

La chimie crée sa couleur...

sur la palette du peintre

L'homme peint depuis plus de 30 000 ans, motivé par son désir de reproduire les beautés du monde qui l'entoure, d'exprimer ses pensées profondes, de créer des symboles colorés et d'immortaliser le vécu. Les pigments employés sont avant tout naturels, d'origine minérale, végétale ou animale. La Nature offre en effet une palette de couleurs merveilleusement riche de teintes et de nuances. Toutefois, bien des substances naturelles colorées ne résistent pas suffisamment à l'épreuve du temps, en particulier celles d'origine végétale qui s'affadissent progressivement. Pour pallier cette difficulté et créer de nouvelles matières colorantes, il fallut mettre en œuvre des synthèses de plus en plus élaborées.

Ainsi, la diversité des pigments dont disposent les artistes peintres (**Figure 1**) doit beaucoup aux progrès de la chimie au cours des siècles, principalement à partir de la fin du XVIII^e siècle. Les avancées majeures dans le domaine de la chimie au XIX^e siècle furent non seulement sources de nouveaux colorants pour la teinture et de nouveaux pigments pour la peinture³⁴, mais permirent également de réduire le coût de matières colorantes naturelles en réalisant la synthèse du principe colorant ; le

34. Le mot pigment vient du latin *pigmentum* qui signifie matière colorante. La différence entre un pigment et un colorant est la suivante : un colorant est soluble dans le milieu où il est dispersé, alors qu'un pigment ne l'est pas.



Figure 1

Les pigments dont dispose les peintres sont d'une grande diversité de teintes. La palette s'est progressivement enrichie grâce aux progrès de la chimie.

bleu outremer en est un bel exemple. Enfin, le ^{xx}^e siècle apportera son lot de découvertes remarquables : phtalocyanines, blanc de titane, etc. C'est pourquoi, paraphrasant la célèbre expression de Marcelin Berthelot « *La chimie crée son objet* »³⁵ – formulée en 1860 –, nous pouvons dire que *la chimie crée sa couleur*.

Les matières colorantes absorbent la lumière dans un domaine de longueur d'onde qui dépend étroitement de leur nature chimique. De là résulte leur couleur. À partir des pigments de sa palette, l'artiste peintre, tel un musicien des couleurs, crée une infinité de tonalités et de nuances en mélangeant intimement des pigments. Plus

rarement, il juxtapose des points de couleurs différentes, suffisamment petits pour que l'œil « mélange » les couleurs de ces points (technique du pointillisme).

Le peintre met à profit bien d'autres produits et matériaux. Il se fait alchimiste de la couleur lorsqu'il broie les pigments dans un **liant** (huile ou eau), ajoute un **diluant** et divers ingrédients (résines par exemple), dépose une couche de **vernis** sur l'œuvre achevée. Dans ces conditions, la couleur perçue par l'œil ne résulte pas seulement de l'absorption de la lumière par les pigments : cette cause chimique de la couleur est inévitablement associée à une cause physique, la diffusion de la lumière, et plus précisément la **réflexion diffuse**.

Enfin, l'artiste se fait chercheur de lumière lorsqu'il emploie des pigments dits « lumineux », parce que hautement diffusants, ou bien quand il met à profit la technique du **glacis** pour donner l'impression que la lumière provient du fond du tableau. Parfois, il met en œuvre des particules iridescentes ou des substances fluorescentes pour créer des effets lumineux particuliers.

Après un rappel sur les origines de la couleur, la perception et les moyens d'en faire la synthèse, divers pigments particulièrement prisés des peintres seront décrits en privilégiant ceux qui illustrent l'apport de la chimie et jouent un rôle important dans l'art. Mais la chimie intervient

35. Cette citation se poursuit de la façon suivante : « *Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques* ».

de bien d'autres façons, ce que montreront les deux dernières parties consacrées au peintre alchimiste de la couleur et au peintre chercheur de lumière.

1 Qu'est-ce que la couleur ?

Examinons tout d'abord l'étymologie et la signification du mot couleur. Ce mot vient du latin *color*, probablement rattaché au groupe de *celare* qui veut dire cacher. Effectivement, la couleur appliquée sur un objet le cache en quelque sorte. D'ailleurs, au XVIII^e siècle, le mot couleur avait, au sens figuré, la signification d'apparence trompeuse. Les couleurs de la coupe de Lyncurque qui apparaît verte quand on l'éclaire de l'extérieur, et rouge de l'intérieur, ne correspondent-elles pas à une telle définition ?³⁶ (voir le Chapitre de J.-C. Lehmann).

36. On en connaît aujourd'hui l'explication. Comme il s'agit d'un verre dopé avec des particules d'or et d'argent, la couleur rouge par transmission vient de l'existence de plasmons de surface (c'est-à-dire des oscillations collectives d'électrons sous l'effet des ondes électromagnétiques) qui absorbent la lumière dans un domaine de longueurs d'onde complémentaire du rouge. La couleur verte perçue lors d'un éclairage par l'extérieur résulte essentiellement de la réflexion diffuse par la surface du verre.

1.1. Comment perçoit-on la couleur ?

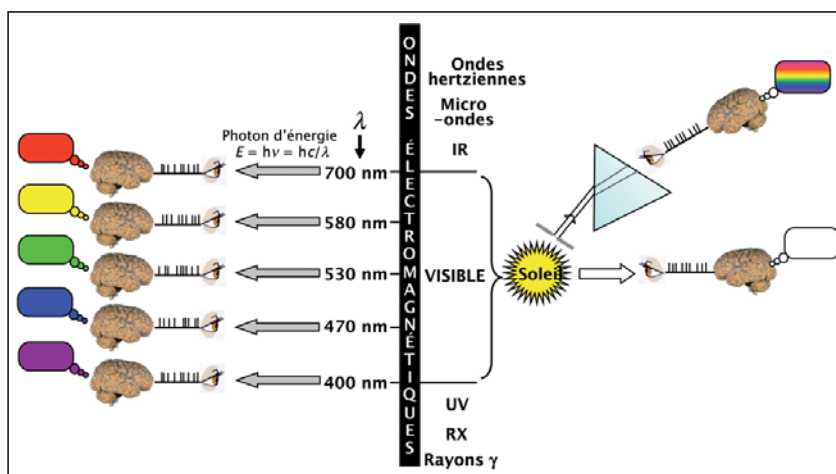
S'il est si difficile de parler de couleur, c'est parce qu'elle n'existe pas en tant que telle, c'est une sensation physiologique, c'est-à-dire une construction de notre cerveau. La lumière visible par notre œil ne représente qu'une toute petite partie des **ondes électromagnétiques** (longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nanomètres environ) (Figure 2). Lorsqu'un photon d'énergie correspondant à la longueur d'onde de 700 nm, par exemple, frappe la rétine, le premier acte de la vision est chimique, et plus précisément photochimique : il s'agit de l'isomérisation, c'est-à-dire du changement de forme d'une molécule (le rétinale) située dans une protéine (l'opsine), et cette photoisomérisation déclenche toute une série de réactions biochimiques dont le résultat final est la création d'une impulsion électrique, appelée potentiel d'action, qui est transmise au cerveau via le nerf optique. L'interprétation par le cerveau de cette succession d'impulsions conduit à la sensation de rouge. Aux autres longueurs d'onde cor-

De toutes les qualités, la couleur est celle dont il est le plus difficile de parler.

Aristote

Figure 2

La lumière visible est constituée d'**ondes électromagnétiques** dont la longueur d'onde s'étend de 400 à 700 nm. À chaque longueur d'onde correspond une sensation colorée différente. L'ensemble du **spectre** visible (Soleil par exemple) conduit à la sensation de blanc ; la lumière blanche est décomposée par un prisme qui permet de voir les couleurs composites, celles de l'arc-en-ciel.



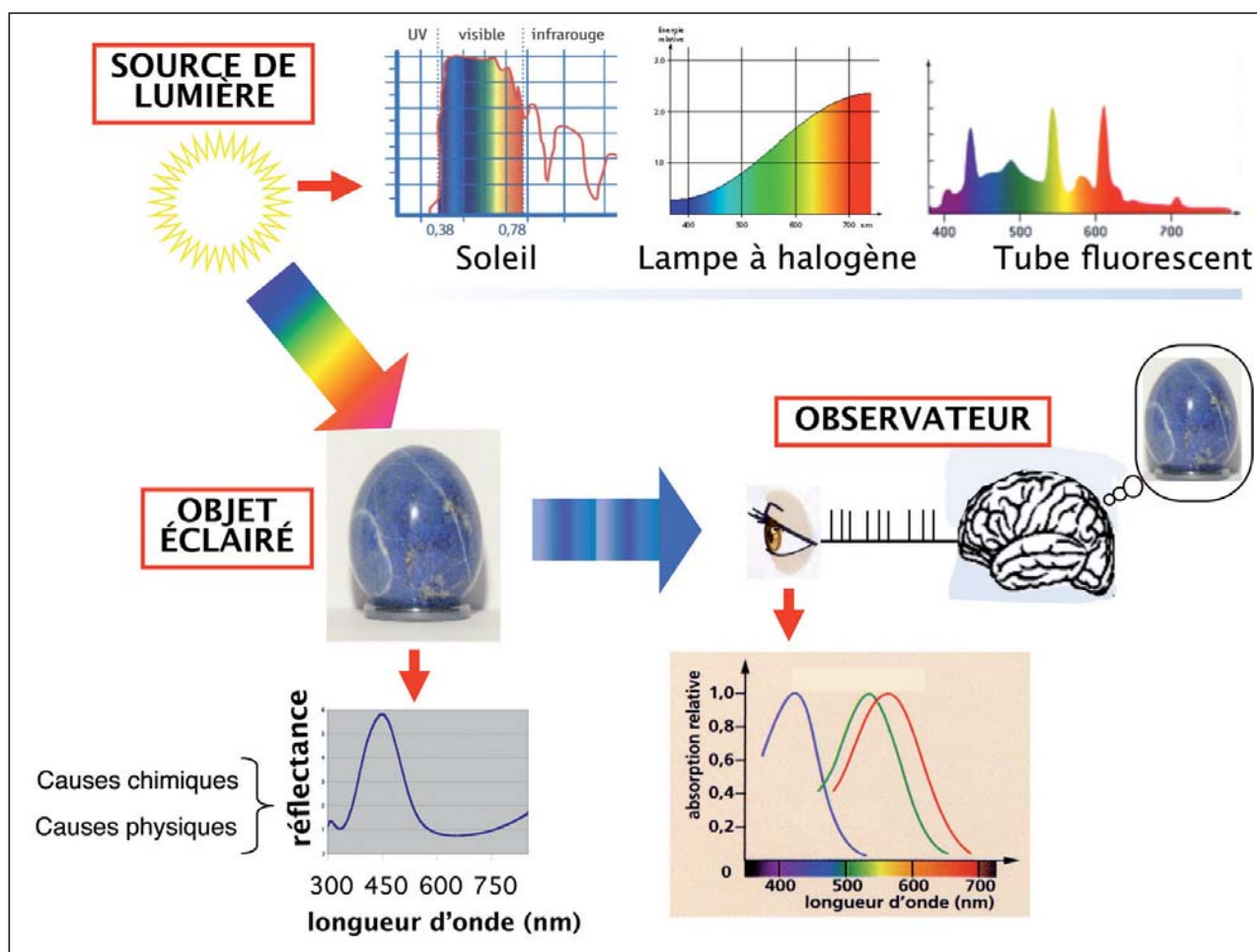


Figure 3

Perception de la couleur d'un objet. Un objet renvoie la lumière qu'il reçoit en modifiant la composition spectrale de cette lumière pour des raisons chimiques (absorption sélective de la lumière par la matière à certaines longueurs d'onde) et physiques (réflexion spéculaire et diffuse, et éventuellement diffraction et interférences). Le cerveau reconstruit l'image avec ses couleurs à partir de la succession de potentiels d'actions déclenchés par l'impact de photons sur les photorécepteurs de la rétine qui sont de trois types (leurs domaines d'absorption sont indiqués par les courbes bleue, verte et rouge).

respondent d'autres sensations colorées.

