Vorob'eva, S. A., Sobal N. S., Kudlash A. N., Lesnikovich A. I., 2009, Interphase reduction of copper oleate by sodium borohydride, *Vestnik BGU, Seriya 2: Khimiya, Biologiya, Geografiya*, (3), 20-24.

Wang Y.Y., Shi Q., Shi Q.-Z., Gao Y.-C., Zhou Z.Y., 1999, Syntheses, characterization and crystal structure of copper(II) α,β -unsaturated carboxylate complexes with imidazole, *Polyhedron*, 18, 5, 2009-2015.

Wang Y.Y., Shi Q., Shi Q.-Z., Gao Y.-C., Hou X., 2000, Molecular structure, characterization and magnetic properties of novel mixed-valence copper(I,II) α,β -unsaturated carboxylate complexes with triphenylphosphine and methanol ligands, *Polyhedron*, 19, 8, 891-898.

Watanabe Y., Ito Y., Matsuura T., 1957, Oxyadation of unsaturated fatty acids, I. Reaction of methyl oleate with Selenium Dioxide, *Journal of science of the Hiroshima University*, A, 20, 3, 203-208.

Wexler H., 1964, Polymerization of Drying Oils, *Chemical Reviews* 64(6), 591-611.

Willis E. D., 1965, Mechanism of lipid peroxide formation in tissues, role of metals and haematin proteins in the catalysis of the oxidation of unsaturated fatty acids, *Biochimica et biophysica acta*, 98, 238-251.

Wouhuysen-Keller R., 1995, Aspects of Painting Technique in the Use of Verdigris and Copper Resinate, *Historical Painting Techniques, Materials and Studio Practice*, 26–29 June 1995, 65–69, Preprints of Symposium, University of Leiden, The Netherlands, Wallert A., Hermens E. Peek, The Getty Conservation Institute.

Woudhuysen-Keller R., Woudhuysen P., 1998, Thoughts on the Use of Green Glaze called 'Copper resinate' and its Colour-changes, *Looking through Paintings*, Erma Hermens, ed. (Baarn, NL, and London: de Prom and Archetype) 1998, 133-1.

Wyplosz N., 2003, Laser desorption mass spectrometric studies of artists'organic pigments, *Thèse de l'Université de Amsterdam*.

Wypych F., Arízaga G. G. C., Gardolinski J. E F., 2005, Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 130-138.

Yang J., Regier T., Dynes J.J., Wang J., Shi J., Peak D., Zhao Y., Hu T., Chen Y., Tse J.S., 2011, Soft X-ray induced photoreduction of organic Cu(II) compounds probed by X-ray absorption near-edge (XANES) spectroscopy, *Anal Chem.* 2011 Oct 15;83(20):7856-62.

Yoder C. H., Smith W. D., Katolik V. L., Hess K. R., Thomsen M. W., Yoder C. S, Bullock E. R., 1995, The Synthesis and Analysis of Copper (II) Carboxylates, *Journal of Chemical Education* 1995 72 (3), 267.

Yoon, J., Liboiron B. D., Sarangi R., Hodgson K.O., Hedman B., Solomon E. I., 2007, The two oxidized forms of the trinuclear Cu cluster in the multicopper oxidases and mechanism for the decay of the native intermediate, *Proc Natl Acad Sci U S A.* ; 104(34): 13609–13614.

Zarkout K., 2013, Etude du vieillissement et de l'altération de pigments organométalliques à base de cuivre, *Rapport de stage NC900*, master de chimie de paris centre, spécialité : Chimie Analytique, Physique et Théorique

Zimmermann F., Meux E., Oget N., Lecuire J.M., Mieloszynski J., 2005, Solubility of Ca, Cu, Ni, Pb, and Zn Azelates in Pure Water at 20 °C, *J. Chem. Eng. Data* 2005, 50, 1833-1836.

Annexe A Partie expérimentale

Cette annexe se compose de deux parties : Une première partie présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux étudiés, qui sont présentés dans la seconde partie. Cette seconde partie décrit les différents matériaux élaborés durant cette étude ainsi que pour certains d'entre eux les différents modes de synthèse.

La discussion et l'exploitation des résultats sont, quant à elles, exposées dans les chapitres III à V.

A.1 Les techniques analytiques

Durant ce travail, on a principalement synthétisé et caractérisé des complexes de cuivre II, qui dans certains cas ont été mélangés à des liants lipidiques (de différentes natures) et caractérisés également. Ces complexes pouvant être considérés comme des matériaux hybrides³¹ organiques-inorganiques, il a fallu être capable de caractériser chacune de ces parties avec des techniques bien spécifiques.

Le suivi de ces structures a donc nécessité des techniques d'investigation multi échelle pour aller de la détermination de liaisons chimiques (ordre du nanomètre) à la structure de pigments par des analyses à l'aide de microscope optique (ordre de quelques micromètres).

Par ailleurs, la plupart du temps les produits obtenus étaient des mélanges, il a fallu alors recourir à des techniques séparatives chromatographiques (couplées ou non à une autre méthode) pour avoir accès à la composition du mélange.

Enfin des analyses chimiques (analyse élémentaire, pH...) ainsi que des analyses thermiques de certains des composés ont également été effectuées.

Chaque type d'échantillons, selon sa nature (poudre, film ou coupe stratigraphique) et ses caractéristiques (liquide ou solide, cristallin ou non), a pu être analysé par des techniques choisies et appropriées. Le Tableau A-1 indique quelles techniques ont été utilisées selon les différents types d'échantillons étudiés.

³¹ Matériaux dans lesquels composantes minérales et organiques sont intimement mélangées à l'échelle moléculaire.

Technique	Type des échantillons				
	Carboxylate de cuivre		Mélanges pigment-liant (carboxylates de cuivre mélangés à un liant lipidique)	Modèles de peinture produits en laboratoire et vieillis pendant 15 ans	Coupes stratigraphiques (prélèvement de peintures (XV-XVII ^e siècle))
	<i>Poudres</i> ³²	<i>Liquides</i>			
Photographie					
Colorimétrie et UV-Visible					
Loupe binoculaire					
Microscope optique					
MEB					
XAS au synchrotron					
RPE					
XRD					
ATG-ATD					
Raman					
IR					
GC-MS					
pH métrie					

Tableau A-1 : Correspondance entre le type d'échantillon et les techniques utilisées pour le caractériser. En gris les techniques utilisées pour chaque échantillon.

³² Tous à exception du linoléate et linoléinate

A.1.1 *Techniques spectroscopies*

A.1.1.1 La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La RPE traditionnelle est une méthode de la spectroscopie hertzienne (9 à 10 GHz). Elle permet de détecter et d'analyser les espèces ayant au moins un électron non apparié et d'obtenir des informations sur le type et la géométrie des complexes. Les mesures de Résonance paramagnétique électronique ont été effectuées dans le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) à Chimie Paris Tech (ENSCP). Elles ont fait l'objet du stage semestriel de Karim Zarkout, étudiant en M2 à l'UPMC (Paris VI) en 2013.

Les données ont été collectées en bande X et en bande Q sur un spectromètre RPE-Endor Elexys e500.

Les acquisitions ont été effectuées à température ambiante (298K) ou en refroidissant sous azote liquide (120K), en mettant les échantillons (quelques mg) dans des tubes RPE en quartz.

La fréquence utilisée en bande X est comprise entre 9 et 10 GHz. La modulation d'amplitude varie entre 3 et 5 Gauss (G) tandis que la modulation de fréquence est de 100 GHz. Toutes les manipulations sont effectuées avec une puissance de 20mW.

La fréquence utilisée en bande Q est par contre de 34.1 GHz.

Une seule acquisition est réalisée par échantillon. En effet, pour augmenter la résolution, on fait varier les paramètres de temps qui sont le temps de conversion, la constante de temps et le temps d'acquisition. Pour obtenir les meilleurs spectres possibles, la constante de temps doit être au maximum égale au quart du temps de conversion et au 10^{ème} du temps de passage sur une raie. Typiquement, on prend une constante de temps de 40,96 ms, un temps de conversion de 327,68 ms et un temps d'acquisition de 335,54 s. Mais pour optimiser la résolution, il est possible que ces paramètres varient d'une manipulation à l'autre.

Afin d'obtenir le signal du monomère uniquement d'une part et le spectre complet comprenant le dimère et le monomère, deux gammes de champ magnétique sont utilisées. L'une entre 2500 et 4000 G, l'autre entre 0 et 6500 G.

A.1.1.2 La spectrométrie Infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des carboxylates de cuivre obtenus ont été enregistrés initialement avec un spectroscopie IR Tensor27 (Bruker) en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée) sur le domaine 4000–600 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} , en appliquant 16 balayages pour la ligne de base et 16 balayages pour l'échantillon.

Pour compléter les informations à bas nombre d'onde, une partie des carboxylates de cuivre, et la totalité des mélanges pigment-liants et des modèles de peinture ont été analysés à température ambiante, entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectroscopie Perkin Elmer spectrum 2000 à transformée de Fourier, en utilisant la Réflexion Totale Atténuée (ATR) avec un accessoire Golden Gate (Specac) équipé d'un cristal de diamant (indice de réfraction de 2,4 à 1000 cm^{-1} , avec $\theta_i=45^\circ$). Pour chaque échantillon on a effectué 10 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} . Chaque acquisition a été précédée de l'enregistrement d'un blanc afin de soustraire au spectre final la contribution environnementale (CO_2 , vapeur d'eau) et le bruit instrumental.

Les spectres IR ont ensuite été normalisés et indexés à l'aide du logiciel OMNIC.

Les échantillons n'ont pas besoin de préparation préliminaire à leur analyse, qui se fait par simple déposition de quelques grains de poudre sur le cristal.

A.1.1.3 Spectrométrie Raman

Les analyses Raman ont été effectuées grâce à deux spectromètres différents. Une première campagne d'analyses a été menée sur un microspectromètre confocal (Infinity, Horiba-Jobin Yvon) muni d'une excitation à 532 nm émise par une diode laser Nd-YAG doublé. Le système est composé d'un filtre Notch, d'un réseau dispersif à 1800 tr/mm , et d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. L'objectif utilisé ($\times 100$) permet d'atteindre une surface d'analyse de $1\mu\text{m}^2$, et le trou confocal permet une analyse de 2 μm de profondeur. La puissance du laser peut varier entre 0,1 et 10 mW sur l'échantillon, suivant le filtre de densité choisi pour atténuer cette dernière. Les temps d'acquisition sont variables en fonction des échantillons analysés (entre 120 et 2600 s) afin d'optimiser le rapport signal sur bruit pour chaque spectre. Les données ont été enregistrées entre 4000 et 200 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} .

Le second spectromètre utilisé est un LabRam HR (Horiba – Jobin Yvon) du LADIR (Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité, UMR7075 UPMC-CNRS). L'analyse dispersive se fait par un réseau 1800 tr/mm, un filtre Edge élimine la raie Rayleigh et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier récolte le signal. La longueur d'onde d'analyse (514 nm) est émise par un laser argon ionisé. Un objectif $\times 50$ permet une analyse de $3 \mu\text{m}^2$ et la puissance sur l'échantillon a été réglée à 10,3 mW. Les spectres ont été enregistrés entre 3500 et 15 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} environ.

Le traitement de l'ensemble des données a été effectué par le logiciel LabSpec (combinaison des spectres, retrait de la ligne de base, lissage).

A.1.1.4 Spectrométrie UV-Visible et Colorimétrie

Le spectromètre qui collecte les spectres UV-Visibles donne en même temps les coordonnées colorimétriques. Deux spectromètres différents (Laser 2000 et Ocean Optic USB 4000) ont été utilisés selon le type d'échantillon. Pour des questions d'homogénéité toutes les mesures de colorimétrie ont été enregistrées avec le spectromètre USB 4000.