Si à une longueur d'onde donnée correspond une couleur, l'inverse n'est pas toujours vrai : la sensation de jaune par exemple résulte de la perception d'une lumière dont la longueur d'onde se situe au voisinage de 580 nm, mais elle peut aussi avoir d'autres origines, comme la perception simultanée d'une lumière à 700 nm et d'une lumière à 530 nm qui donneraient séparément des sensations de rouge et de vert. Nous avons également une sensation de jaune quand le spectre de la lumière visible est amputée des longueurs d'onde correspondant au violet et au bleu.

En revanche, tout le **spectre** visible que produit le soleil donne une impression de

blanc (**Figure 2**). Mais il ne faut pas s'y tromper, car on voit toutes les couleurs de l'arc-en-ciel en regardant à travers un prisme. L'œil est donc la palette qui mélange les couleurs, comme l'avaient déjà compris les égyptiens à l'époque des pharaons.

Plus précisément, dans la perception de la couleur d'un objet, trois éléments entrent en jeu : non seulement l'observateur, mais aussi la source de lumière et l'objet lui-même (**Figure 3**). La lumière blanche qui éclaire l'objet a une composition spectrale différente selon qu'il s'agit du soleil, d'une lampe à halogène ou d'un tube fluorescent. Puis l'objet renvoie la lumière en modifiant cette composition spectrale : s'il paraît bleu par exemple, c'est parce qu'il

LES CAUSES CHIMIQUES DE LA COULEUR

Comment expliquer qu'une substance de nature chimique bien définie absorbe sélectivement la lumière à certaines longueurs d'onde ? La physique classique est impuissante à l'expliquer, et c'est la mécanique quantique – dont la naissance remonte aux années 1920-1930 – qui permet d'élucider les mécanismes de l'interaction de la lumière avec les atomes et les molécules. S'appuyant sur les concepts de niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule, l'absorption de la lumière à certaines longueurs d'onde s'interprète alors en termes de transitions entre deux niveaux d'énergie induites par l'absorption d'un photon, dont l'énergie correspond précisément à la différence d'énergie entre les deux niveaux.

Composés minéraux

Les deux causes principales de la couleur des pigments minéraux employés en peinture sont les suivantes :

- *Présence d'impuretés sous forme d'ions isolés dans un cristal.* Les ions qui absorbent dans le domaine visible sont peu nombreux. Il s'agit principalement des *métaux de transition* : chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, etc. L'absorption dépend non seulement des caractéristiques de l'ion (nature chimique, charge), mais aussi de son environnement microscopique (nature et nombre d'atomes liés, notamment). C'est pourquoi un même ion peut être à l'origine de couleurs différentes. Par exemple la couleur du bleu de cobalt est due à l'ion Co^{2+} (qui absorbe à 500-700 nm), mais cet ion dans un autre micro-environnement peut donner une couleur violette (dans le violet de cobalt) ou rose.
- *Transfert de charge entre ions métalliques ou entre l'oxygène et un ion métallique.* L'absorption d'un photon peut faire passer un électron dans une orbitale d'un autre atome que celui dont il est issu. Par exemple, dans les ocres (hématite et goethite), un électron de valence des ions O^{2-} ou OH^- liés à l'ion Fe^{3+} (voir le paragraphe 2.1) occupe temporairement une orbitale vide de cet ion.

Le cas du bleu outremer est à mettre à part, car ce n'est pas un métal qui est à l'origine de la couleur (voir **l'encart « L'origine de la couleur du bleu outremer »**, paragraphe 2.3).

Composés organiques

Les électrons d'une molécule, comme ceux des atomes, peuvent passer dans des niveaux d'énergie supérieure lorsque la molécule absorbe de l'énergie. Il s'agit de niveaux électroniques, mais, à la différence des atomes, chacun de ces niveaux électroniques possède des sous-niveaux vibrationnels et rotationnels. Pour les molécules possédant des noyaux aromatiques, l'écart entre les niveaux d'énergie électroniques est tel qu'elles absorbent dans l'UV ou le visible. Si l'absorption se situe dans le visible, la substance est colorée. C'est en particulier le cas des colorants organiques.

absorbe toutes les longueurs d'onde, sauf celles correspondant au bleu, en raison de sa nature chimique (**Encart « Les causes chimiques de la couleur »**), et il renvoie les autres par réflexion spéculaire et **réflexion diffuse**, et éventuellement par diffraction et interférences (causes physiques de la couleur). La

lumière que l'objet renvoie est caractérisée par le **spectre** de *réflectance* (variations de l'intensité de la lumière renvoyée par l'objet en fonction de la longueur d'onde). Enfin, la rétine de l'œil a une réponse spectrale trichromique : elle possède trois types de photorécepteurs (les cônes) sensibles dans le bleu, le vert

et le rouge³⁷. Le cerveau reçoit ainsi une suite de potentiels d'action à partir de laquelle il reconstruit l'image de l'objet avec ses couleurs.

1.2. Synthèse de la couleur

Du fait de la trichromie visuelle, il est possible de produire toutes les couleurs par synthèse additive ou soustractive à partir de trois couleurs convenablement choisies. Le choix doit être tel qu'aucune des trois couleurs ne puisse être synthétisée par combinaison (addition ou soustraction) des deux autres. Ces trois couleurs sont alors dites *primaires*.

La **synthèse additive** d'une couleur s'effectue en superposant trois lumières colorées primaires en proportions adéquates. Ce sont généralement les couleurs rouge, verte et bleue qui sont employées : il s'agit du système RVB (Rouge-Vert-Bleu) de la télévision couleur. C'est de cette façon qu'un vidéo-projecteur reconstitue les couleurs sur un écran. Un tube fluorescent produit de la lumière blanche grâce à trois luminophores émettant dans le rouge, le vert et le bleu.

La **synthèse soustractive** d'une couleur repose sur l'élimination – c'est-à-dire la soustraction – de certaines longueurs d'onde de la lumière blanche. Elle est réalisée par exemple en mélangeant

des matières colorantes qui doivent leur couleur à une absorption partielle de la lumière blanche. C'est sur ce principe que sont fondées en particulier la photographie couleur argentique et l'impression papier en trichromie. Les trois couleurs primaires sont en général bleu-cyan, rouge-magenta et jaune³⁸.

Dans le domaine de la peinture, c'est principalement la synthèse soustractive qui est mise en œuvre par mélanges de pigments : aquarelle, gouache, peinture à l'huile. Dans le tableau de Vermeer, *Jeune fille lisant une lettre*, présenté sur la **Figure 4A**, la couleur verte du rideau a été obtenue par un mélange d'azurite (pigment bleu) et de jaune de plomb et d'étain. Selon un principe analogue, les verts anglais sont préparés en mélangeant du bleu de Prusse et du jaune de chrome.

La technique du pointillisme, dont Georges Seurat fut l'artisan majeur, relève plutôt de la synthèse additive. En effet, des taches de couleurs sont juxtaposées, et leur taille est suffisamment petite pour que l'œil du spectateur ne puisse pas les distinguer de loin (**Figure 4B**). La couleur perçue résulte ainsi d'un mélange optique réalisé par l'œil.

37. La réponse spectrale trichromique de l'œil et le domaine de sensibilité s'étendant de 400 à 700 nm environ sont spécifiques de l'œil humain. La perception de la lumière par les animaux est très différente : certains yeux d'animaux sont sensibles dans l'UV, d'autres dans l'infrarouge.

38. Pour des impressions de qualité, comme pour le présent ouvrage, le procédé d'imprimerie emploie en réalité quatre encres (tétrachromie), cyan, magenta, jaune, noir (CMJN), bien qu'en principe du noir puisse être obtenu en mélangeant des colorants de couleur cyan, magenta et jaune. Les imprimantes couleur utilisent également ces quatre encres.



Figure 4

A) Le tableau de Vermeer, *Jeune fille lisant une lettre* (1657-1659), illustre la synthèse soustractive de la couleur verte du rideau par mélange d'un pigment bleu (azurite) et d'un pigment jaune (jaune de plomb et d'étain). B) Le tableau de Seurat, *Le cirque* (1891), donne un exemple de la technique du pointillisme ; la juxtaposition de taches colorées (voir détails à droite) conduit, dans une vision de loin, à une perception des couleurs par mélange optique dans l'œil.

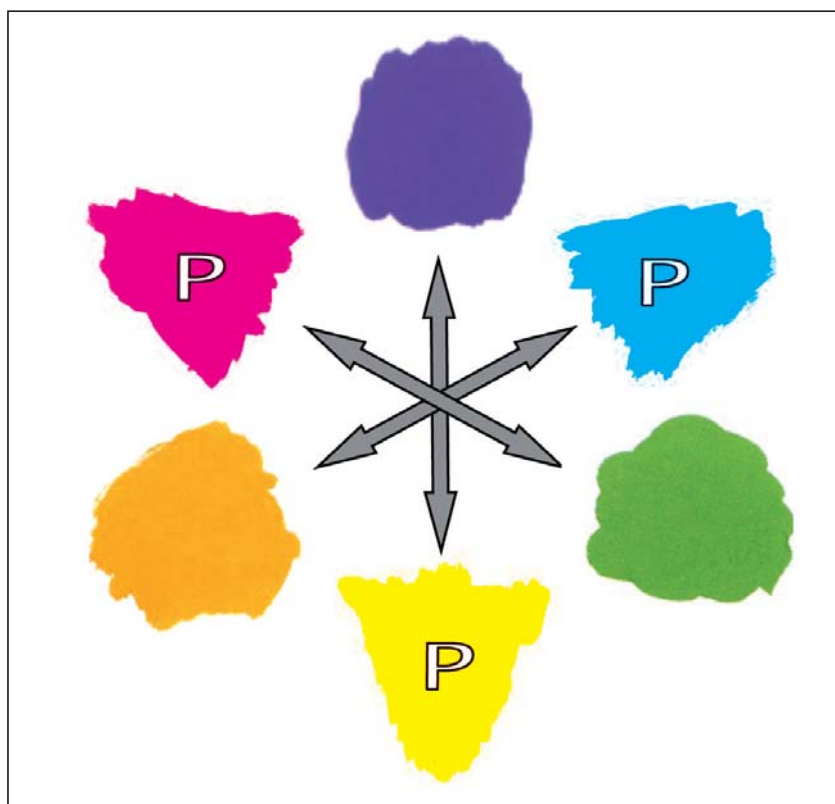


Figure 5

Couleurs primaires (bleu-cyan, rouge-magenta et jaune, marquées de la lettre P) et couleurs secondaires ou complémentaires qui leur correspondent (vert, orangé et violet, situées de façon diamétralement opposée). Ces dernières s'obtiennent par mélange de deux couleurs primaires adjacentes.

Quant aux couleurs que j'emploie, est-ce si intéressant que cela ?

Claude Monet

Comme mentionné ci-dessus, trois couleurs primaires suffisent pour la synthèse soustractive d'une couleur. Les couleurs secondaires ou complémentaires sont obtenues par mélange de deux couleurs primaires (exemple : jaune + bleu $\Rightarrow$ vert) (**Figure 5**).

Les couleurs primaires et secondaires jouent un grand rôle dans la perception des couleurs, et celui qui, le premier, l'a bien compris, c'est le chimiste Michel Eugène Chevreul (1786-1889). Nommé en 1824 directeur de la Manufacture des Gobelins, il s'intéressa au problème de la teinture, donc aux couleurs. Il observa l'influence mutuelle que des échantillons de tissus de couleurs différentes exerçaient sur la perception que l'expérimentateur avait de leur couleur. Chevreul comprit alors l'effet physiologique selon lequel chaque couleur perçue par notre œil suscite la perception de sa couleur complémentaire. Dans un rapport à l'Académie des sciences, en 1839, il écrivit : « *Mettre de la couleur sur une toile, ce n'est pas seulement colorer de cette couleur la partie de la toile sur laquelle le pinceau est appliqué, c'est encore colorer de la complémentaire l'espace qui lui est contigu.* ». La même année, il énonça la loi du contraste simultané des couleurs selon laquelle, lorsqu'on juxtapose deux couleurs complémentaires, elles acquièrent plus d'éclat.

L'influence de Chevreul sur les peintres sera grande : les impressionnistes (Monet en particulier), les post-impressionnistes (Seurat, Signac), Robert Delaunay, etc.

2 Les pigments du peintre : entre science et art

Il est bien sûr utile de connaître la nature des pigments qu'employaient les peintres. Monet, justement, y prêtait bien plus attention qu'il ne le laissait entendre, comme le prouvent ses relations étroites avec les marchands de couleurs. Intéressante, à propos, cette vieille expression de « marchand de couleurs » : si l'origine des couleurs était seulement physique, on ne pourrait pas vendre des couleurs !

Depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours, la palette des peintres s'est progressivement enrichie. Le ^{xix}^e siècle constitue un tournant important en raison des avancées majeures en chimie consécutives à la révolution chimique de la fin du ^{xviii}^e siècle. De nouveaux pigments minéraux sont synthétisés (à base de cobalt, de chrome, de cadmium, notamment). Parallèlement, divers travaux fournissent à la chimie organique les bases conceptuelles qui lui manquaient. Des colorants synthétiques pour la teinture sont ainsi fabriqués et certains donnent lieu à des pigments laqués.

La liste des pigments est longue et il serait fastidieux de les passer tous en revue. C'est pourquoi une attention particulière sera portée dans la suite de ce chapitre à ceux qui offrent le plus d'intérêt au regard à la fois de la chimie et de l'art. Le **tableau 1** recense les principaux pigments employés par les peintres depuis l'Antiquité.

Tableau 1

Principaux pigments d'origine naturelle et/ou synthétique employés en peinture. Les pigments contenant de l'arsenic, du plomb, du cadmium ou du chrome présentent une toxicité plus ou moins grande.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	Nat.	Synth.	COMMENTAIRES
Ocre jaune*	Fe_2O_3	X		Oxyde ferrique ou gœthite.
Orpiment (jaune) *	As_2S_3	X	X	Employé par les Égyptiens. Fabriqué au Moyen Âge en fondant du réalgar (AsS) et du soufre.
Jaune de plomb d'étain	Pb_2SnO_4		X	Préparé en chauffant un mélange de PbO et SnO_2 . Deux variétés cristallines différentes : type I et II.
Jaune de Naples*	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$		X	Employé par les verriers égyptiens. Préparé en chauffant un mélange de PbO et Sb_2O_3 .
Jaune de cadmium	$\text{CdS} \cdot \text{ZnS}$		X	Existe en quatre nuances : citron, clair, moyen, foncé.
Ocre rouge*	FeOOH	X	X	Oxyhydroxyde de fer ou hématite. Naturel ou préparé par chauffage de la gœthite.
Vermillon (rouge) *	HgS	X	X	Nom du minéral : cinabre. Synthétisé dès le VIII ^e siècle en Perse.
Minium (rouge orangé) *	Pb_3O_4		X	Obtenu dans l'Antiquité (appelé rouge de saturne) en chauffant du blanc de plomb.
Rouge de cadmium	$\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$		X	Surtout employé pour la peinture sur porcelaine.
Laque de garance*	Colorant organique : alizarine	X	X	Extrait des racines de la garance. Fixation sur une poudre minérale blanche : pigment laqué.
Carmin de cochenille*	Colorant organique : acide carminique	X	X	Extrait d'un insecte. Pigment laqué. Passe à la lumière.
Malachite *	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$	X	X	Pierre semi précieuse. Ne pas confondre avec le vert de malachite qui est un composé organique.
Vert-de-gris*	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	Acétate basique de cuivre. Ne pas confondre avec le carbonate hydraté de cuivre qui se forme sur le cuivre en milieu humide.
Vert Véronèse	$3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_3 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$		X	Du nom du peintre italien Véronèse (Paolo Caliari) né à Vérone en 1528.
Vert oxyde de chrome	Cr_2O_3	X	X	Préparé par réaction de l'acide borique avec le bichromate de potassium. Différent du vert de chrome.
Vert émeraude	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	Obtenu par hydratation du vert oxyde de chrome.
Vert de chrome	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$		X	Mélange de bleu de Prusse et de jaune de chrome. Principe des verts anglais.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	Nat.	Synth.	COMMENTAIRES
Azurite (bleu azur)*	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$	X		Origine naturelle (gisements de cuivre).
Outremer (bleu)*	$(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})$	X	X	Constituant essentiel du lapis-lazuli : lazurite. Outremer de synthèse obtenu par J.-B. Guimet en 1828.
Bleu de prusse	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$		X	Découvert par hasard par Dippel à Berlin en 1710.
Bleu de cobalt	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		X	Procédé mis au point par le chimiste français Thénard en 1802.
Bleu de céruléum	Co_2SnO_4		X	Existe depuis les années 1860.
Violet de cobalt - foncé - clair	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$		X X	Les violets de cobalt sont les seuls pigments violets solides de la palette.
Blanc de plomb*	$2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	X	X	Appelé également blanc de céruse.
Blanc de zinc	ZnO		X	Extrait d'un minerai (blende).
Blanc de titane	TiO_2		X	Pigment très lumineux (indice de réfraction élevé).
Noir de carbone*	C	X	X	Obtenu par calcination. D'origine animale (noir d'os, noir d'ivoire) ou végétale (noir de suie).
Oxyde de manganèse*	MnO_2	X	X	
Noir de Mars*	À base de FeO	X	X	

*Connu depuis l'Antiquité

2.1. La naissance de l'art pictural et les premiers pigments

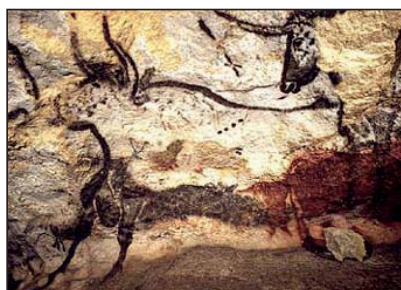


Figure 6

Les peintures pariétales découvertes dans la grotte de Lascaux I révèlent une grande richesse de pigments : charbon, oxyde de manganèse, ocres de diverses teintes (composés à base de fer).

Une grotte découverte en septembre 1940 par quatre jeunes périgourdins en balade fut classée monument historique quelques mois après, sous le nom de grotte de Lascaux. Le préhistorien Henri Breuil l'avait baptisée *La chapelle Sixtine du Périgordien*. Elle le mérite bien, car les peintures pariétales qui l'ornent sont des merveilles de beauté et d'élégance (Figure 6). Elle date d'environ 17 000 av. J.-C. Encore plus ancienne est la grotte Chauvet : 32 000 av.

J.-C. environ. Quels pigments ces artistes de l'ère paléolithique employaient-ils ?

Il n'est pas difficile de deviner que le noir provenait du charbon minéral. Mais le charbon d'origine végétale ou animale (obtenu par calcination du bois ou des os par exemple) était également employé, ainsi que le dioxyde de manganèse. Et la palette des jaunes, orangés et rouges ? Il s'agit des **ocres** dont l'élément essentiel est le fer (Encart « Les ocres : une belle palette de couleurs »). La *gœthite* (nom choisi pour honorer Goethe, poète alle-

mand passionné de minéralogie), de couleur jaune, est de l'oxyde de fer hydraté. L'*hématite*, de couleur rouge, est de l'oxyde ferrique. Les artistes de l'époque avaient découvert qu'en chauffant la goëthite, la couleur devenait rouge. Ils avaient ainsi, sans le savoir, transformé la goëthite en hématite. Des chercheurs du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF, voir le **Chapitre de P. Walter**) ont prouvé que 25 % des blocs

d'hématite découverts sur le site de Troubat (11 000-6 500 av. J.-C.) provenaient de la goëthite chauffée. En revanche, l'hématite retrouvée dans la grotte de Lascaux est naturelle. C'est l'analyse par diffraction des rayons X qui permet de faire la distinction : les cristaux d'hématite naturelle sont plus réguliers que ceux de l'hématite artificielle.