A.1.1.4.1 Les carboxylates de cuivre

Les spectres de réflectance ont été enregistrés à température ambiante entre 250 et 900 nm avec un spectrophotomètre LASER 2000, ayant un faisceau de 5mm de diamètre, et en enregistrant 4 acquisitions de 878 millisecondes.

L'échantillon est préparé sous forme de poudre et l'absorption est mesurée en enregistrant le rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente. Les poudres, modérément broyées pour minimiser les différences liées à la granulométrie, sont déposées dans une cupule inerte d'aluminium de 2 cm de diamètre, et de 2 mm d'épaisseur. Elles ont été ensuite tassées grâce à la rotation d'une lame de verre, pour éviter des orientations préférentielles des cristaux.

Dans ces conditions la couche diffusante et absorbante est considérée comme très épaisse et il est possible d'utiliser la fonction de Kubelka Munk, $f(R)$, dont le maximum, correspond au maximum d'absorption :

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

R : coefficient de réflexion diffuse

k : coefficient d'absorption du matériel, défini par la loi de Beer

s : coefficient de diffusion du matériau, lié à la taille des particules.

Équation A-1 : Fonction de Kubelka-Munk

Les coordonnées colorimétriques $L^*a^*b^*$ ont été enregistrés avec un spectromètre Ocean Optics USB-4000. L'illuminant utilisé était le D65, avec un observateur de 2 degrés et une taille de faisceau de 0,5 cm de diamètre. Les échantillons en poudre ont été mesurés dans des porte-échantillons en aluminium de 1 cm de diamètre et 0,5 cm de profondeur. Pour chaque poudre, on a effectué les mesures en 5 points. Sur chaque point 4 mesures de 10 millisecondes chacune ont été effectuées.

Les couleurs des carboxylates de cuivre ont été identifiés non seulement selon les coordonnées $L^*a^*b^*$ mais aussi par comparaison avec les tables de Munsell. La comparaison a été effectuée sous éclairage constant.

A.1.1.4.2 Les mélanges pigment-liant et les modèles de peinture

Les échantillons ont été analysés avec un spectromètre Ocean Optics USB-4000, en utilisant une fibre optique en quartz et une lampe au Xenon HPX 2000.

Les spectres de réflectance ont été enregistrés à température ambiante entre 200 et 900 nm, avec l'illuminant D65 et l'observateur CIE 2°, en utilisant un faisceau de 5 mm de diamètre, avec une géométrie à 45° et en enregistrant 10 acquisitions de 50 millisecondes.

Les analyses ont été effectuées directement sur la lame de verre, en prenant soin de garder la même distance de travail utilisée pour l'enregistrement du blanc (Halon) et du noir. Pour chaque échantillon au moins 4 points différents ont été analysés afin de prendre en compte les inhomogénéités des mélanges.

En ce qui concerne les modèles vieillis pendant 15 ans, 12 points de mesures ont été collectés pour chaque échantillon, 6 dans la zone qui avait subi un vieillissement accéléré et 6 dans la zone protégée.

Les spectres UV-Visible ont été collectés à l'aide du logiciel Spectra Suite et ensuite traités en appliquant la fonction de Kubelka-Munk ($f(R)$). Les coordonnées colorimétriques $L^*a^*b^*$, ont été collectés en même temps que les spectres.

La différence entre les deux couleurs a été évaluée en comparant la teinte obtenue. En imaginant de couper la sphère colorimétrique en un plan a^*b^* et en reportant sur un graphe les coordonnées a^* (abscisses) et b^* (ordonnées). A^* correspond à la quantité de rouge par rapport au vert, b^* à la quantité de jaune par rapport au bleu. En reportant les données sur un plan on perd les informations sur la luminosité L^* . La teinte correspond à l'angle formé entre la droite qui lie le point mesuré à l'origine, et l'axe des abscisses (Figure A-1, angle de teinte). La distance sur la même droite, par rapport à l'origine, correspond à la saturation (a' présente une saturation plus grand que a).

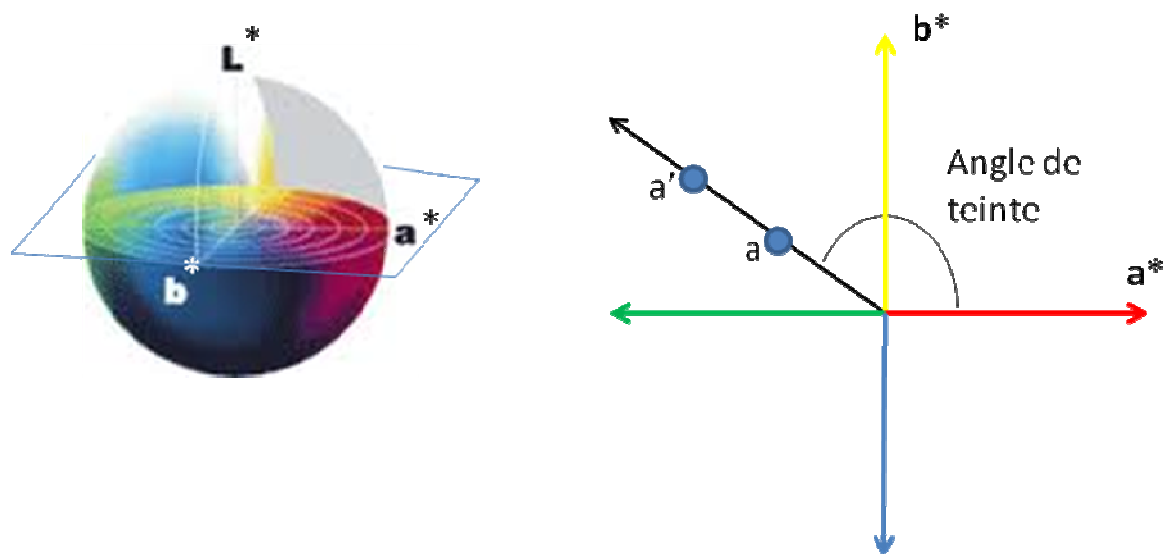


Figure A-1 : Représentation de l'angle de teinte

Un changement de la couleur devient significatif à partir d'une différence entre les angles avant et après vieillissement de 10-15°.

A.1.1.5 *Synchrotron : spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Cuivre (XAS).*

Les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) ont été réalisées sur la ligne de lumière DIFFABS du synchrotron SOLEIL (L'Orme des Merisiers Saint Aubin), en utilisant le mode faisceau standard, avec une taille de faisceau de $340\mu\text{m}^2$. Les spectres XANES et EXAFS ont été collectés au seuil K du cuivre entre 8,95 et 9,6 keV, en utilisant un pas de 0,5 eV dans la région de seuil, à l'aide double cristal monochromateur de Si (111). Pour calibrer les résultats un échantillon de cuivre de référence a été mesuré avant chaque série d'échantillons.

Les échantillons ont été analysés en fluorescence en utilisant un detector SDD à 4 éléments, et en transmission, en utilisant une diode AXUV. L'intensité du rayon incident sur l'échantillon a été mesurée en utilisant une photodiode de Silicium.

Les échantillons en poudre (carboxylates, oxydes, chlorures et sulfates de cuivre) ont été inclus dans des pastilles de cellulose (20% w/w, poids de l'échantillon par rapport au poids de la cellulose). Les mélanges pigment-liant ont été analysés directement suite à la déposition sur scotch Kapton, matériel qui n'absorbe pas la radiation.

Pour chaque échantillon au moins deux balayages ont été collectés pour être moyennés. La correction de la ligne de base et la normalisation du seuil ont été effectuées à l'aide du logiciel Athena (Ravel & Newville, 2005). Les spectres XANES et EXAFS normalisés ont été extraits en soustrayant une fonction polynomiale du premier ordre dans la région du pré-seuil et en utilisant un spline³³ pour la région après seuil.

A.1.2 *Diffraction des Rayons X (XRD)*

L'instrument utilisé pour les analyses de diffraction des rayons X a été développé dans le laboratoire du C2RMF. Il est basé sur un tube à rayons X MicroMax Rigaku MSC 002 avec une anticathode de cuivre (longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$). Après collimation à 200 mm, un faisceau monochromatique est obtenu avec un flux de $2.10^8 \text{ photons}\cdot\text{s}^{-1}$. Les acquisitions, en réflexion, sur les poudres non prétraitées, ont été collectées avec un angle θ tel que : $0,02 \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

³³ Fonction mathématique

Les cônes de diffraction des rayons X 2D sont collectés grâce au detector Rigaku R-axes. Le logiciel FIT2D14 a été utilisé pour transformer les images 2D en diffractogrammes standard, alors que le logiciel EVA a été utilisé pour les traiter.

A.1.3 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur un chromatographe gaz Shimadzu GC-2010 couplé à un spectromètre de masse quadripolaire Shimadzu QP2010.

La séparation des composés a été effectuée sur une colonne capillaire CP Sil 8 CB (longueur 30 m, diamètre interne 0,25 mm et épaisseur du film 0,25 μm), en utilisant une rampe de température (50 °C pendant 2 minutes, montée jusqu'à 320 °C à 10 °C min^{-1} et palier de 5 min à 310°C).

L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur, à flux constant (1 ml min^{-1}). L'injecteur a été utilisé en mode « splitless » (sans diviseur de flux).

Les acides gras ont été identifiés par spectrométrie de masse. L'interface a été maintenue à 300 °C et la source MS à 200 °C.

Les échantillons dissous dans le méthanol, ont été dérivés par transméthylation avec MethPrep II (solution 0.2 N de m-trifluorométhylphényl hydroxyde de triméthylammonium in méthanol) fourni par Grace/ Alltech. La concentration d'injection était d'environ 0,2 mg.mL⁻¹. Chaque échantillon a été injecté en deux exemplaires pour le contrôle.

A.1.4 Microscopie et photographie

A.1.4.1 Photographie

Les photos des échantillons ont été collectées à l'aide d'un appareil *PENTAX* Optio WG-1 14 mégapixels en condition d'éclairage constante et avec une référence colorimétrique.

A.1.4.2 Loupe binoculaire

Les images ont été collectées, à l'aide du logiciel NIS-Elements D3.2, en utilisant un microscope à loupe binoculaire Nikon SM Z-10 A, avec un objectif 1.5.

A.1.4.3 *Microscope optique*

Les images ont été collectées avec un microscope optique Nikon labophot-2 en utilisant un grossissement de 200.

A.1.4.4 *Microscope électronique à balayage MEB*

Les observations au MEB et les cartographies (Si, P, S, Cl, K, Ca, Cu, Pb) ont été effectuées par un microscope électronique à balayage Philips XL 30CP, équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), avec une tension d'accélération de 20 keV.

Ces analyses ont fait l'objet du stage trimestriel de Remi dos Santos, étudiant en M1 Chimie à l'université de Cergy-Pontoise [Dos Santos, 2012].

A.1.5 *Mesures de pH*

Le pH en solution pendant les synthèses a été mesuré grâce à un pH-mètre standard Radiometer Analytical PHM210, constitué d'une électrode combinée.

Le pH en surface sur les modèles de peinture au cours du vieillissement a été suivi l'aide d'un pHmètre Horiba B212. Une goutte d'eau a été laissée en contact avec l'échantillon 1 minute durant et ensuite posé sur le pH-mètre.

A.1.6 *Analyses effectuées en collaboration externes*

A.1.6.1 *Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Analyse Thermique Différentielle (ATD)*

Les analyses des carboxylates de cuivre ont été effectuées à Institut Jean Lamour (UMR 7198) de l'Université Henri Poincaré (Nancy I) à l'aide d'une thermobalance TG92-16.18 SETARAM.