La température de chauffage de la goëthite doit atteindre 950 °C pour la transformation complète en hématite,

LES OCRES : UNE BELLE PALETTE DE COULEURS

La *goëthite* est l'oxyhydroxyde de fer (FeOOH) de couleur jaune, et l'*hématite* l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) de couleur rouge. Leur point commun est la présence d'un ion ferrique Fe^{3+} au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par six ions O^{2-} dans le cas de l'hématite, mais par trois ions O^{2-} et trois ions OH^- pour la goëthite (**Figure 7**). Une telle différence d'environnement de l'ion ferrique est responsable de la différence de couleur des deux composés, car les longueurs d'onde auxquelles ces derniers absorbent ne sont pas les mêmes.

La déshydratation de la goëthite par chauffage conduit à l'hématite selon la réaction :



La température de cuisson a un effet crucial sur la couleur : orange à 300 °C, rouge à 950 °C. La couleur orangée provient du mélange de goëthite et d'hématite.

Les ocres commerciales offrent ainsi toute une palette de couleurs fort appréciée. L'ajout de charges minérales blanches (kaolinite, quartz, ou calcite), éclaircit les couleurs.

Les carrières d'ocres du Roussillon (Provence) sont exploitées depuis 1785 et demeurent l'une des principales sources d'ocres françaises. Leur utilisation dépasse le domaine de l'art puisqu'elles sont également mises en œuvre dans les peintures en bâtiment, les revêtements, les matériaux de construction, etc.

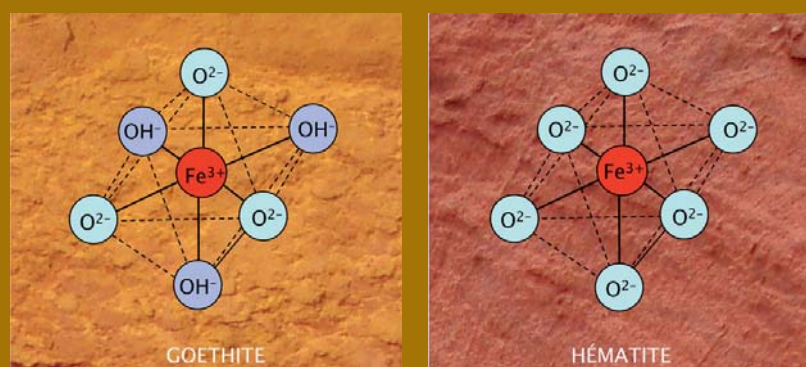


Figure 7

La différence de couleur entre la goëthite et l'hématite s'explique par la différence des nombres d'ions O^{2-} et OH^- entourant l'ion ferrique central.

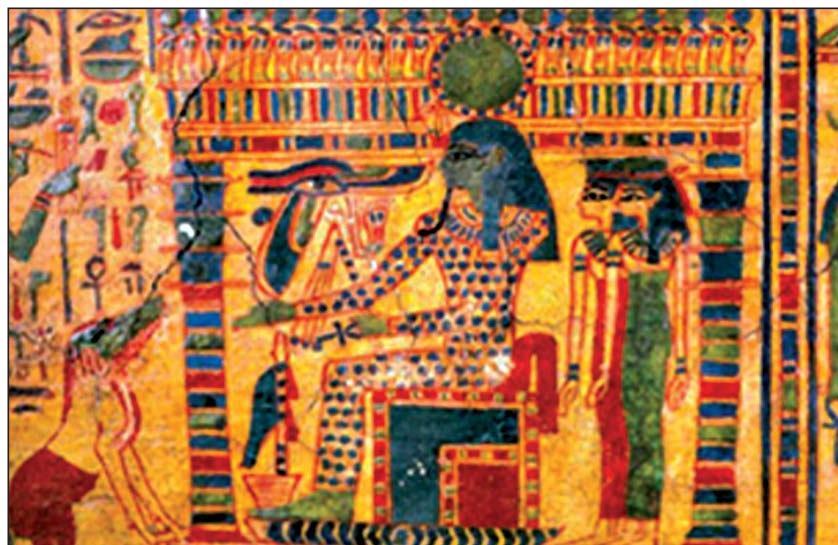


Figure 8

Les pigments bleu et vert égyptiens sont très présents sur la tombe de Tanethéreret (18^e dynastie, 1552-1306 av. J.-C.).

mais à des températures inférieures, la transformation partielle conduit à une gamme de couleurs s'étendant de l'orangé au rouge sombre.

Parmi les pigments anciens existant à l'état naturel, l'**orpiment** a tenu une place importante : il s'agit de sulfure d'arsenic (As_2S_3) dont le succès s'explique par sa couleur jaune vif imitant l'or. Son nom vient précisément du latin, *auripigmentum*, qui signifie pigment d'or. Employé dans l'Égypte ancienne dès le Moyen-Empire (2 000 av. J.-C.), on le fabriqua au Moyen Âge en fondant du réalgar (AsS) et du soufre. La toxicité de ce pigment fut rapidement reconnue : Cennino Cennini (1360-1440) écrivit « ... garde-toi d'en souiller ta bouche, de peur que ta personne n'en pâtisse. ». Néanmoins, il fut employé jusqu'au XVIII^e siècle.

Un autre pigment naturel ancien très prisé et très toxique est le **vermillon** provenant d'un minerai appelé *cinabre*. Ce sulfure de mercure (HgS), d'un rouge éclatant, apparut en Égypte à la Basse Époque (700 av. J.-C.). Il existe

des preuves de sa synthèse au VIII^e siècle en Perse.

Quels sont les premiers pigments exclusivement synthétiques ? Mise à part l'hématite obtenue à partir de goëthite chauffée, ce sont les fameux **bleu** et **vert égyptiens**, apparus environ en 2 500 av. J.-C. (Figure 8), dont la synthèse n'a été élucidée que récemment (Encart « Le bleu et le vert égyptiens : premiers pigments synthétiques »).

C'est sous le nom de bleu d'Alexandrie que le bleu égyptien sera exporté dans tout l'Empire romain. Les Romains qui considéraient initialement le bleu comme une couleur dévalorisante réhabilitèrent ainsi cette couleur. Certaines peintures murales contiennent du bleu égyptien à l'état broyé.

2.2. Des pigments synthétiques d'un jaune lumineux

Les pigments jaunes ont toujours tenu une place importante en peinture pour imiter l'or et créer des effets de lumière (voir le paragraphe 4). Après l'orpiment, précédemment évoqué, les peintres employèrent le **jaune de plomb et d'étain** du XIV^e siècle au XVIII^e siècle, et le **jaune de Naples** du XVI^e au XIX^e siècle.

Le jaune de plomb et d'étain est plus précisément du stannate de plomb (PbSnO_4). La première investigation scientifique sérieuse de ce pigment est due à Richard Jacobi en 1941 [3] qui en fit la synthèse en chauffant à 740-800 °C un mélange d'oxyde de plomb PbO et d'oxyde d'étain SnO_2 broyé finement. Puis il fit la comparaison par analyse

LE BLEU ET LE VERT ÉGYPTIENS : PREMIERS PIGMENTS SYNTHÉTIQUES

Les textes égyptiens ne donnent aucune information sur le procédé de préparation de ces pigments dont des pains ont été retrouvés (**Figure 9**). Les recherches menées au Centre de recherche et de restauration des musées de France ont permis d'élucider ce procédé en mettant en œuvre diverses analyses physico-chimiques [1, 2]. Il s'avère qu'un mélange de composés calcaires, siliceux et cuivreux en certaines proportions est chauffé entre 870 et 1 100 °C pendant plusieurs heures, ce qui conduit à une masse compacte et hétérogène comportant des cristaux bleus de cuprorivaïte ($\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$) ainsi que de la silice sous forme de cristaux de quartz et de tridymite. La couleur bleue varie du bleu foncé au bleu pâle selon les conditions de chauffage. En outre, un broyage modéré est effectué ; il rend la couleur bleue plus claire si la taille des grains devient inférieure à 20 micromètres.

Quant au vert égyptien, il se prépare avec les mêmes ingrédients que ceux du bleu, mais dans des proportions différentes, et le chauffage doit se faire sous atmosphère oxydante entre 900 et 1 150 °C. Le vert égyptien est plus riche en sodium et plus pauvre en cuivre que le bleu égyptien. Dans la phase amorphe sont dispersés des cristaux de parawollastonite (CaSiO_3) et de silice (quartz et/ou tridymite ou cristobalite).

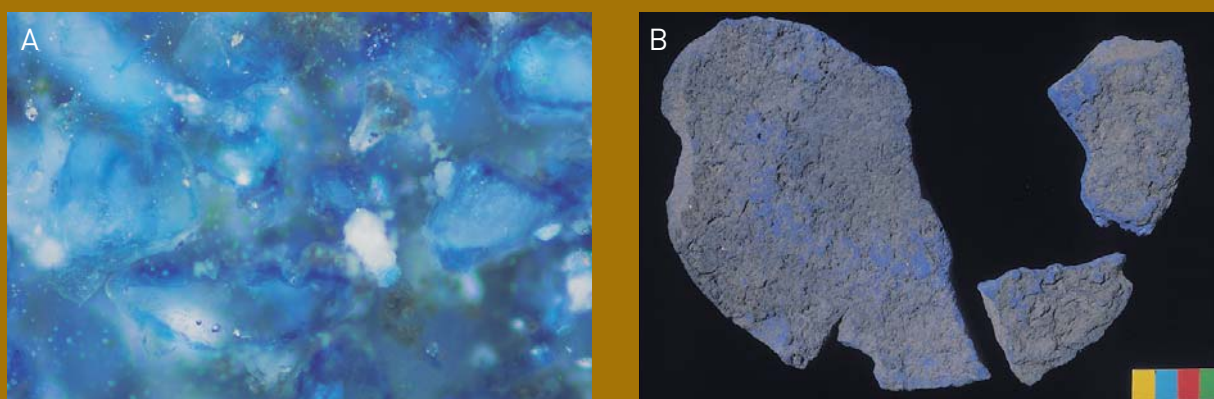


Figure 9

A) Coupe stratigraphique de bleu égyptien synthétisé au Centre de recherche et de restauration des musées de France montrant encore, avant broyage, les restes de quartz cernés par une couronne colorée mêlant amorphe et cuprorivaïte donnant sa couleur au matériau. B) Pains bruts de bleu égyptien du Département des Antiquités Égyptiennes du Musée du Louvre.

spectrale³⁹ de ses échantillons de synthèse avec des fragments prélevés sur des tableaux de divers peintres. Lorsque le rapport des intensités de la raie de longueur d'onde 283,3 nm, caractéristique du plomb, et de la raie de longueur d'onde 284,0 nm, caractéristique de l'étain, était le même, il concluait

avec certitude la présence de jaune de plomb et d'étain dans l'œuvre.

Des études postérieures par diffraction des rayons X démontrèrent l'existence de deux variétés de structures cristallines différentes : la première, dite de type I, est obtenue selon le procédé de Jacobi, et la seconde, dite de type II, se prépare en ajoutant de la silice et en chauffant à plus haute température (900-950 °C) ; la formule de ce second type est $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. À titre d'exemple, une

39. L'analyse spectrale consiste à identifier la nature d'un composé grâce aux raies caractéristiques du spectre de la lumière émise par une flamme dans laquelle le composé est introduit.



Figure 10

Le Baptême du Christ, Le Greco, 1567. Parmi les pigments employés, figure le jaune de plomb et d'étain (voir Figure 11).

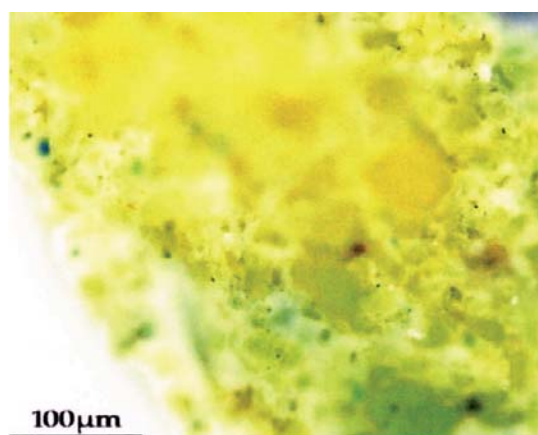
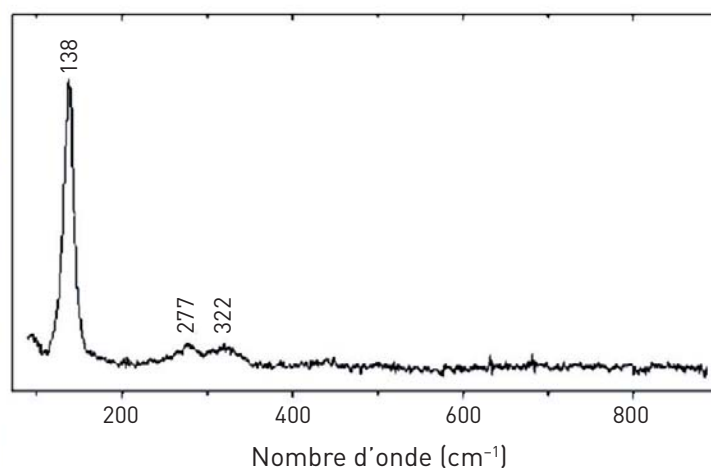


Figure 11

Vue de dessus sous microscope d'un échantillon prélevé dans le ciel du tableau Le Baptême du Christ, présenté sur la Figure 10. Le spectre Raman montre les raies caractéristiques du jaune de plomb et d'étain de type II. La vue en coupe (au centre) montre également la présence de cristaux de lapis-lazuli et un fond de blanc de plomb.



investigation récente [4] a révélé que, dans le tableau *Le baptême du Christ* (Figure 10), le Greco a employé le jaune de plomb et d'étain pour des effets de lumière dans le ciel, en association avec du lapis-lazuli et du blanc de plomb (voir le paragraphe 2.7) pour le fond. Il s'agit de jaune de plomb et d'étain de type II, comme le montre le spectre Raman (Figure 11).

Pour quelle raison ce pigment jaune est-il si lumineux ? Pour le comprendre, rappelons que l'origine de la brillance du diamant est son **indice de réfraction** élevé (2,4). Ainsi, un rayon lumineux pénétrant dans un cristal a de fortes chances d'être réfléchi par réflexion totale interne et ressortir par la face avant. Il en est de même du jaune de plomb et d'étain dont l'**indice de réfraction** est à peine inférieur (2,3). En outre, dans le tableau présenté ci-dessus, la lumière qui toutefois traverse les cristaux est renvoyée par la sous-couche de blanc de plomb par **réflexion diffuse**.

L'antimoniote de plomb ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) est un pigment jaune que les verriers égyptiens (vers 1450 av. J.-C.) préparaient en calcinant du plomb en présence d'un minerai à base d'antimoine. Il était également connu en Mésopotamie. Ce n'est qu'au ^{xvi}^e siècle qu'il réapparut chez les peintres de la Renaissance italienne sous le nom de Giallorino. Fut-il redécouvert par ces peintres ? Les historiens penchent plutôt vers l'hypothèse d'une importation du procédé par des verriers venant du Moyen-Orient.

Ce pigment fut baptisé jaune de Naples en France au ^{xviii}^e siècle, car il était préparé à partir d'un minerai récolté sur les pentes du Vésuve. En 1758, le chimiste français Fougereux de Bondaroy (1732-1789) rapporta un échantillon d'Italie. Plusieurs années lui furent nécessaires pour retrouver le procédé de préparation à base d'oxyde plomb (PbO), d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et de tartrate de potassium. Une étude récente a permis de préciser les conditions expérimentales requises pour obtenir une belle couleur jaune [5].

Ce pigment connut un franc succès jusque vers les années 1850, puis il fut progressivement remplacé par le **jaune de chrome** (voir le paragraphe 2.5) et surtout le **jaune de cadmium** existant sous diverses nuances (citron, clair, moyen, foncé).

2.3. Le bleu outremer : une remarquable conquête de la chimie

De tous les pigments bleus, c'est sans aucun doute le **bleu outremer** dont l'histoire est la plus riche et passionnante. Rarement la sagacité des chimistes aura été mise autant à rude épreuve aussi bien pour sa synthèse que pour la compréhension de l'origine de sa superbe couleur : il a fallu attendre les années 1960-1970 pour que cette origine soit parfaitement comprise, car la couleur ne provient pas d'un élément métallique, contrairement aux autres pigments minéraux (Encart « L'origine de la couleur du bleu outremer »).



Figure 12

Le lapis-lazuli est une pierre semi-précieuse d'où était extrait le bleu outremer par un procédé très onéreux.

Figure 13

Le bleu outremer, extrait du lapis-lazuli, figurait en bonne place sur la palette du peintre du Moyen Âge pour la réalisation des enluminures. À droite : Missel à l'usage de Nantes (milieu du ^{xv}^e siècle).



Jusqu'au premier quart du ^{xix}^e siècle, on extrayait le pigment bleu outremer à grand frais d'une pierre semi-précieuse : le **lapis-lazuli** (du latin *lapis* = pierre, et du persan *lazur* = bleu), également dénommée pierre d'azur (Figure 12)⁴⁰. Cette pierre était importée d'un lointain pays, l'Afghanistan, – d'où le nom d'outremer qui signifie au-delà des mers –, et le procédé d'extraction, comportant de nombreuses étapes, était long et difficile. D'où un coût exorbitant : plus élevé que l'or ! On dit même que Michel-Ange n'avait pas les moyens de se le procurer. Un tel coût justifie pourquoi ce pigment était principalement destiné à la peinture de scènes religieuses dans les

enluminures du Moyen Âge (Figure 13) et les peintures à partir du ^{xvi}^e siècle.

Les progrès de l'analyse et de la synthèse chimique à la fin du ^{xviii}^e siècle et au début du ^{xix}^e siècle incitaient à préparer un bleu outremer artificiel. Ainsi, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale ouvrit un concours en 1824 pour la synthèse d'un bleu outremer à moindre coût. Le lauréat fut Jean-Baptiste Guimet en 1828. C'est le plus bel exemple de substitution d'un pigment naturel par un pigment synthétique grâce aux progrès de la chimie.

Nous savons aujourd'hui que le constituant essentiel du bleu d'outremer est la lazurite $(\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}][\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}]_x)$. L'origine de la couleur, complètement élucidée vers 1970, est le radical anion trisulfure (voir l'encart « L'origine de la couleur du bleu outremer »).

40. Les Égyptiens connaissaient le lapis-lazuli dont ils faisaient des bijoux, des statuettes, etc., mais ils n'en extrayaient pas un pigment, préférant leur fameux bleu égyptien.

L'ORIGINE DE LA COULEUR DU BLEU OUTREMER : LE PARADIGME DU MÉTAL

Jusque vers 1760, on pensait que la couleur bleue du lapis-lazuli était due à la présence d'oxyde de cuivre. Cependant, les progrès de l'analyse chimique permirent à Margraaf en 1768 et à Klaproth en 1795 de montrer l'absence de ce composé, mais la présence d'oxyde de fer, de carbonate de calcium, de sulfate de calcium, de silice, d'alumine et d'eau. En 1800, Guyton de Morveau suggéra alors que la couleur est due au sulfure de fer, car aucun oxyde de fer n'est bleu. Pourtant, en 1806, Charles Bernard Désormes et Nicolas Clément, après une purification draconienne du pigment, prouvèrent l'absence de fer, mais la présence de silice, d'alumine, de soude, de soufre et de carbonate de calcium.

En 1814, Tassaert, directeur d'une usine de la Compagnie des Glaces de Saint-Gobain, découvrit par hasard un échantillon de couleur bleue en démontant un four à soude (ancien nom donné au carbonate de sodium). Intrigué, il envoya l'échantillon au célèbre chimiste Vauquelin pour analyse. Il s'avéra que la composition était voisine de celle du bleu outremer extrait du lapis-lazuli. Malgré les résultats obtenus par Désormes et Clément, Vauquelin pensa, comme Guyton de Morveau, que la couleur était due au sulfure de fer.

En 1815, Döbereiner émit pour la première fois l'hypothèse que la couleur était uniquement due au soufre, ce qui se révélera exact. Toutefois, le paradigme du métal pour expliquer la couleur des métaux est tellement ancré dans les esprits que Döbereiner supposa que le soufre provenait d'une substance métallique « sulfogène » (c'est-à-dire génératrice de soufre), le métal en question n'ayant pas encore été isolé. C'est finalement Richard Phillips qui, en 1823, mena des expériences qui le conduisirent à l'hypothèse que la couleur était due à une substance non métallique.

Toutes ces considérations incitèrent la Société d'encouragement pour l'industrie nationale à ouvrir en 1824 un concours dont le prix récompenserait celui qui réussirait la synthèse d'un bleu outremer bon marché. Le prix fut décerné à Jean-Baptiste Guimet en 1828.

Mais quelle est donc la nature exacte de cette substance bleue à base de soufre ? Ce sont des expériences de résonance paramagnétique électronique qui ont montré, en 1970, que la couleur est due au radical anion trisulfure $S_3^{\bullet-}$ dans une cage d'aluminosilicate de type zéolithe (**Figure 14**). Cette espèce absorbe vers 600-610 nm c'est-à-dire dans le rouge, ce qui explique sa couleur bleue. Pas étonnant qu'il ait fallu deux siècles pour arriver à cette interprétation peu évidente *a priori* !