Les échantillons ont été soumis au traitement thermique suivant :

- Chauffage entre 20 et 50°C (2°C/min)
- Palier à 50 °C durant 30 min
- Montée en température jusqu'à 500°C, (2 C°/min)
- Descente de 500 à 20 °C (20°C/min).

Le gaz porteur a été l'air, avec un flux d'environ 2 L/h sous une pression d'1 bar.

Les échantillons, avec des masses de quelque dizaine de mg, ont été placés dans des coupelles d'aluminium, qui n'influencent pas le résultat final. Les pertes en masse finales sont relevées lorsque la courbe a atteint un plateau.

A.1.6.2 *Les analyses élémentaires*

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de l'Institut des Sciences Analytiques de Villeurbanne (Lyon). Les analyses ont été effectuées par combustion à très haute température (1050 °C) des échantillons sous courant d'hélium/oxygène. La détection a été effectuée par catharomètre (conductivité thermique) et par analyse chromatographique des gaz formés

A.2 **Les matériaux**

A.2.1 *Les carboxylates de cuivre*

A.2.1.1 *Les réactifs*

Tous les acides gras saturés et l'acide abiétique ont été fournis par Acros Fisher, les acides insaturés ont été fournis par Alfa Aesar, alors que l'acide azélaïque a été fourni par Sigma Aldrich.

Les sels de cuivre ont été fournis par Acros ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; CuO ; Cu_2O) ou par Strem Chemical (CuCl , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; CuSO_4).

Les réactifs ont été utilisés directement, sans autres purifications.

A.2.1.2 *Les méthodes de synthèse*

A.2.1.2.1 *La méthode « Robinet »*

L'acide carboxylique (2 équivalents) est solubilisé à chaud (60°C) dans 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH à $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 2 équivalents) pour obtenir une concentration finale en acide de $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La solution a été gardée à 60 °C sous agitation pendant 1 heure, afin de bien déprotoner l'acide.

Ensuite $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 équivalent) a été ajouté à la solution, en continuant à chauffer à la même température pendant 20 minutes. Une variante a été testée en utilisant $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 équivalent) à la place de $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le protocole précédent a été utilisé pour tous les échantillons, à l'exception de l'azélate, qui a été produit avec une stœchiométrie différente (acide: sel de cuivre = 1:1), à cause de ses deux fonctions carboxyliques.

Les carboxylates des acides gras saturés, l'azélate et l'abiétate ont été obtenus par précipitation sous forme de poudre. Ils ont été filtrés et lavés avec de l'eau et de l'éthanol. Dans le cas de l'oléate, il a été nécessaire de reprendre le produit, sous forme d'huile, avec de l'éthanol. En ajoutant de l'eau et en plaçant le mélange dans le réfrigérateur pendant une nuit, on a pu obtenir également un produit cristallin.

Pour le linoléate et le linoléinate il a été impossible d'obtenir une cristallisation. Ces complexes ont été donc obtenus par simple élimination de l'eau ; d'abord par évaporation sous pression réduite et ensuite par lyophilisation.

Une partie des carboxylates a été recristallisée une (abiétate) ou deux (palmitate, et stéarate) fois dans l'heptane (à chaud : 60°C).

Tous les produits ont été stockés sous vide dans un cristallisateur contenant du P_2O_5 comme desséchant.

A.2.1.3 Les autres méthodes

A.2.1.3.1 Synthèse « Gunn I »

La méthode suggérée par Michelle Gunn [Gunn, 2002] consiste à mélanger l'acide (0,158 mmol, 2 eq) dans 1 mL d'éthanol et à le faire réagir avec quelques gouttes de NH_4OH . La solution est évaporée sous pression réduite et ensuite dissoute dans l'éthanol (10 mL). L'acétate de cuivre anhydre $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (0,08 mmol, 1 eq) a été ajouté et la solution a été maintenue sous agitation pendant 15 minutes. Ensuite, l'alcool a été évaporé de nouveau. Le produit a été repris avec 10 mL d'éther et rincé avec de l'eau. L'éther a été ensuite évaporé pour récupérer le produit. Il n'a pas été possible même dans ce cas d'obtenir de composés cristallins lorsque les acides présentant des insaturations.

Cette réaction a été effectuée deux fois : la première à température ambiante et la deuxième en chauffant à 60°C au moment de l'ajout de l'acétate, afin d'étudier le rôle de la température sur la formation du complexe.

A.2.1.3.2 Synthèse « Gunn II »

Dans la publication de Michelle Gunn [Gunn 2002], une autre méthode de synthèse est aussi proposée: 0,45 g de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1eq, 2,47 mmol) sont dissous dans 50 mL de dichlorométhane. A la solution on ajoute 2 équivalents d'acide carboxylique à température ambiante.

La solution est maintenue 2 semaines sous agitation à température ambiante sous atmosphère d'argon. Sur le fond du ballon un précipité se dépose. La poudre obtenue a été filtrée et gardée sous vide dans un cristalliseur contenant du P_2O_5 .

A.2.1.3.3 Synthèse « Seghrouchni »

Dans un ballon contenant 50 mL d'éthanol anhydre (précédemment distillé en présence des cristaux de CaH_2 , et conservé sous argon) on ajoute l'acide gras (2 eq, 2,5 mmol) et l'acétate de cuivre (1 eq, 1,27 mmol). La réaction d'échange des ligands a lieu à température ambiante pendant deux semaines en présence des quelques cristaux de KI, (catalyseur).

Les acides qui ne présentent pas d'insaturation (acide palmitique et stéarique) précipitent sous forme de poudres. Ils sont donc filtrés et recristallisés 2 fois dans l'heptane.

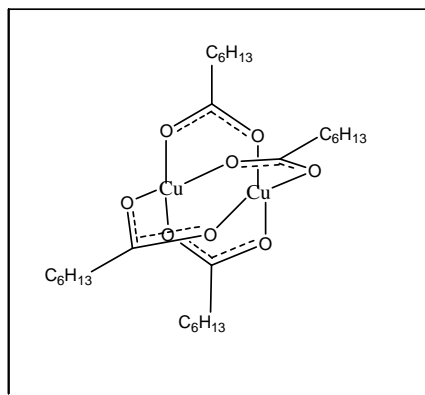
Les complexes insaturés ont été obtenus par simple évaporation de l'éthanol, sous forme d'huile, sans purification ultérieure.

A.2.1.3.4 Synthèse « Lomer »

Cette méthode consiste à mélanger le carbonate basique de cuivre (4,5 mmol) à un excès d'acide carboxylique (ici octanoïque) (8 mmol) dans de l'éthanol (15 mL). La réaction doit produire une effervescence qui n'a pas été observée. La poudre a été alors reprise en filtrant la solution, et mélangée à nouveau avec l'acide pur, en chauffant à 50°C. Dans ce cas l'effervescence a été observée, mais le produit obtenu est pâteux et collant.

A.2.1.4 Les produits

A.2.1.4.1 Heptanoate de cuivre (Robinet)



Rendement : 82%

IR (cm^{-1}) : 2957 w; 2921; 2870w; 2851; 1587 s; 1559 ep; 1508 m; 1465;1432 m/s;1416 m/s; 1358w; 1322; 1304; 1261; 1220 w; 1202 w; 1184 w; 1110; 883; 842; 799; 771; 723 m; 666 m; 613 w

UV-Visible : $\lambda_{\text{max}1}$: 658 nm ; $\lambda_{\text{max}2}$: 370 nm

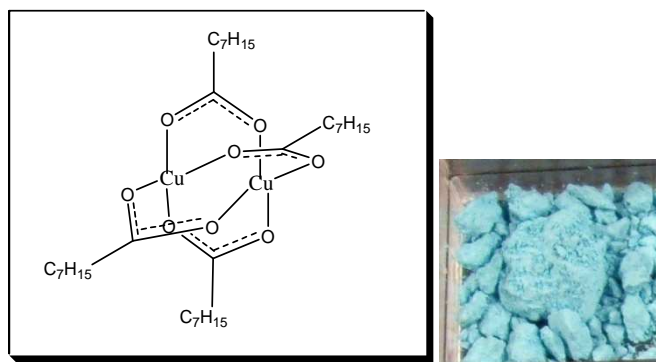
Colorimétrie : $L^*a^*b^*$ 49,2 ; -25,6 ; -18,4

XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
47,0	591	22,2	14,12	34,0	8,5
9,3	49	23	13,6	34,2	10,2
10,8	45	23,75	15,56	36,1	11,3
11,7	33,5	24,4	16,2	37,0	8,9
14,0	37	25,4	9,9	38,3	9,4
17,9	17,4	27,9	10,5	39,0	9,1
18,4	14,6	30,5	9,09		
19,4	25,5	31,8	9,7		

ATG : pic endothermique à 95°C, sans perte de masse

A.2.1.4.2 Octanoate de cuivre (Robinet)



Rendement : 87%

IR (cm⁻¹) : 2953; 2922; 2874; 2853; 1587 vS; 1511; 1462; 1459; 1435; 1418; 1404; 1376w; 1364w; 1343w; 1314; 1306; 1292 vw; 1259; 1214; 1194; 1181; 1114; 1071 w; 1028 w; 910;801; 772; 723;668

Raman (cm⁻¹) (Infinity) : 261s;324s; 373s; 426s;457s; 486s;670s;736s;761; 803; 871s; 902s; 930s; 951s; 968; 987; 1002; 1029s; 1066s; 1122s; 1181s; 1199; 1300s; 1416s; 1451s; 1515; 1548; 2333; 2729;2855s; 2879s;2889s; 2911s;2943s

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 643 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 382 nm ; $\lambda_{\max 3}$: 324 nm

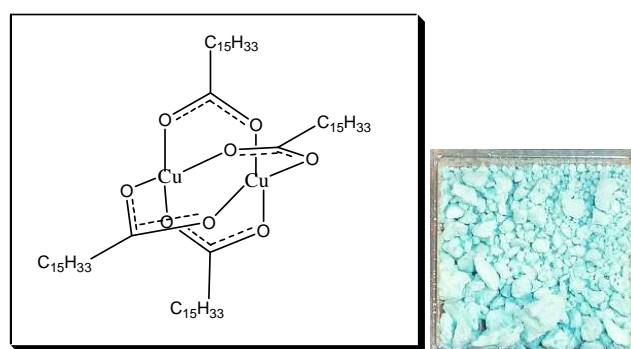
Colorimétrie : L*a*b* 64,2 ; -27,8 ; -14,3 Munsell 2,5B/7/6

XRD :

Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité
4,0	1728	15,3	25,3w	22,2	77,9
8,0	144	16,0	27,7 w	22,7	27,7
10,5	96	16,8	25,8 w	24,3	18 w
12,1	89	17,2	23 v w	25,7	16,5w
12,8	60	18,4	29,7		
14,0	31,1 w	19,3	41,8		

ATG : pic endothermique à 92°C, sans perte de masse

A.2.1.4.3 Palmitate de Cuivre (Robinet)



Rendement : 90%

IR (cm⁻¹) : 2957 vw; 2914 vs; 2873 vw; 2843 vs; 1704 vw ; 1681vw ; 1584 vs; 1514 w; 1468 m; 1445 m; 1422 m; 1406; 1319; 1118; 830; 794; 741; 721 m; 682; 627

Raman (Infinity): 255s; 313s; 394; 683; 738; 885; 946; 1057s; 1124s; 1293s; 1438s; 2720s; 2845s; 2876s

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 642 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 376 nm ; $\lambda_{\max 3}$: 319 nm

Colorimétrie : L*a*b* 73,2 ; -24,3 ; -14,0 Munsell 2,5B/7/6

XRD :

Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité
4,0	194	12,4	29,8	19,0	16,1 vw
6,1	210	13,6	23,4 w	20,7	41,5
8,1	50	14,4	22,8	21,3	57,4
10,3	57,4	15,1	18	22,6	44,9
11,0	54	16,5	15,6	23,4	23,6
11,6	35	18,4	29,8	24,2	10,6

A.2.1.4.4 Palmitate de Cuivre Recristallisé dans l'heptane (Robinet)

Rendement : 78 %

IR (cm⁻¹) : 2960 w; 2913 vs; 2848 vw; 1584 vs; 1516 w; 1467 m; 1440 m; 1422 m; 1406; 1319; 1313 ep; 1278w; 1234w; 1118; 1098 w; 741ep; 721 m; 682; 627

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 645 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 376 nm ; $\lambda_{\max 3}$: 319 nm

Colorimétrie : L*a*b* 71,8 ; -23,4 ; -13,3 Munsell 2,5B/7/6 (Un peu plus clair)

Analyse élémentaire: Cu :10,81% ; C : 66,9 % ; H :10,98 %, attendues:

Cu :11,04 % ; C : 66,71 % ; H :11,12 %

XRD :

Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité
4,0	330	12,5	36	20,6	33,6
6,1	370	13,6	22,5	21,3	46
8,1	70	14,5	34,2	22,8	40,5
10,3	102,5	15,1	18	23,4	20
11,0	50	16,5	16,5		
11,6	33	18,3	20,5		



A.2.1.4.5 Palmitate de Cuivre Recristallisé 2 fois dans l'heptane (Robinet)

Rendement : 54 %

IR (cm⁻¹) : 2958 w; 2913 vs; 2849 vw; 1585 vs; 1516 w; 1472 m; 1461 w; 1440 m; 1413 m; 1406ep; 1320ep; 1313; 1281vw; 1263vw; 1235vw; 1226vw; 1214vw; 1201vw; 1190vw; 1116; 1092 vw; 798; 716s; 671.

Raman (cm⁻¹) (Infinity) : 229; 264s; 283; 309s; 340s; 394s; 409s;465s; 488s; 647; 674s; 736s; 873; 892s; 907; 948s; 971; 1063s; 1101s; 1131s; 1178; 1298s; 1320; 1368; 1417s; 1443s; 1466s; 2726s; 2849s; 2863s; 2884s ; 2937s ; 2962s

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 643 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 378 nm, $\lambda_{\max 3}$: 322 nm

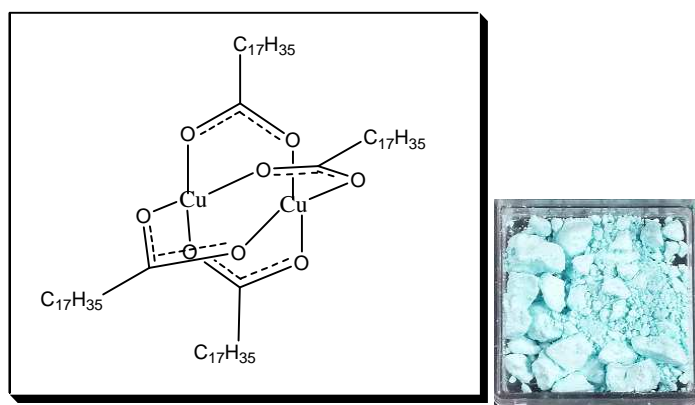
Colorimétrie : L*a*b* 65,8 ; -29,2 ; -14,2 Munsell 10BG/6/6(Un peu plus clair)



XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
4,1	135	11	42,8	19,3	50
6,3	153	12,5	35	23,4	46,1
8,3	40	14,5	25,9		
10,3	53,2	18,8	50,6		

A.2.1.4.6 Stéarate de Cuivre (Robinet)



Rendement : 92 %

IR (cm⁻¹) : 2958 w; 2914 vS; 2872 vw; 2849 s; 1585 vS; 1538 w; 1515 vw; 1467 m; 1445 m; 1422 m; 1315 m; 1118 w; 876 w; 761 w; 721 s; 682; 627

Raman (cm⁻¹) (Infinity) : 218; 253; 291; 364; 396; 434; 690; 732; 888; 946; 1062s; 1127s; 1180; 1295s; 1440s; 2720s; 2876s

UV-Visible : λ_{max1} : 656 nm ; λ_{max2} : 371 nm ; λ_{max3} : 318 nm

Colorimétrie : L*a*b* 83,3 ; -18,2 ; -10,6 Munsell 2,5B/8/4

XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,6	106	11,1	35,6	21,2	35,9
5,5	104	13	22,2	22,9	27,4
7,3	39,4	18,3	19,6	23,4	15,7
9,3	40,6	20,3	27,4	31,6	8,8

ATG : pic endothermique à 125°C

A.2.1.4.7 Stéarate de Cuivre recristallisé dans l'heptane (Robinet)

Rendement : 88 %

IR (cm⁻¹) : 2958 w; 2914 vS; 2849 s; 1591 vS; 1547 ep; 1472; 1438; 1417; 1315 m; 1116 w; 719; 674

UV-Visible : λ_{max1} : 645 nm ; λ_{max2} : 372 nm ; λ_{max3} : 319 nm

Colorimétrie : L*a*b* 77,5 ; -24,4 ; -12,6 Munsell 2;5B/8/4 (légèrement plus sombre)



XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,5	114	11	31,1	23	38,3
5,5	118	12,8	24,6	31,5	9,0
7,3	33,1	19,4	31,8		
9,1	38,3	20,8	31,2		

A.2.1.4.8 Stéarate de Cuivre recristallisé 2 fois dans l'heptane (Robinet)

Rendement : 74%

IR (cm⁻¹) : 2962w; 2914s; 2849s; 1619 ep; 1584s; 1550ep; 1513 vw; 1472; 1441; 1414; 1315; 1115 w; 780 vw; 717; 672

Raman (cm⁻¹) (Infinity) : 288s ; 326s ; 368s ; 429s; 673s ; 731s; 892s ; 923 ; 953s ; 1062s ; 1103s ; 1134s ; 1178; 1298s ; 1367 ; 1439s ; 1467s ; 1772 ; 2441s ; 2724s ; 2846s ; 2885s ; 2937s

UV-Visible : λ_{max1} : 645 nm ; λ_{max2} : 383 nm ; λ_{max3} : 326 ep nm

Colorimétrie : L*a*b* 72.7 ; -25.4 ; -12.8 Munsell 2;5B/7/6

XRD:

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,6	49,3	11,4	19,4	23,3	14,5
5,6	50,6	13,1	13,2	31,5	7,2
7,4	21,4	19,1	14,2		
9,4	20,7	21,2	13,5		



A.2.1.4.9 Stéarate de Cuivre à partir du sulfate (Robinet)

Le stéarate a été obtenu selon la méthode Robinet [Robinet, 2003] en utilisant CuSO₄ · 5 H₂O (1 eq) à la place de CuCl₂ · 5H₂O.

IR (cm⁻¹) : 2955w; 2914s; 2849s; 1585s; 1472; 1442; 1421; 1415; 1315; 1118w; 718; 672

Raman (cm⁻¹) (Infinity) : 244s; 287s; 338s; 362s; 376; 397s; 429s; 457; 485s; 627s; 684s; 710; 739s; 751s; 770s; 783; 860; 875s; 892s; 921s; 949s; 1063s; 1101s; 1130s; 1297s; 1373; 1407; 1437s; 1461s; 2724s; 2846s; 2882s; 2934s; 2965s

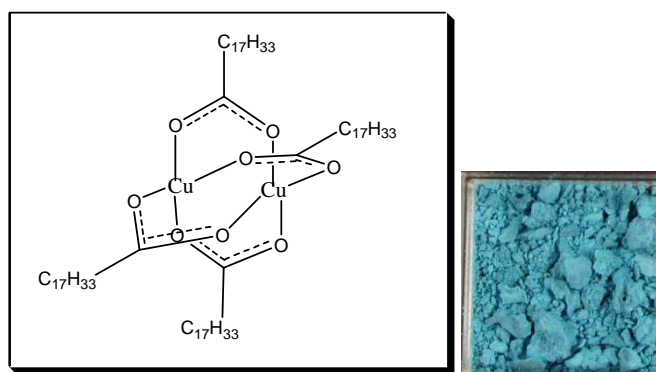
UV-Visible : λ_{max1} : 650 nm ; λ_{max2} : 372 nm ; λ_{max3} : 316 nm

XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,6	63,6	9,3	34,5	21,4	14,0
5,6	58,4	11,1	29,0	23	12,9
7,5	41,5	20,8	14,0		



A.2.1.4.10 Oléate de Cuivre (Robinet)



Rendement : 70%

IR (cm⁻¹) : 3005; 2956; 2918vS; 2851vS; 1584; 1546ep; 1463; 1440; 1415; 1309; 1176; 1115; 1092; 1012; 712; 692; 676

Raman (cm⁻¹) (Infinity): 218s; 254; 285s; 351s; 404s; 446s; 487; 634; 693; 731s; 809; 859; 876s; 895s; 937s; 956s; 969; 1065s; 1098s; 1123s; 1167; 1183; 1213; 1269s; 1299s; 1337; 1361; 1372; 1441s; 1467s; 1529s; 1568s; 1617s; 1658s; 1775s; 1947; 2332; 2443s; 2729s; 2851s; 2890s; 2932s; 3010s

UV-Visible: $\lambda_{\max 1}$: 641 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 374 nm ; $\lambda_{\max 3}$: 322 nm

Colorimétrie: L*a*b* 57,5;-30,5;-17,8 Munsell 10/BG/5/6

XRD :

Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité
4.1	74,0	13,0	12.7 vw	20.4	10.6
6.5	76.8	14.6	17.4	21.5	39.8
8.3	20.7	16,0	11.4	21.9	13.2 w
10.5	45.9	16.7	8.6 vv w	22.6	11.4
11,0	22.07	17.8	11.4	24.5	15.1
12,0	21.08	18.4	18.9	25.3	9,0
12.5	13 vw	19,0	15,0		

A.2.1.4.11 Linoléate de Cuivre (Robinet)

Rendement : 87 %

IR (cm⁻¹) : 3009; 2955 w; 2922 s; 2853; 1739 v w; 1587; 1537; 1415 s; 1379 w; 1319 m; 1270; 1103; 1048; 913; 722 s; 686 s

Raman (cm⁻¹) (Infinity) : 362; 737; 840; 887; 962; 1023; 1078s; 1267s; 1303s; 1442s; 1636s; 1658s; 2729; 2857s; 2876s; 2932s; 3018s

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 617 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 459 nm

Colorimétrie : L*a*b* 31.1;-53.8;11 Munsell 2.5/BG/2/2

XRD : Aucun pic de diffraction observé pour ce composé.



A.2.1.4.12 *Linoléate de Cuivre (Robinet) obtenu par déshydratation*

IR (cm⁻¹) : 3013; 2960ep; 2924 s; 2856; 1740; 1591 s; 1576 ep; 1543; 1456 ep; 1416; 1376 w; 1320 w; 1270 w; 1173 w; 1069 w; 973; 913; 723; 686

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 618 nm; $\lambda_{\max 2}$: 407 nm

Colorimétrie : L*a*b* 28,7; -37,7; 15,5

XRD : Aucun pic de diffraction observé pour ce composé.

ATG : Lors du palier une légère perte de masse (déshydratation) est observable. La décomposition du carboxylate s'observe dès la fin du palier, elle s'effectue en plusieurs étapes.

Analyse élémentaire: Cu : 6,69%; C : 49,93%; H : 6,43% ; attendue : Cu : 10,28% ; C : 69,95%; H : 9,39%



A.2.1.4.13 *Abiétate de Cuivre (Robinet)*

Rendement: 89 %

IR (cm⁻¹) : 2928; 2870; 1693; 1604; 1457; 1397; 1361; 1265; 1190; 1152; 1045; 1025; 963; 939; 885; 826

Raman (cm⁻¹) (Infinity) : 227; 374; 455s; 558; 646; 716s; 830; 888; 924; 971; 1193s; 1304; 1371; 1438s; 1649s; 2934s

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 654 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 332 nm

Colorimétrie : L*a*b* 58,8; -11,5; 3,8 Munsell 7.5/BG/7/4

XRD :



Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité
10,0	64,3	15,3	49,6	19,7	28,6
11,0	48,0	15,9	50,3	20,1	26,0
12,0	40	16,0	48,0	21,0	23,0
13,6	46	16,7	89,0	21,8	23,0
14,0	44,5	17,8	51,6	23,4	20,7
15,0	48,0	18,4	36,7		

A.2.1.4.14 Azélate de Cuivre (Robinet)

IR (cm⁻¹) : 2942 m/w; 2925 m; 2909 m; 2864 w ep; 2850; 1584; 1514 w; 1465 w; 1444; 1435; 1423; 1408; 1366 w; 1344 w; 1311; 792; 722; 681; 626

Raman(Infinity) : 246s; 325s; 401s; 456s; 626s; 684s; 740s; 798s; 861s; 879s; 919s; 950s; 978; 1005; 1044; 1064s; 1095s; 1195; 1233; 1297s; 1319; 1413s; 1426s; 1442s; 1451s; 2849s; 2887s; 2916s; 2936s; 2965

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 648 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 385 nm ; $\lambda_{\max 3}$: 315 nm

Colorimétrie : L*a*b* 58,7; -29,5; -14,5 Munsell 2.5/B/6/6

XRD:

Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité
7,2	308	18,6	38,2	35,6	17,5
10,9	96	21,6	19,4	36,2	17,9
12,8	71,6	23,0	56,0	37,8	15,2
13,4	57,2	25,5	15,0		
14,4	28	30,4	13,6		



A.2.1.4.15 Stéarate de Cu (Gunn I)

Rendement : 60%

IR (cm⁻¹) : 3385 vw; 3299 vw; 3069 vw; 2956 w; 2913 s; 2849 s; 1630 ep; 1599; 1537; 1471; 1411; 1393ep; 1348w; 1333w; 1315w; 1296w; 1275; 1261; 1232w; 1210w; 1187w; 970w; 909; 780w; 717; 677

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 662 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 321 nm

Colorimétrie : Munsell 7,5B/8/4

XRD :

Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité	Position (2 θ)	Intensité
3,6	97,7	12,6	18,1	23,1	29,7
5,6	104	13,8	15,4	25,6	16,9
7,4	24	18,8	27,9	26,4	15,2
9,4	23,6	20,6	22,7	33,0	11,8
11,2	11,5	22,3	22,7		



A.2.1.4.16 Stéarate de Cu (Gunn I) haute T

La réaction a été conduite à 60°C

Rendement : 72%

IR (cm⁻¹) : 3320 large bande; 2956 w; 2915 s; 2849 s; 1638 ep; 1577; 1533; 1469; 1431w; 1414ep; 1402; 1317vw; 1261; 1109; 718; 621

UV-Visible : $\lambda_{\max 1}$: 657 nm ; $\lambda_{\max 2}$: 369 nm ; $\lambda_{\max 3}$: 308 nm

Colorimétrie : Munsell 5,0/PB/6/8



XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,5	49,6	11,4	18,2	21,7	44,5
4,5	38,6	17,8	24,6	22,9	31,8
5,6	64,6	18,4	18,5	23,9	48,7
7,0	51,6	20,0	30,5	25,6	16,8
9,5	19,8	20,6	25,3	39,6	10,1

A.2.1.4.17 Stéarate de Cu (Gunn II)

Rendement : 73%

IR (cm⁻¹) : 2956 w; 2914 s; 2849 s; 1638 ep; 1583s; 1516 w; 1472; 1458 w; 1441; 1412; 1315; 1114 ; 716; 670

UV-Visible : λ_{max1} : 631 nm ; λ_{max2} : 376 nm ; λ_{max3} : 312 nm

Colorimétrie : Munsell 2;5/B/4/8

XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,8	21,8	12,3	43,8	22,9	20,1
4,5	16,5	14,4	16,1	24,1	59,9
5,8	31,1	16,2	14,3	25,4	25,1
6,6	38,6	17,1	17,7	28,6	12,8
8,0	14,5	17,5	15,6	30,6	11,9
9,8	14,0	19,1	15,4	34,7	11,1
10,2	30,2	20,6	17,0	37,9	9,2
11,3	18,1	21,5	77,1	43,1	8,7



A.2.1.4.18 Stéarate de Cu (Seghrouchni)

Rendement : 71%

IR (cm⁻¹) : 2953 w ; 2916 s ; 2848 s ; 1609ep ; 1587; 1559; 1473;1463; 1423 ; 1413 ; 1393w ; 134w1; 1317w ; 1299w ; 1280w ; 1262w ; 1244w ; 1225w ; 1205w ; 730 ; 717 ; 646

UV-Visible : λ_{max1} : 678 nm ; λ_{max2} : 393 nm ; λ_{max3} : 310 ep nm

Colorimétrie: Munsell 10BG/8/2

XRD

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,5	25,9	9,1	12,0	25,3	21,9
5,4	30,3	18,2	7,5	29,3	6,5
7,2	11,8	21,2	19,9	42,2	8,8



A.2.1.4.19 Octanoate de Cu (Lomer)

Rendement : 37%

IR (cm⁻¹) : 2950 ep ; 2923 ; 2856 ; 1705 ; 1618w ; 1586w ; 1458 ; 1412 ; 1277 ; 1230 ; 1206ep ; 1111 ; 931 ; 787 w ; 724 ; 667

Colorimétrie: Munsell 5BG/4/6

XRD :

Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité	Position (2θ)	Intensité
3,9	1392	14,1	27,9	20,1	30,5
8,1	103,9	15,5	21,4	22,2	86,4
10,7	79,2	16,3	21,4	22,8	28,6
11,1	47,4	16,8	28,6	24,8	17,5
11,8	61,0	17,9	24,0	28,7	14,3
12,1	59,8	18,5	40,3		
12,8	70,8	19,4	55,2		

A.2.2 Préparation des mélanges pigment- liant

Plusieurs pigments préparés par reconstitution d’anciennes recettes (vert de gris et résinate), des sels (chlorures), ainsi que des carboxylates de cuivre de référence (acétate) et obtenus par synthèse (stéarate) ont été mélangés dans différents liants en proportions variées pour tester l’influence sur le brunissement du type de ligand, de l’état d’oxydation du métal et du nombre d’insaturations du liant (voir Tableau IV-1 A-1).

A.2.2.1 Les réactifs

L’huile de lin et l’huile de lin cuite ont été fournies par le fournisseur des métiers d’art « Laverdure» (Paris). Elles sont fabriquées à partir des graines de lin du Nord de la France, du Maroc, d’Argentine, d’Inde, extraites par mouture et pressage.

L’huile de lin cuite a été chauffée à plus de 100°C dans des cuves fermées, pendant 8 heures environ, pour la pré-polymériser.

L’huile de noix, a été fournie par Kremer Pigmente (huile de noix raffinée). Par rapport à l’huile de lin elle contient une proportion plus grande d’acide linoléique, et une concentration plus faible d’acide linoléique. (Voir tableau 1.1). La colophane et l’essence de térébenthine sont fournis par la boutique « Laverdure» (Paris).

Le vert de gris a été obtenu par reconstitution d'une recette traditionnelle, grâce au travail d'une étudiante en L3 en préservation des biens culturels, à l'Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne: Aïda Menouer. La recette choisie est la n° 83 du Manuscrit de Bologne, *Il libro dei segreti*. XV^{ème} siècle, en traduction de Merrieffield³⁴ (voir IV.1).

Les sels de cuivre ont été fournis par Acros ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; CuO ; Cu_2O) ou par Strem Chemical (CuCl , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Le sel sodique de EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) a été fourni par Aldrich.

Les carboxylates de cuivre ont été obtenus par la méthode « Robinet », comme décrit en A.2.1.2.1.

Tous les réactifs ont été utilisés directement sans purifications ultérieures.

A.2.2.1.1 *Le complexe CuEDTA*

Le CuEDTA a été synthétisé en mélangeant à température ambiante le sel sodique de l'EDTA (1 eq) et 25 mL d'une solution aqueuse de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1 eq). L'ajout du sel disodique d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) fait virer la solution du bleu claire au bleu intense. Le produit cristallise par évaporation lente de l'eau à pression réduite.

A.2.2.1.2 *La reconstitution du résinate*

Pour la reconstitution du résinate de cuivre la recette de Turquet de Mayerne, XII^{ème} siècle [De Mayerne, 1958] a été choisie. Cette recette a été modifiée en tenant compte des indications de Birelli, un auteur florentin, comme indiqué par P. Ball [Ball, 2001]. Cet auteur suggère d'utiliser une faible quantité de vert-de-gris, seulement une once (environ 30 gr) pour une livre (Environ 500 gr) de térébenthine

La colophane (5,08 g) a été dissoute dans l'essence de térébenthine (3,95 g) à une température d'environ 100°C et l'acétate de cuivre anhydre (310 mg) a été ajouté à chaud à la solution.

Le mélange avec l'huile de lin et l'huile de lin cuite (en proportion résinate/huile 1: 2 V/V) a été effectuée à chaud, parce que le résinate, une fois retiré de la source de chaleur devient rapidement très visqueux.

³⁴ Original treatises on the arts of painting, Vol .II, Murray, London,1849. 2nd ed. Dover, N.Y, 1967, p.419

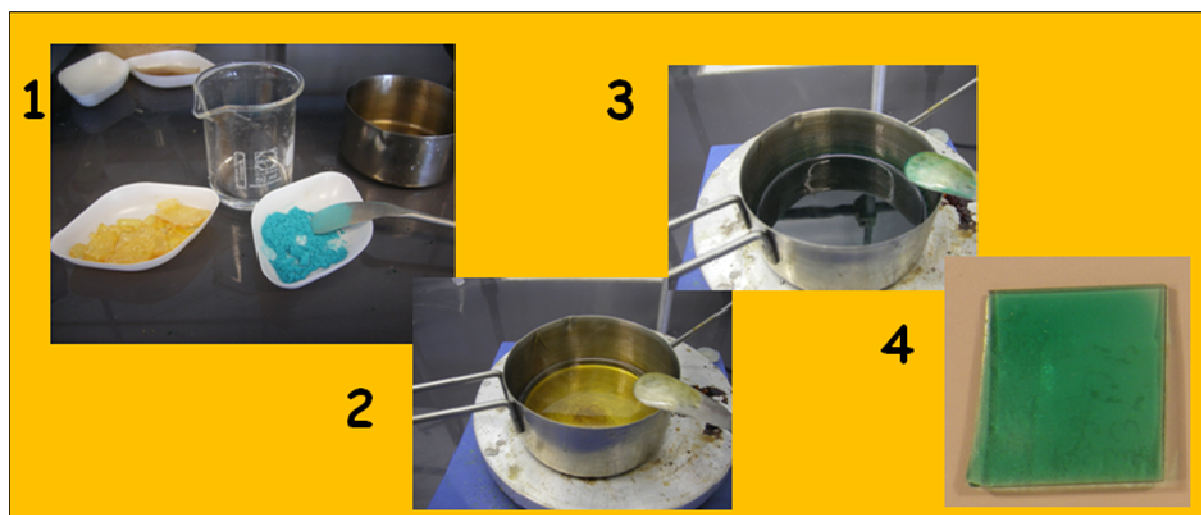


Figure A-2: Reconstitution du Résinate de cuivre
1: les « ingrédients » : l'acétate de cuivre, la colophane et l'essence de térébenthine
2: dissolution de la résine
3: L'ajout du pigment
4 : le résinate étalé sur lame de verre

A.2.2.2 Rapport pigment/liant:

Plusieurs mélanges présentant différentes proportions pigment-liant ont été testés comme indiqué dans le Tableau A-2.