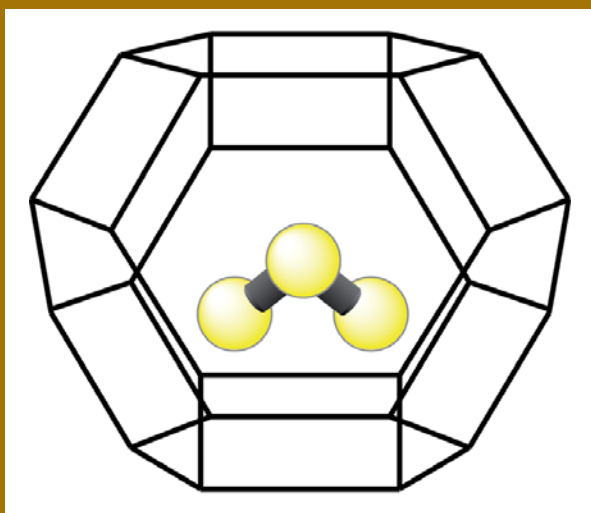


Figure 14

La couleur du bleu outremer n'est pas due à une substance métallique, contrairement à celle de la plupart des pigments minéraux, mais au soufre. Plus précisément, c'est le radical anion $S_3^{\bullet-}$, constitué de trois atomes de soufre et emprisonné dans une cage d'aluminosilicate, qui est à l'origine de la couleur.

2.4. Et bien d'autres pigments bleus synthétiques...

Avant d'examiner d'autres pigments bleus synthétiques, un pigment naturel bleu mérite d'être cité : l'**azurite**, un carbonate basique de cuivre $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ que l'on trouve sous forme de minéral dans les mines de cuivre. Il fut souvent employé par les peintres jusqu'au xvii^{e} siècle.

Un pigment bleu synthétique largement mis en œuvre dans la peinture à l'huile dès le xv^{e} siècle (sous le nom d'Azur d'Allemagne) est le **bleu de cobalt** ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). En 1802, Thénard mit au point un procédé de synthèse à partir de phosphate de cobalt. Lorsqu'il est broyé à l'huile, ce pigment est d'un bleu peu lumineux. Néanmoins, les mélanges avec des pigments blancs donnent de très belles couleurs.

Le **bleu de Prusse** est un colorant minéral synthétique (ferrocyanure ferrique : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) découvert par hasard à Berlin en 1710 et souvent utilisé pour la teinture. Sa fixation sur un oxyde métallique comme l'alumine en fait un pigment pour

la peinture. Toutefois, il ne figure pas parmi les grands pigments bleus. Certains le trouvent trop « envahissant ».

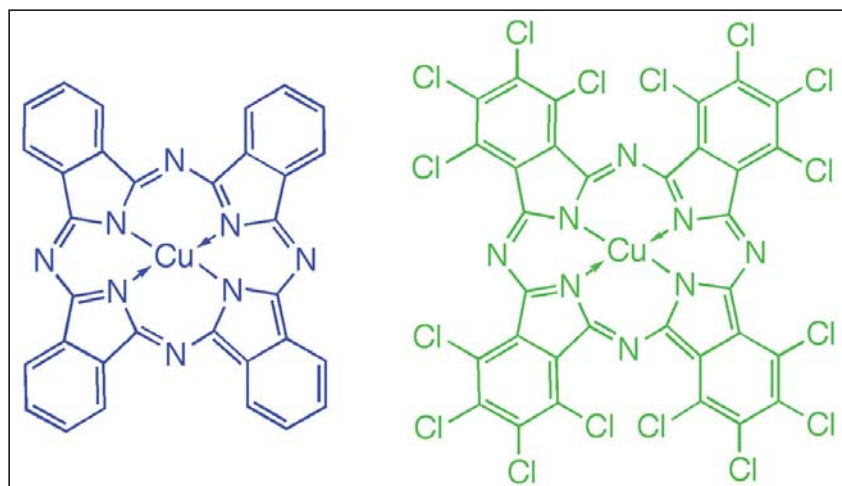
Le **bleu phtalo** est un très beau pigment du xx^{e} siècle. Il fut découvert accidentellement en 1938 dans l'entreprise écossaise *Scottish Dyes Ltd.* (qui deviendra ICI, *Imperial Chemical Industries*). Il s'agit d'une phtalocyanine dont ce n'était pas la première observation, mais c'était la première fois qu'on envisageait son emploi comme pigment. Les recherches aboutirent à la mise sur le marché en 1934 du **bleu phtalo** ou **bleu monastral** qui est une phtalocyanine de cuivre (**Figure 15**). La chloration conduit à un pigment vert, le **vert monastral**. Ces pigments de nature organométallique (c'est-à-dire constitués d'un ion métallique auquel sont liés des **ligands** organiques) sont très résistants à la lumière, ainsi qu'aux variations de température et d'humidité. Ils offrent la possibilité d'imiter les pigments anciens, notamment en vue de réaliser des **glacis**.

Une question que l'on se pose en admirant les tableaux de Pablo Picasso peints lors de sa « période bleue » : quels pigments employait-il ? Il s'agit du bleu de cobalt et du bleu de Prusse. Ce dernier était peu prisé des peintres, ce qui en fait une caractéristique de ces œuvres de Picasso.

Le peintre français Yves Klein (1928-1962) « traversa » également une période bleue. Il peignit des œuvres monochromes dans les années 1950-1960 avec son pigment

Figure 15

Le bleu monastral et le vert monastral sont des phtalocyanines de cuivre possédant d'excellentes propriétés.



IKB (*International Klein Blue*), le fameux bleu Klein, qui l'a rendu célèbre (**Figure 16**). La formule de ce bleu, mise au point avec l'aide d'un jeune chimiste, Édouard Adam, a été enregistrée en 1960 à l'Institut national de la propriété industrielle. Le liant n'est ni de l'huile, ni de l'eau, mais une pâte fluide originale sur laquelle du pigment bleu outremer est fixé.



2.5. Les pigments à base de chrome : une belle variété de couleurs

Le chrome est un métal qui fut isolé pour la première fois par Vauquelin en 1797, à partir d'un minerai découvert dans l'Oural en 1765 (la crocoïte). Il doit son nom à la diversité des couleurs de ses sels : rouge, jaune, vert (le mot chrome vient en effet du grec *χρῶμα/chroma* qui signifie « la couleur »).

Le **vert oxyde de chrome** (Cr_2O_3) est un pigment important, apparu en 1809 (remarquons au passage que les « billets verts », les dollars, lui doivent leur couleur). Il s'obtient en chauffant à 500°C de l'acide borique et du chromate de potassium. L'hydratation de cet oxyde conduit au **vert émeraude** (ou vert viridien) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il ne faut pas confondre le vert oxyde de chrome et le **vert de chrome**. Ce dernier, fabriqué au xix^{e} siècle, est un co-précipité de jaune de chrome (PbCrO_4 , PbSO_4) et de bleu de Prusse (voir ci-dessus). C'est le constituant principal des **verts anglais**. En 1840, un fabricant parisien créa les **verts Milori** associant le jaune de chrome, le bleu de Prusse et le sulfate

de baryum (blanc). Toutefois, ces mélanges se sont souvent révélés instables.

Contrairement au vert oxyde de chrome, le **jaune de chrome** n'est pas recommandable comme pigment : il est peu stable à la lumière et noircit au contact du soufre (formation de sulfure de plomb).

2.6. Les pigments laqués

Ces pigments sont à base de colorants organiques. Pour rendre ces colorants insolubles, et ainsi les transformer en pigments, on peut les fixer sur une poudre minérale blanche (argile, alumine ou calcite) si le colorant possède une affinité pour les cations métalliques présents dans la poudre. Les colorants servant à la fabrication des laques⁴¹ sont d'origine

Figure 16

Anthropométrie de l'époque bleue (1960), Yves Klein.

41. La laque est un mot qui a d'autres sens. Il désigne en premier lieu le vernis noir ou rouge, préparé en Chine ou au Japon avec une gomme-résine issue de plantes orientales. Par extension, certaines peintures particulièrement brillantes et lisses sont qualifiées de laques. Le mot laque au masculin désigne un objet d'Extrême-Orient revêtu de nombreuses couches de laque.

végétale ou animale, ou bien sont synthétiques. Voyons quelques exemples.

La **laque de garance**, pigment laqué de couleur rouge ou rose, fut employée dès l'Antiquité, non seulement à des fins artistiques, notamment par les peintres grecs [6], mais aussi en tant que fard rose. La garance est une plante méridionale ; on extrayait de ses racines une matière colorante organique d'un beau rouge vif, principalement constituée d'alizarine. La culture fut longtemps intensive, car ce colorant était très employé pour la teinture⁴², jusqu'au jour où des chercheurs allemands, Graebe et Libermann, en réalisèrent la synthèse en 1868 (brevet BASF), mettant ainsi fin à la culture de la garance. Autre bel exemple des progrès de la chimie au XIX^e siècle.

La gaude est une plante qui a fourni longtemps un colorant jaune très employé pour la teinture, surtout au Moyen Âge. La **laque de gaude** qui en dérive a eu en revanche peu de succès en tant que pigment, car elle est peu stable à la lumière.

Le **carmin de cochenille** (encore appelé rouge cochenille, ou cramoisi) est un colorant organique extrait de la cochenille, un insecte se reproduisant sur les figuiers de barbarie. Sous forme de laque, il fut employé en pein-

ture, notamment par Michel-Ange⁴³.

Enfin, citons la **laque géranium** qui doit son nom à sa couleur et non pas à une extraction du géranium. Elle est en effet préparée avec un colorant organique de synthèse (l'éosine) inventé dans les années 1870.

L'inconvénient de la plupart des colorants organiques est leur manque de stabilité à la lumière. Dans son ouvrage, *La science de la peinture*, paru en 1891, le peintre Jehan-Georges Vibert recense « les couleurs bonnes et les couleurs mauvaises ». Il note : « les seules laques de garance sont relativement solides ». Toutes les autres, d'origine végétale ou animale, ou bien synthétiques « passent à la lumière ». C'est le cas de la laque géranium employé par Vincent Van Gogh au début des années 1890. La **Figure 17** montre la décoloration de certaines zones de son tableau *Mademoiselle Gachet au jardin* : la couleur de la robe, du visage et des fleurs s'est affadie [7].

2.7. Les pigments blancs et noirs

Les pigments blancs ont toujours tenu une place de choix sur la palette des peintres, aussi bien pour réaliser un fond que pour éclaircir les couleurs (on dit que ces dernières sont

42. La garance était employée en particulier pour la teinture des pantalons des fantassins et des cavaliers de l'armée française de 1835 à 1905.