L'acétate a été mélangé aux huiles en proportion du 2, 5 ou 10% en poids par rapport au poids de l'huile, le résinate en proportion 1:2 V/V (5mL de resinate + 10 mL d'huile).

Tous les autres pigments, sels et complexes de cuivre (Vert de gris, Chlorures, Cu-EDTA et Stéarate) ont été mélangés au 2% en poids par rapport au liant (par exemple 20 mg de vert de gris + 980mg d'huile de lin).

Les carboxylates ont tous été vieillis en absence de liant, à exception du stéarate qui a été mélangé à l'huile de lin.

A.2.2.3 Le dépôt des échantillons :

Les pigments ont été broyés dans un mortier en ajoutant le liant peu à peu. Ensuite, ils ont été étalés sur des lames de verre pré-polies, à l'aide d'un appareil Spin coater, SPIN-150, afin d'obtenir des épaisseurs les plus uniformes possibles. La vitesse de rotation utilisée est comprise entre 80 et 180 rpm pour des temps variables de 2 ou 3 minutes. L'ensemble des composés choisis, les conditions de dépôt et le type de

vieillissement appliqué (thermique ou à la lumière) sont indiqués dans le tableau suivant (Tableau A.2):

N°	Pigments et sels de cuivre		liant	%	Dépôt		lumière	T °C
					rpm	temps (s)		
1	-		HL	-	150	120	x	x
2	-		HLC	-	180	120	x	x
3	acétate anhydre		HL	2 % w/w	120	180	x	x
4				5% w/w	80	180		x
5				10 % w/w	80	180		x
6			HLC	2% w/w	120	120	x	x
7			HN	2% w/w	120	180		x
8	Vert de gris		HL	2% w/w	120	180	x	x
9			HLC	2% w/w	120	120	x	x
10	Resinate		-	-	80	180		x
11			HL	1:2 V/V	80	180		x
12			HLC	1:2 V/V	120	120		x
13	CuCl		HL	2% w/w	80	180		x
15	CuCl ₂		HL	2% w/w	80	180		x
17	Cu-EDTA		HL	2% w/w	-	-		x
18	palmitate	C16 :0	-	-	-	-	-	x
19	stéarate	C18 :0	HL	2% w/w	80	180	-	x
20	oléate	C18 :1	-	-	-	-	-	x
21	Linoleate	C18 :2	-	-	-	-	-	x
22	Linolineate	C18 :3	-	-	7000	80	-	x

Tableau A-2 : Liste des échantillons qui ont subi un vieillissement. HL: Huile de lin ; HLC : huile de lin cuite, HN : Huile de noix

Les échantillons ont été étalés sans appliquer aucune couche de préparation en partant de l'hypothèse que la dégradation du pigment est due aux interactions superficielles et non à celles avec le support (en effet le brunissement est visible généralement seulement en surface des coupes stratigraphiques).

L'épaisseur des couches varie entre 100 et 300 µm. Elle a été mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektak150.

Chaque échantillon a été étalé en deux exemplaires, de façon à avoir une référence pour comparer les effets de vieillissement accéléré.

La référence a été gardée au noir et à température ambiante.

A.2.2.4 Le vieillissement

A.2.2.4.1 Le vieillissement thermique

Le vieillissement a été conduit pendant 21 jours, dans une étuve (Bioblock Scientific 45001) à 60°C sous vide (-30 inHg³⁵), pour empêcher, ou au moins réduire fortement, la présence d'oxygène et humidité et donc réduire les paramètres à prendre en compte.

Les échantillons qui ont subi un vieillissement thermique sont indiqués dans le Tableau A-2.



Figure A-3: Etuve utilisée pour le vieillissement thermique

A.2.2.4.2 Vieillissement à la lumière

Les échantillons ont été exposés pendant 600 heures, dans une enceinte de vieillissement Sun test XLS+ Atlas, en utilisant quatre lampes à Xenon, sans filtre, pour irradier entre 300 et 800 nm avec une puissance totale de 765 w/m².

Malgré le système de refroidissement de l'appareil, la température a atteint 35°C, en ajoutant donc un effet partiel de dégradation thermique.

³⁵ Voir note 24 :-30 inHg \approx -1atm, en effet 1 atm correspond à 29.92 inHg (inch of mercure) à 0°C



Figure A-4 : Système de vieillissement à la lumière

A.2.2.5 Tests complémentaires

Pour évaluer l'effet de l'oxygène et de l'humidité sur le processus de brunissement des tests complémentaires ont été effectués: un vieillissement thermique en présence d'oxygène et une déshydratation.

Le vieillissement thermique a été effectué dans l'étuve (Bioblock scientific 45001), à 60°C, mais sans faire le vide (Figure A-3), pendant 19 jours.

La déshydratation a été effectuée sous vide dans un four à boules chauffant (Buchi, glass oven B580). La température est montée jusqu'à 260°C en 2 heures.

Les échantillons qui ont subi ces tests complémentaires sont résumés dans le tableau suivant (Tableau A-3) :

Pigment		liant	%	Déshydratation	T °C+O ₂
acétate anhydre		-		X	
		HL	2 % w/w		x
		HLC	2% w/w		x
Résinate		-	-		x
		HL	1:2 V/V		x
		HLC	1:2 V/V		x
Octanoate	C8 :0	-		x	
palmitate	C16 :0	-	-	x	
stéarate	C18 :0	-	-	x	
Linoléate	C18 :3	-	-	x	

Tableau A-3 : Echantillons soumis aux tests complémentaires

A.2.3 Les modèles de peinture

Six modèles de peinture sur toile ont été fournis par Francesca Bettini [Bettini, 1998], restauratrice de l'Opificio delle Pietre Dure de Florence, et la description de la préparation des échantillons est issue de sa thèse.

Les couches picturales, résumés dans le Tableau A-4, ont été appliquées sur une toile pré-préparée avec une « imprimatura³⁶ » de gypse et de colle de lapin.

N°	Composition de la couche picturale
1	Vert de gris + huile de lin
2	Résinate de cuivre
3	Vert de gris + jaune d'œuf
4	1 Vert de gris en jaune d'œuf + huile de lin 2 Résinate de cuivre
5	1 Vert de gris + blanc de plomb ((PbCO ₃) ₂ · Pb(OH) ₂) + huile de lin 2 Résinate de cuivre
6	1 Jaune de Plomb (Pb ₂ SnO ₂) + huile de lin 2 Résinate de cuivre

Tableau A-4: Echantillons fourni par Francesca Bettini [Bettini, 1998]

Le vert de gris utilisé dans les préparations est un mélange d'acétates basiques de cuivre obtenus par trois différentes méthodes.

La première est une reconstitution de l'ancienne recette traditionnelle : des lames de verre ont été placées dans un pot de terre cuite contenant du vinaigre et des résidus de vin. Après quelques semaines la patine formée a été grattée et lavée avec de l'eau et du vinaigre.

Les deux autres méthodes ont utilisé une procédure chimique artificielle à partir du sulfate de cuivre.

Dans un cas, du cuivre métallique a été obtenu par oxydoréduction d'une lame de zinc dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Le cuivre, réduit par le Zn, se dépose sur la lame. Ensuite il a été décollé des lames et acidifié par de l'acide acétique.

Dans l'autre cas, la solution de sulfate de cuivre a été traitée avec de l'hydroxyde de sodium pour obtenir de l'hydroxyde de cuivre, qui a ensuite réagit avec de l'acide

³⁶ Couche préparatoire

acétique pur. L'acétate basique a été broyé et lavé avec de l'eau et du vinaigre, avant d'être utilisé pour peindre.

Le résinate de cuivre a été obtenu par réaction du vert de gris avec la térébenthine de Venise et de l'huile de lin.

L'auteur ne précise pas les proportions utilisées.

Les modèles, produits en 1998, ont vieilli naturellement pendant 15 ans. De plus, chacun de six modèles a subi, sur une moitié de sa surface un vieillissement accéléré par exposition à une lampe de Wood pendant 295,5 h.

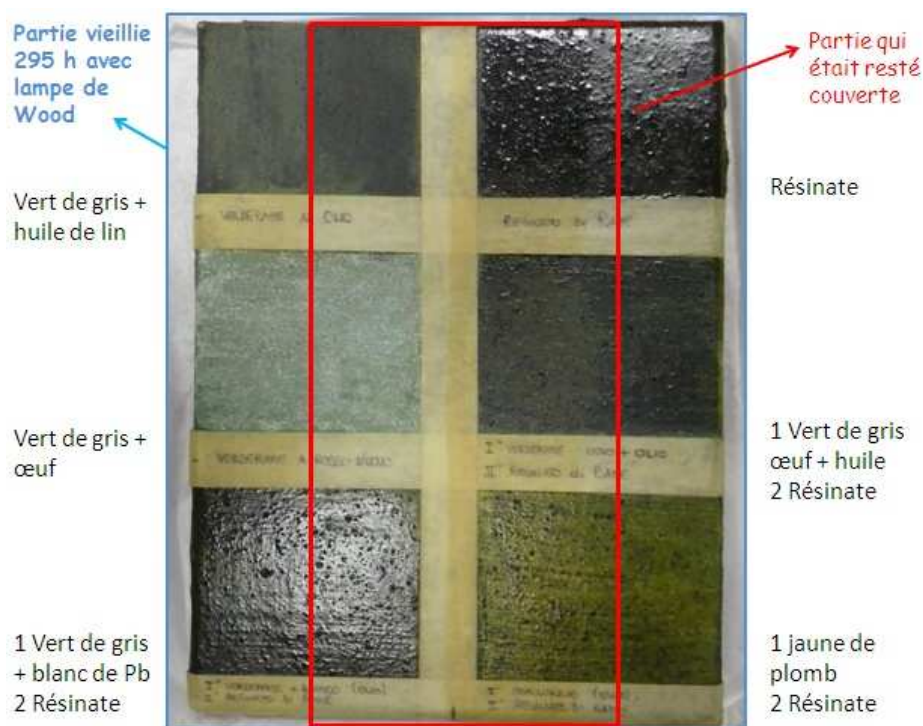


Figure A-5: modèles de peinture [Bettini, 1998]

A.2.4 Les coupes stratigraphiques

Grâce au travail de Camille Bourdiel, étudiante du M1 en Conservation-restauration à l'École du Louvre, soixante-deux coupes d'œuvres [Bourdiel, 2012] ont été choisies, parmi toutes les peintures étudiées au C2RMF depuis les années 1970 jusqu'au nos jours. Cette sélection s'est appuyée sur les rapports d'analyses décrivant les échantillons et les résultats de leur caractérisation.

Les œuvres sélectionnées sont des peintures sur bois ou sur toile datant du XV^e au XVII^e siècle. Toutes sont supposées contenir des pigments verts à base de cuivre de type organométallique.

A partir du tableau rédigé par Camille Bourdiel, 13 coupes³⁷ où les altérations étaient visibles ont été sélectionnées, pour des études au microscope électronique à balayage (M.E.B.). Ces coupes proviennent de différentes écoles de peinture :

4 de l'école française; 6 de l'école italienne; 3 provenant de l'école germanique.

Les indications concernant les tableaux impliqués (Figure A-6/Figure A-15) et la zone de prélèvements des coupes analysées au MEB sont décrites dans le tableau suivant (Tableau A-5).

Les coupes ont été observées au microscope optique et au MEB par Remi dos Santos, étudiant en M1 Chimie à l'université de Cergy-Pontoise [Dos Santos, 2012].

Titre œuvre	Auteur	Date	école	Coupe	Localisation	Altération
Pieta ou déposition de croix	Jean Fouquet	1420-1481	française	3453	Manteau du vieillard à droite	OUI, dans la couche 3
				3454	Vert, même vêtement au niveau du bras droit	OUI
				3340	Vert du chapeau du vieillard	NON
L'arrestation du Christ	Henri Met de BLES	v.1550	française	3661	vêtement d'un homme vu de dos	OUI pour la partie supérieure de la coupe
Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine	Piero di Cosimo (attribué à)	v. 1480	italienne	2358	Brun ombre, décor du foulard de la sainte	OUI

³⁷ Parmi les 62 œuvres contenant du cuivre organométallique, 37 ont été observées au microscope optique, pour ensuite choisir 13 coupes stratigraphiques dont l'étude méritait d'être approfondie.

Annexe A : Partie expérimentale

Saint Jean-Baptiste	Luca di Paolo di Niccolo Paoluccio, anciennement Attribué à Francesco di Gentile	1470-73	italienne	1888	Brun sur vert de l'architecture	Deux possibilités : - couche brune originale. brunissement du pigment au cuivre - la couche brune est une matière résineuse ancienne avec migration des éléments minéraux ou arrachage de pigments verts lors de la pose du vernis.
Madone de Lorette	Raphaël	1509-1510	italienne	2077	Fond au-dessus du voile	Oui, mais avec incertitude
				2101	Dans le voile	Peut être en surface
Saint Jean l'Évangéliste et Saint Erasme	Anonyme	1475-1499	germanique	2011	Couleur sombre du carré cachant la partie inférieure de la robe de St Nicolas	NON ?
Le retable des dominicains	Martin Schongauer (atelier)	1480-1490	germanique	15754		NON
Jeune Saint Jean et Saint Antoine	Niccolo da Foligno	1477-1480	italienne	1451	vert du sol. x = 8cm, Y = 3cm	NON
Le baptême du Christ	Maître de Rheinfelden (actif milieu XVe siècle)	1425-1475	germanique	17014	7cm gauche 30cm bas.	OUI
La Vierge et l'Enfant entre Saint Jean l'Évangéliste, Sainte Brigitte de Suède et deux anges	Ansano Ciampanti	Fin XVe siècle-début XVIe siècle.	italienne	2160	vert, robe du saint	NON

Tableau A-5 : Corpus d'œuvres choisies pour l'analyse au MEB

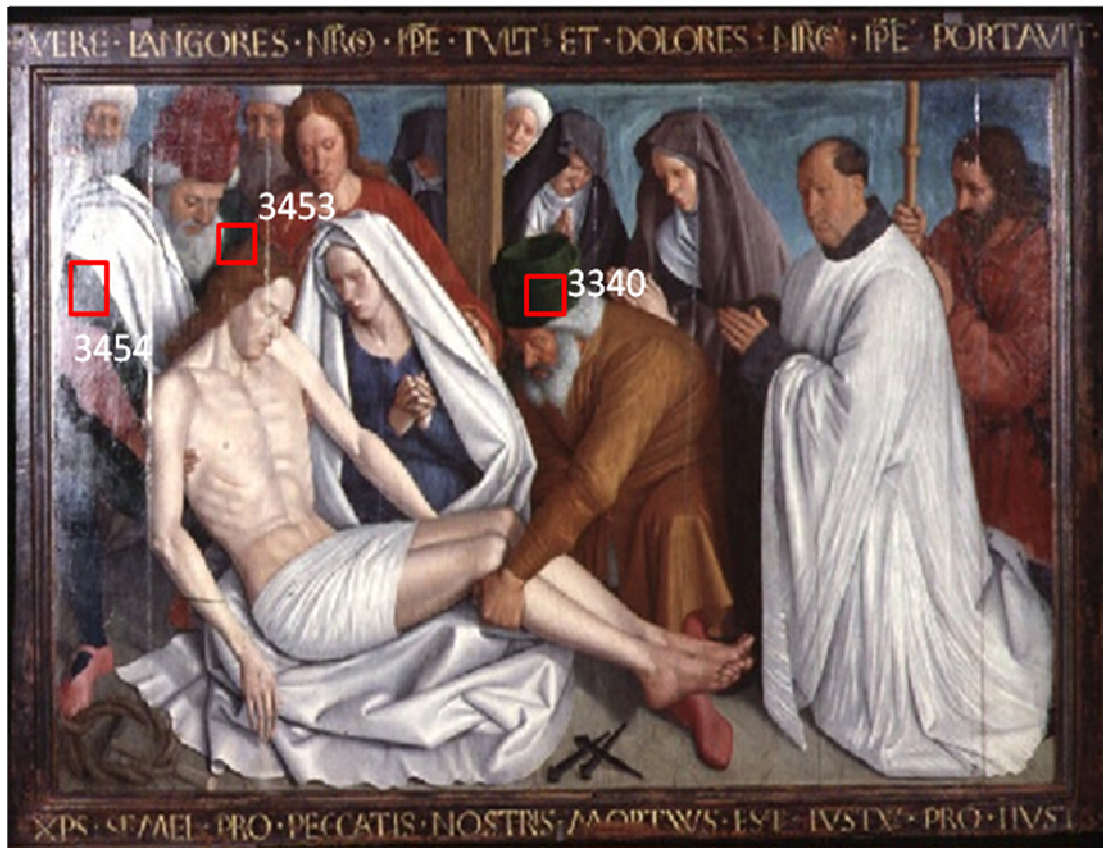


Figure A-6: Pieta ou déposition de croix, Jean Fouquet, 1420-1481 ; France, Nouans-les-Fontaines, église, F2585, coupes 3453; 3454 ; 3340

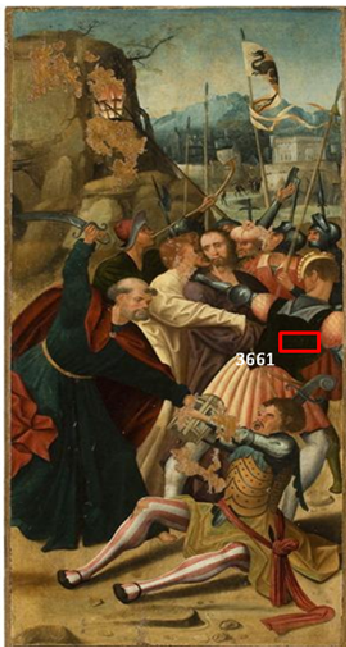


Figure A-7: L'arrestation du Christ, Henri Met de BLES, V. 1550, Paris, Musée des arts décoratifs, PE 154, F14727, coupe 3661



Figure A-8 : Vierge à l'Enfant entre Saint Jean-Baptiste et Sainte Madeleine, attribué à Piero di Cosimo;1480, Strasbourg, musée des Beaux-Arts, n°44991 , F2879, coupe 2358



Figure A-10: St Jean Baptise, Luca di Paolo di Niccolo Paoluccio, anciennement attribué à Francesco di Gentile, 1470-1473; Avignon, Musée du Petit Palais INV 20269 / Campana 186, F2648, Coupe 1888, brun sur vert de l'architecture

Figure A-9: Madone de Lorette, Raphael, 1509-1510, Musée Condé, Chantilly, F4725, coupes 2077 et 2101

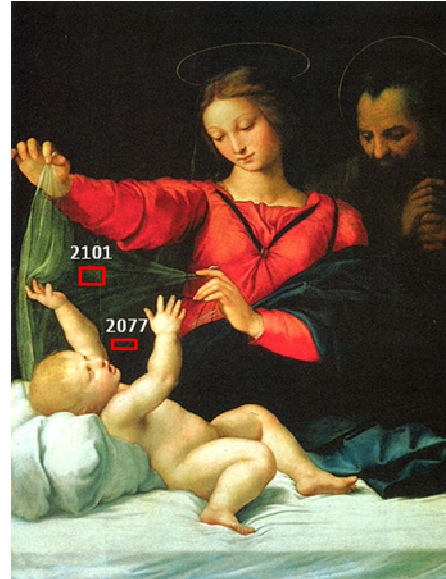


Figure A-11: Saint Jean l'Evangeliste et Saint Erasme, Anonyme, 1475-1499, Colmar, musée d'Unterlinden, 88 RP 542, F173, coupe 2011





Figure A-12: Le retable des dominicains, Martin Schongauer (Atelier), 1480-1490, Colmar, musée d'Unterlinden, 88 RP 45, F 18087, coupe 15754.

Figure A-13: Jeune Saint Jean, Niccolo da Foligno, 1477-1480, Avignon, musée du Petit Palais, n° 2043, F 4323, coupe 1451



Figure A-14: Baptême du Christ, Maître de Rheinfelden, 1425-75, Dijon, musée des Beaux-Arts, D215, C2RMF68408, coupe 17014





Figure A-15: La Vierge et l'Enfant entre Saint Jean l'Evangéliste, Sainte Brigitte de Suède et deux anges, ansano Ciampanti, Fin XV^e siècle-début XVI^e siècle, Avignon, musée du petit Palais, dépôt du Musée du Louvre, MI 542 / Campana 255, F4264, coupe 2160

Annexe A : Partie expérimentale

Coupe	Couche	Première analyse	Analyse Quantitative
3453	1) Préparation	Eléments présents: Pb, Ca, Cl, Sn, Si, Al (= Fe, Ti, Mg,...)	majoritairement Pb (75 à 90%). Zone brune composée de Pb et de Ca (<70% et <10% de Ca). Trace de Sn et de Cu (Le cuivre provient des couches supérieur).
	2) Couche verte	Eléments présents: Cu, Pb, Ca, S, Cl, K, P, Al, Si (=Fe, Mg, Ti)	cuiivre majoritaire +des grains de Pb. Présence aussi d'aluminosilicate, de Cl et de Ca en petite quantité. Z
	3) Couche verte	Eléments présents: Cu, Al, Si, S, Cl, K	cuiivre en majorité. Présence de Cl, de S et d'aluminosilicate. %)
	4) Couche verte claire	Eléments présents: Pb, Si, Al, Ca, Cr, Ba, Cu.	Pb en majorité. Couche verte d'oxyde de chrome et jaune de chromate de Barium. Présence de barium de calcium et d'aluminosilicate.
3661	1)Préparation	Eléments présents: Pb, Ca, Al, Si, Hg, S, Cl	Couche de plomb en majorité. Plusieurs grain composé de Ca (71%). Quelques grains de vermillon (Hg 66%, S 11,5%) et d'alumino silicate (Si 31%, Al 9,5%, K 13%). Zone globale: Pb (80 à 85%), Ca (1 à 2%), Cl (1 à 2%)
	2)Couche verte clair	Elémnts présents: Pb, Sn, Cu, Cl, Si, Ca, Al	Couche de Cu et de Pb. Présence d'alumino-silicate de Cl et de Ca. Trace de grain de Sn. Zone globale: Cu (40 à 45%), Pb (20 à 35%), Ca (2 à 4%), Cl (2 à 5%), Al (2 à 5%), Si (2 à 4%)
	3)Couche verte	Eléments présents: Cu, Ca, K, Si, Cl, Pb, S	Couche de Cu en majorité. Présence d'alumino-silicate, de grain de Ca et de Cl. Gros grain de carbone à gauche. Zone globale: Cu (65 à 70%), Ca (1 à 5%), Al (1 à 2%), Si (1 à 2%), K (1 à 2%), Cl (1 à 2%)
	4)Couche brune = Vernis?	Eléments présents: S, Cl, K, Ca, Cu, Pb	Couche extrêmement fine. Trace de différents éléments.Couche de C. Trace de Pb, Ca, K, Cl Cu