43. Le rouge cochenille est également un colorant alimentaire très répandu encore de nos jours, tout particulièrement en charcuterie.

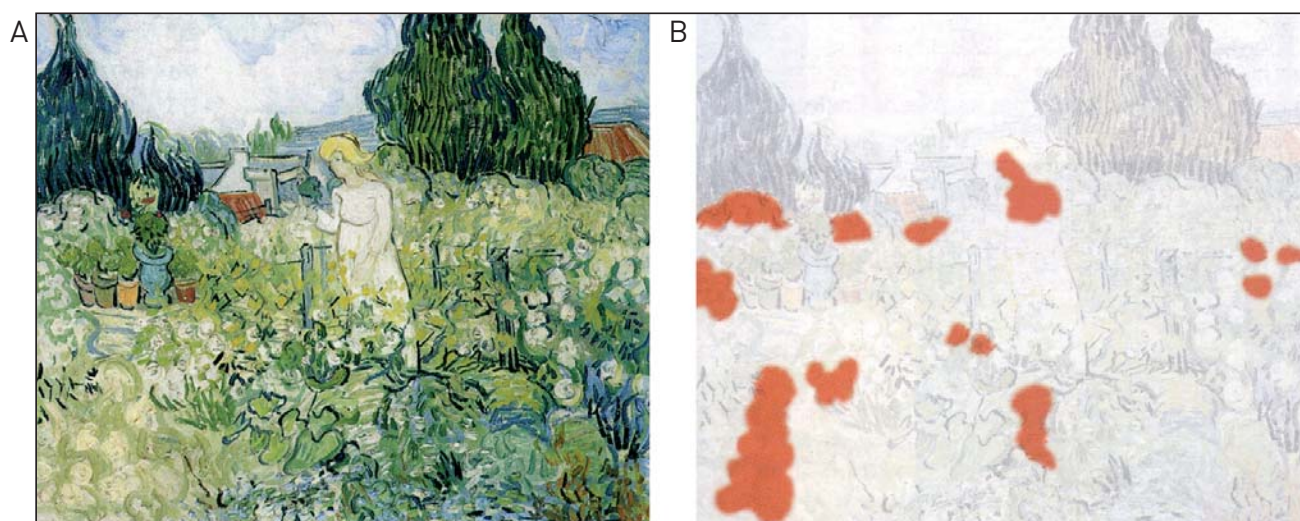


Figure 17

A) Tableau de Van Gogh, Mademoiselle Gachet au jardin (1890). B) L'analyse chimique de microprélèvements a permis de repérer les zones qui se sont décolorées au cours du temps, en raison de la mauvaise stabilité à la lumière de la laque géranium (Travaux de Jean-Paul Rioux réalisés au C2RMF).

« lavées de blanc »). Les trois pigments blancs majeurs sont le blanc de plomb, le blanc de zinc et le blanc de titane.

Le **blanc de plomb** fut le pigment blanc employé presque exclusivement depuis l'Antiquité jusqu'au milieu du XIX^{e} siècle (Figure 18). Son usage n'était pas réservé à la peinture ; il était en effet couramment utilisé comme fard dans la Grèce Antique ainsi qu'en France du XIV^{e} au XVIII^{e} siècle. Sous l'Ancien Régime, la blancheur du visage était un symbole de distinction. Le blanc de plomb est un carbonate basique de plomb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Le carbonate de plomb sous sa forme neutre existe à l'état naturel et porte le nom de céruse (souvent en mélange avec de la craie). Le premier procédé de fabrication du blanc de plomb remonte à l'époque romaine et prévaudra jusqu'à la fin du XVIII^{e} siècle : des feuilles de plomb étaient exposées pendant plusieurs semaines à des vapeurs de vinaigre (acide acétique) dans un récipient en argile. L'acétate de plomb ainsi obtenu était transformé en carbonate par réaction avec du dioxyde de carbone (CO_2) provenant par exemple du fumier. La croûte

de blanc de plomb était séparée du métal qui n'a pas réagi, puis broyée et lavée. En France, un nouveau procédé mis au point par Thénard en 1801 facilita la production industrielle.

Le blanc de plomb présente de réelles qualités : son **indice de réfraction** élevé (2,1) lui donne un aspect lumineux et lui confère un fort **pouvoir couvrant** ; en outre, il augmente la vitesse de séchage de l'huile en tant qu'agent siccatif (voir le paragraphe 3.3). En revanche, il noircit en présence de polluants industriels, car il se transforme en sulfure de plomb noir. Les **verniss** sont toutefois des protecteurs efficaces. Mais le plus grave défaut de ce pigment est sa toxicité. Les effets néfastes du blanc de plomb sur la santé des ouvriers chargés de le fabriquer furent reconnus dès le Moyen Âge, mais des mesures de protection ne furent prises qu'au XVIII^{e} siècle.

C'est cette toxicité qui conduisit à proposer de substituer ce pigment par le **blanc de zinc** à partir de la fin du XVIII^{e} siècle, sous l'influence du chimiste Guyton de Morveau.



Figure 18

Dans le tableau de Watteau, Pierrot (1718-1719), le blanc de plomb est présent en abondance.

Après avoir réalisé des essais en 1782, ce dernier insista sur l'absence de toxicité de l'oxyde de zinc (ZnO) dont ce pigment est constitué. Pourtant, l'emploi du blanc de zinc se fit attendre en raison de ses inconvénients : coût quatre fois plus élevé que celui du blanc de plomb à l'époque, **pouvoir couvrant** peu élevé, absence de propriétés siccatives. En revanche, la transformation de l'oxyde de zinc en sulfure de zinc sous l'influence des polluants industriels n'altère pas la blancheur, car le sulfure de zinc est blanc. La production industrielle ne commença qu'en 1845. Van Gogh utilisa abondamment le blanc de zinc

dans ses œuvres, alors que les impressionnistes l'employèrent plutôt pour éclaircir les couleurs.

Enfin, le **blanc de titane** a emporté tous les suffrages dès son apparition en 1919 en raison de ses propriétés remarquables. Ce pigment est constitué de dioxyde de titane TiO_2 , pouvant exister sous deux formes cristallines différentes : le *rutile* et l'*anatase*. Il est préparé selon deux méthodes : procédé au chlore et procédé au sulfate. En raison de son indice de réfraction exceptionnellement élevé ($\sim 2,6$), ce pigment est le plus diffusant de tous les pigments blancs, c'est-à-dire celui qui donne le blanc le plus lumineux. Précisons que c'est la différence entre l'indice de réfraction du pigment et celui du liant qui conditionne l'importance du phénomène de diffusion de la lumière. Si l'huile est employée comme liant, son indice étant de 1,5, la différence d'indice est grande : 1,1.

En conséquence, le pouvoir couvrant du blanc de titane est très grand. En outre, il est utilisable avec des liants à base d'huile ou d'eau, y compris en peinture acrylique (voir le paragraphe 3.4), alors que le blanc de plomb et le blanc de zinc ne sont pas stables dans les **émulsions** acryliques.

Le blanc de titane a été identifié notamment dans les œuvres de Picasso, Poliakov, Pollock, Newman, Miro ou Dubuffet (**Figure 19**), conservées au Musée national d'art moderne de Paris.

Notons au passage que le dioxyde de titane est employé dans bien d'autres domaines que la peinture : il entre dans la composition de cosmétiques, matières plastiques, caoutchoucs, fibres synthétiques, papiers, matériaux de construction, ciments, etc. Par ailleurs, ses propriétés photocatalytiques ont permis de mettre au point des verres autonettoyants et des revêtements pour la dépollution atmosphérique (ces derniers, à base de mélanges de TiO_2 et de ciment, sont capables de détruire les oxydes d'azote provenant de la pollution automobile). Mais cette réactivité photochimique est un inconvénient en peinture, car elle peut induire des réactions de dégradation du liant (fari-nage, craquèlement, jaunissement). Pour réduire ces effets, un procédé d'enrobage d'alumine ou de silice a été mis au point dans les années 1950.

Enfin, le noir, indispensable pour le dessin, est beaucoup moins employé en peinture. Il était même considéré par Delacroix comme « l'ennemi de toute peinture ». Il existe cependant des exceptions notoires : le grand peintre contemporain Pierre Soulages, par exemple.

Les pigments noirs sont principalement le noir de carbone d'origine animale (noir d'os, noir d'ivoire) ou végétale (noir de suie), le dioxyde manganèse (déjà employé dans les peintures pariétales), le noir de Mars (à base d'oxyde de fer) et le noir d'aniline. En raison de leur intérêt limité au plan chimique, on ne s'y attardera pas davantage.



3 Le peintre alchimiste de la couleur

Le terme alchimie traduit ici la suite complexe d'opérations mettant en œuvre diverses substances pour réaliser une œuvre picturale, depuis le broyage du pigment brut jusqu'à l'œuvre achevée. Les procédés ont un point commun : les pigments broyés sont toujours dispersés dans un liant (le plus souvent à base d'eau ou d'huile). Au mélange obtenu sont ajoutées d'autres substances dont dépend la diversité des procédés : résines, essences, gomme arabique, colle, œuf, cire, etc. [8].

Admirez les peintures à l'huile des peintres flamands du xv^{e} siècle dont la beauté doit beaucoup à la technique des glacis qu'ils mirent au point ! Contemplez l'étonnante fraîcheur des couleurs dans les tableaux des primitifs italiens, peints il y a plus de six cents ans par un procédé à base d'œuf ! Un tel savoir-faire de

Figure 19

Tableau de Jean Dubuffet, *Vache blanche, fond vert* (1954) illustrant l'emploi fréquent par les peintres modernes d'un pigment blanc très lumineux, le blanc de titane.

Il s'était persuadé que, de même qu'on peut produire de l'or à partir des métaux les plus ordinaires, de même on peut transmuter les couleurs – ces minéraux de l'esprit – en l'équivalent de l'or, la lumière.

Yves Bonnefoy

ces artistes, en absence de connaissances scientifiques, suscite en effet étonnement et admiration. Ces procédés empiriques et leur optimisation trouvent aujourd'hui leur justification par la chimie et la physico-chimie.

3.1. La nécessaire dispersion des pigments dans un liant

La poudre de pigment n'est pas applicable directement sur un support. Pour assurer l'adhérence sur ce dernier, les particules de pigments doivent être au préalable dispersées dans une substance appelée **liant**, terme que l'on retrouve d'ailleurs dans le vocabulaire culinaire avec le même objectif : maintenir en suspension des particules en évitant toute agglomération.