Coupe	Couche	Première analyse	Analyse Quantitative
2358	1)Préparation	Éléments présents: Pb, Fe, Cu, C, O et trace d'Al. Selon la position, le Fer est présent ou non.	Couche semble être de Carbone. A droite le Fe (entre 20 et 90 %) suivis du Cu (10 à 65 %), A gauche, disparition du Fe, le Cu apparaît en grande quantité (de 50 à 75%).
	2)Couche verte pâle (blanche)	Éléments présents: Pb, Cu, Cl, Ca, Alumino-silicate (donc Al, Si, Fe, K). Ce complexe alumino-silicate donnerait la couleur rouge à un grain.	le Pb et le Cu sont en grande quantité (Cu < 50%). Le Fer n'apparaît pas tout seul et est toujours accompagné de Si et d'Al.
	3) Couche verte sombre	Eléments présents:Cu, Al,Pb,Si,Ca. Remarque: Un gros grain apparaît qui serait composé de Si, de Cu et de Ca, il pourrait s'agir de bleu égyptien (CaCuSi4O10). Rem: Ces deux couches semblent faire partis d'une seule.	En moyenne le Cu se trouve à 70%.Cette couche contient certain grain de blanc de Pb (5 à 10% en moyenne et en quantité sur toute la couche). Sur le gros grain au centre (Hyp: bleu égyptien), le taux de Si monte à plus de 50%.
	4)Couche verte sombre		
	5)Couche brune = Vernis?	Eléments présents: Si, Ca, Cu, Pb, Al (Fe, Ti =SiAl)	En majorité du C. Les éléments de cette couche varient beaucoup selon les zones et sont relatifs; Une zone à gauche contient beaucoup de Pb(35%), Ca (25%) de K (13%). La deuxième contient en majorité des Alumino Silicate, ainsi que les éléments en résultant.

Coupe	Couche	Première analyse	Analyse Quantitative
1888	1)Préparation	Éléments présents: Ca, Pb, Ag, S,Mg, Si, Al, Fe, Cl, K, Sn	Cette couche contient plusieurs éléments contenant beaucoup de grain de Ca (Calcite?).
	2)Couche verte clair	Éléments présents: Pb, Sn, Cu, Ca, Cl	Cette couche contient de nombreux grain de plomb et d'étain en grande quantité.
	3)Couche verte	Éléments présents: Cu, Pb, Ca, Si, S, Cl, K, P, Al	Cette couche contient une grande quantité de Cu et de Pb. Du Ca apparaît en quantité moyenne. Il y a aussi apparition de Si, S, Cl, K, P et des traces d'Al.
	4)Couche verte sombre	Éléments présents: Ca, Cu, K, Cl, S, Si, Al, Na, Pb, Ag.	Cette couche contient de très nombreux éléments, en majorité du Ca et du Cu, ainsi que du Cl et du S. En petite quantité, il y a présence de K, Si, Al, Na et Mg.
2077	1)Couche sous-jacente blanche	Éléments présents: Pb, Sn, Hg et S (sur une zone)	Pb en grande quantité (60 à 80%). Grain orange de Sn (60% Pb et 25% Sn); Un grain de vermillon HgS (80/15%)
	2)Couche verte clair	Éléments présents:Cu, Pb, Sn	Grain d'étain(=jaune de Pb/SN ?) (20% Sn, 60% Pb), Grain de Pb (70%) et zone globale (50% Cu, 25/30% Pb)
	3)Couche verte	Éléments présents:Pb, Sb, Cu, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Mg, As	Cuivre en majorité (env 35-55%); Plusieurs grains jaune d'antimoine (=Antimoine de Plomb=Jaune de Naples?) Présence d'Arsenic en petite quantité 5% (;
	4) Couche Verte	Éléments présents: Pb, Cl, Al, Si, K, Mg,Fe, Mn, Sn, Sb	Cuivre en majorité (env 35-60%) Pb en minorité (inf à 10%); Quelques grains de blanc de Pb (75%);Quelques grain de jaune de Sn/Pb et de Pb/Sb; Présence d'aluminocilicates Al/Si (5/10%)
	5)Couche verte sombre	Éléments présents:Cu,Cl, Al	Cuivre en majorité (env 60-65%); Trace de Cl et d'Al
	6)Couche verte sombre couche résineuse très sombre	Éléments présents: C en quasi totalité, Pb, Cl Ca	Couche de C
	7)Couche brune	Al Si Cl K Cu Mg Fe	

Coupe	Couche	Première analyse	Analyse Quantitative
2101	1) Couche verte clair	Eléments présents: Cu, Pb, Sn, Cl	Grain d'étain et plomb (=jaune de Pb/Sn), Grain de Pb et grain de Cu. Zone globale: Pb (55 à 70%), Sn (10 à 14%), Cu (9 à 17%)
	2) Couche verte clair	Eléments présents: Cu, Pb, Sn, Cl, Al, Si, Ca, Ti, K	Grain d'étain et plomb (=jaune de Pb/Sn, 47%/38%), Grain de Pb et grain de Cu (45 à 70%). Trace d'alumino silicate accompagné de métaux (
	3) Couche verte clair	Eléments présents: Cu, Pb, Al, Si, Sn, Cl	Grain de Cuivre (>70%), de plomb, d'étain (=Jaune d'étain), aluminosilicate. Zone Globale: Cu (45 à 50%), Pb (25 à 27%), Sn (4 à 5%), Al (1 à 2%), Si (2 à 3,5%), Cl (1%)
	4) Couche Verte	Eléments présents: Cu, Al, S, Cl, K, Ca	Grain de Cuivre. Eléments divers en faible quantité. Zone globale: Cu (>70%), Al (2 à 3%), K (1 à 2%), Ca (1%), Cl (1 à 3%), S (1 à 2%)
	5) Couche verte	Eléments présents: Cu, K, Cl, Al	Grain de Cuivre (80%). Zone globale: Cu (>75%), Cl (1 à 2%), Al (1,5 à 2%), K (1%)
	6) Couche verte sombre	Eléments présents: Cu, Pb, K, Ca, Cl	Couche extrêmement fine.
	7) Couche verte sombre	Non analysé. Couche extrêmement fine.	
2011	1) Préparation	Eléments présents: Ca, Al, Si, Pb	Couche de préparation en majorité à base de Ca. Présence de Pb et d'aluminosilicate. Zone globale: Ca (60%), Pb (env 5%), Al (3%), Si(2%)
	4) Couche verte pâle (blanche)	Eléments présents: Cu, Pb, Cl, K, Si, Ca, Sn, Al, K, Fe, Mg	Zone de Pb en grande quantité, et de grain d'azurite (70% Cu). Etain et aluminosilicate présent en faible quantité. Zone globale: Pb(>70%), Cu (<10%), Al (1%), Si (1%)
	5) Couche verte	Eléments présents: Cu, Pb, Sn, Al, Si, Cl, Ca, K, Fe, Mg	Grain de Cuivre. Quelques éléments; K, Cl, Pb, Ca. Zone globale: Cu (50 à 75% selon les zones), Pb (0% à droite, 15 à 20% à gauche), K (2,5 à 4%), Cl (2 à 3%), Ca (1,5 à 4%)
	4) Couche verte sombre	Eléments présents: C, O, Si, Ca, K, Al, Cu, Pb	

Tableau A-6 : Résultats de Analyses sur les coupes stratigraphiques [Dos Santos, 2012]

Résumé

Caractérisation de composés hybrides organique-inorganique à base de cuivre rencontrés en peinture : étude de leur formation et transformation

Cette thèse, financée par la Fondation des Sciences du Patrimoine, Patrima, a pour but la compréhension du mécanisme chimique responsable du brunissement de certains pigments verts à base de cuivre, sous forme de complexes organométalliques, utilisés en peinture de l'Antiquité à la Renaissance. Il s'agit du « vert de gris » et du « résinate de cuivre ». La variation chromatique de ces pigments engendre une perte de lisibilité de l'œuvre et pose un important problème de conservation. La détermination des réactions impliquées dans l'altération est fondamentale pour définir une méthodologie d'intervention.

Afin de clarifier le mécanisme responsable du changement de couleur il est nécessaire d'étudier d'une part la géométrie du centre métallique et d'autre part la nature des liaisons cuivre-ligand.

Dans ce but une stratégie multianalytique a été développée. Elle est basée sur la reconstitution des composés utilisés par les artistes et de ceux qui peuvent se former dans les couches picturales, et sur leur caractérisation, avant et après un vieillissement accéléré (thermique ou par exposition à la lumière).

La synthèse de ces systèmes modèles a permis d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres (solvant, pH, température et temps de réaction) sur la structure des complexes.

Les produits de départ et les composés de dégradation ont été analysés par différentes techniques. L'étude des morphologies et la répartition chimique du cuivre au sein des systèmes est réalisée par MEB -EDS. La structure moléculaire a été caractérisée par IRTF, diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons X et par résonance paramagnétique électronique.

La caractérisation des produits de dégradation présents dans la phase organique est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. En parallèle l'étude de leurs propriétés optiques a été réalisée par spectroscopie UV-visible.

Les données collectées sont comparées à celles obtenues, par les mêmes méthodes analytiques, sur des échantillons de couches picturales prélevés sur des œuvres peintes plus ou moins altérées.

Ce travail comparatif a permis à la fois de mieux comprendre les mécanismes de formation et de transformation au cours du vieillissement de ces systèmes hybrides organique-inorganique, d'évaluer quels paramètres ont plus d'influence sur l'altération et de valider ou d'invalidier certaines hypothèses proposées concernant les changements des propriétés optiques observées.

Mot clés : pigments à base de cuivre, vert de gris, résinate de cuivre, brunissement

Abstract

Characterization of green copper organometallic pigments on easel paintings: a study of their formation and transformation

This thesis, funded by Patrima, Foundation for Cultural Heritage Sciences, aims to understand the chemical mechanisms responsible for the darkening of some green copper organometallic pigments (Verdigris and copper resinate) widely used in paintings from Antiquity to the Renaissance.

The color variation of these pigments involves a loss of legibility of the artwork and is a major conservation issue. The determination of the reactions involved in the alteration is fundamental to define an intervention methodology.

In order to clarify the discoloration process it is necessary to get information on the geometry of the copper cluster and the nature of the copper-ligand bonds.

With this aim, a multi-analytical methodology has been developed, based on the reconstitution of ancient pigment and of the compounds that can be formed in the paint layer. These model systems have been characterized before and after an accelerated ageing (by heat or light). Their synthesis has permitted to evaluate the influence of several parameters (solvent, pH, temperature and reaction time) on the resulting structure.

The original materials and their degradation products have been analyzed by different techniques. The study of the morphology and chemical distribution of copper in the system was performed by SEM-EDS. The molecular structure was characterized by FTIR, XRD spectroscopy, X-ray absorption and EPR (Electronic Paramagnetic Resonance).

The characterization of organic degradation products has been carried out by gas chromatography coupled to mass spectrometry. At the same time a study of optical properties has been performed by UV-visible spectroscopy.

The data collected are compared to those obtained, by the same analytical methods, on samples of paint layers taken from ancient paintings.

This comparative work has permitted to better understand the mechanisms of formation and transformation of these organic-inorganic systems, to assess which parameters influence the alteration, and to validate or invalidate some preliminary hypothesis about the chromatic changes.

Keyword: copper-based pigments, verdigris, copper resinate, browning