Commençons par les artistes de l'ère paléolithique. Quels liants employaient-ils ? Les hypothèses ne manquent pas : huile végétale, graisse animale, sang, urine, crachats, etc. La difficulté à les identifier aujourd'hui vient du fait que, lorsque le liant était d'origine organique, il constituait une nourriture pour les organismes vivants, raison pour laquelle on n'en a guère décelé de traces. Toutefois, des liants à base d'huile ont été retrouvés par exemple dans certaines

grottes des Pyrénées ariégeoises. Et si l'eau avait été tout simplement le liant ? Dans les grottes dont l'eau est riche en carbonate de calcium (CaCO_3), on a constaté que des cristaux de calcite emprisonnaient des oxydes de fer et de manganèse sur les parois. C'est ainsi que l'on explique l'excellent état de conservation des peintures de la grotte de Lascaux.

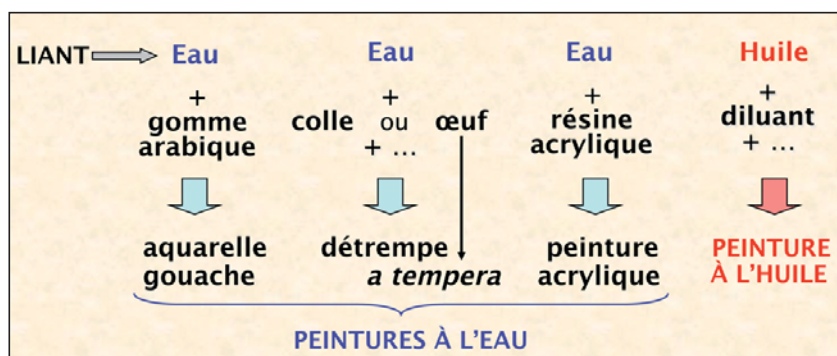
Cet emprisonnement des pigments était-il alors volontaire ? En tout cas, il l'était dans la technique de la *fresque* (de l'italien *fresco* qui signifie frais) employée dès l'Antiquité : le mur est enduit d'un mortier de chaux, puis d'une couche de pigments. La réaction de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2), qui migre à la surface, avec le dioxyde de carbone de l'air conduit à la formation de carbonate de calcium sous la forme d'une croûte de cristaux de calcite. Ainsi les pigments sont-ils fixés, et de surcroît protégés par cette couche de cristaux qui confère aux couleurs une belle vivacité.

Examinons maintenant de façon générale les divers procédés employant l'eau ou l'huile comme liant. D'une façon générale, on distingue la peinture à l'eau et la peinture à l'huile (**Figure 20**), sans pour autant pouvoir dire, comme le prétend la chanson, que la peinture à l'huile, c'est bien plus difficile !

Le vocable *peinture à l'eau* recouvre divers procédés. L'aquarelle et la gouache sont les techniques les plus familières. Leur point commun est l'ajout de gomme arabique (constituée de molécules de sucres solubles dans l'eau) qui assure

Figure 20

Les techniques de peinture se distinguent par la nature du liant (eau ou huile) et des divers ingrédients qui sont ajoutés.



la dispersion des pigments et facilite l'adhérence au support. La différence réside dans la quantité de gomme ajoutée : faible pour l'aquarelle qui offre des effets de transparence, et beaucoup plus importante pour la gouache qui donne de belles couleurs mates et satinées. L'aquarelle fut initialement une simple esquisse préparatoire d'œuvres picturales. Puis elle devint, vers la fin du XVIII^e siècle, un procédé à part entière. Dans les enluminures des manuscrits au Moyen Âge, c'est principalement la technique de la gouache qui était mise en œuvre. En plus de la gomme arabique, les artistes ajoutaient empiriquement divers ingrédients : blanc d'œuf, vinaigre, sucre candi, etc. De nos jours, on emploie rationnellement divers composés synthétiques, notamment la glycérine pour la souplesse, et la dextrine pour l'apport de sucre jouant le rôle de dispersant.

Lorsque de la colle ou de l'œuf sont ajoutés à l'eau, les procédés se nomment *détrempe* (procédé *a tempera* lorsque de l'œuf est ajouté). Au XX^e siècle, un nouveau procédé à l'eau est inventé : il s'agit de la peinture acrylique à base d'**émulsions** de résines acryliques dans l'eau. Ces procédés seront décrits plus en détail dans la suite de ce chapitre (paragraphes 3.3 et 3.5). De même, une attention toute particulière sera portée à la peinture à l'huile (paragraphe 3.4).

3.2. Le pénible broyage des pigments

Au Moyen Âge et jusqu'au XVII^e siècle, les peintres faisaient broyer leurs pigments



(Figure 21), ce qui était pénible et fastidieux. Les pigments noirs étaient particulièrement difficiles à broyer, d'où l'expression « broyer du noir ». Opération également dangereuse en raison de la toxicité de certains pigments. Le broyage avait lieu dans le liant et les forces de cisaillement assuraient une bonne dispersion des particules de pigments, ainsi qu'un bon mouillage, en évitant l'occlusion de bulles d'air, ce que n'aurait pas permis un simple malaxage avec une spatule.

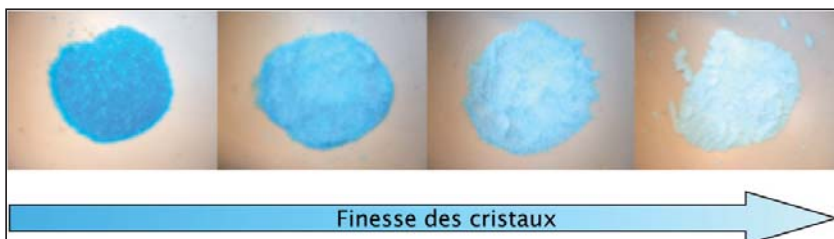
Remarquons que le broyage s'accompagne d'un éclaircissement des couleurs lorsque les grains de pigments deviennent très fins. En effet, à la couleur intrinsèque du pigment se superpose un effet de diffusion de la lumière blanche par les grains de pigments (Figure 22).

Figure 21

Tableau de David III Ryckaert
Atelier du peintre (1638) montrant
le broyage de pigments.

Figure 22

Le broyage de pigments conduit à un éclaircissement de la couleur quand les grains deviennent très fins en raison de l'importance croissante de la diffusion de la lumière par ces derniers. La démonstration est faite ici avec des cristaux de sulfate de cuivre hydraté.



de stabiliser des émulsions dans lesquelles les pigments sont dispersés (**Encart « L'élément clé de la technique a tempera : la lécithine d'œuf »**), tout comme elle stabilise une mayonnaise.

Le procédé *a tempera* offre divers avantages. Les tons sont d'une superbe fraîcheur (**Figure 24**). La conservation en atmosphère sèche est excellente et le vieillissement ne s'accompagne pas d'un jaunissement. La rapidité de séchage offre la possibilité de superposer des couches en un temps raisonnable. En revanche, il n'est pas possible de travailler longtemps « dans le frais », comme disent les peintres. Enfin, la grande fragilité en atmosphère humide exige une protection par un vernis.

La beauté des couleurs *a tempera* a conduit des peintres modernes, comme Serge Poliakoff et Giorgio De Chirico, par exemple, à renouer avec cette technique.

3.4. L'essor spectaculaire de la peinture à l'huile au xv^e siècle

Les frères Van Eyck ont révolutionné la peinture à l'huile vers 1410, mais ils n'en sont pas les inventeurs, contrairement à ce que l'on voit écrit parfois. Dans son ouvrage de référence, *La technique de la peinture à l'huile* [10], le peintre Xavier de Langlais mentionne qu'au x^e siècle, Héraclius décrivait des huiles résineuses pour le broyage des couleurs, et qu'au xi^e siècle, le moine Théophile qualifiait le procédé à l'huile de « *trop long et trop ennuyeux* ». En effet,

l'huile est longue à sécher⁴⁴, et c'est un inconvénient majeur. Xavier de Langlais la qualifie de « *grande paresseuse aux extraordinaires ressources* ». Nous allons voir pourquoi.

D'où vient le succès des frères Van Eyck ? Ils ont choisi tout d'abord la plus siccativante des huiles : l'huile de lin. Et selon une coutume répandue, ils la rendaient encore plus siccativante en la cuisant pendant plusieurs heures. Comme elle avait tendance à jaunir, ils l'éclaircissaient en l'exposant au soleil pendant plusieurs semaines, voire davantage. Leur secret résidait dans le **médium** qu'ils ajoutaient, et dont ils gardèrent jalousement la composition, secret qui n'a toujours pas été percé. Le **médium** joue un rôle particulièrement important : il contient non seulement un diluant (une essence volatile comme l'essence de térébenthine, par exemple) pour ajuster la consistance de la pâte en vue de l'application sur un support, mais aussi des résines apportant de la solidité à la couche colorée et lui conférant des propriétés optiques particulières. Certains pensent que c'est le baume de térébenthine de Venise que les frères Van Eyck employaient. Ils réalisèrent ainsi des **glacis** (**Figure 25**) qui ont fait la gloire de ces



Figure 24

Exemple de peinture réalisée sur bois par le procédé *a tempera* : tableau de Liberale da Verona, *Vierge à l'enfant* (vers 1470).

44. Contrairement à ce que pourrait laisser entendre le mot sécher, il ne s'agit pas d'un séchage par évaporation d'une substance (comme l'eau dans le cas de la peinture à l'eau), mais de la formation d'un film souple par réticulation en présence de dioxygène.



Figure 25

Tableau de Jan Van Eyck, La Vierge du chancelier Rolin (vers 1390-1431). Les frères Van Eyck ont révolutionné la peinture à l'huile non seulement par le choix de l'huile de lin cuite et éclaircie, mais aussi par l'addition d'essences et de résines pour réaliser des **glacis**.

peintres flamands (voir le paragraphe 4.2).

Qu'est-ce que l'huile de lin pour un chimiste ? C'est un mélange de triglycérides possédant trois longues chaînes hydrocarbonées. Ces dernières possèdent des doubles liaisons qui sont responsables de la polymérisation et de la réticulation en présence de l'oxygène de l'air, conduisant à la formation d'un film résistant et souple (**Encart « Les secrets de l'huile de lin »**). La réticulation est favorisée par une élévation de température. On comprend donc pourquoi la méthode ancienne consistait à cuire l'huile de lin en présence d'air.

Il est possible de rendre l'huile encore plus siccatrice en ajoutant des sels de plomb, de manganèse ou de cobalt. Ces

métaux jouent en effet le rôle de catalyseur de certaines réactions se produisant lors du séchage.

La couleur jaune de l'huile est due aux résidus végétaux qui absorbent dans le violet et le bleu. L'éclaircissement de l'huile par ensoleillement résulte de la destruction par les UV de ces résidus (photo-blanchiment).

Examinons plus précisément la composition des médiums employés pour la peinture à l'huile. Ils contiennent d'une part un diluant qui est une essence pauvre en résine (l'essence de térébenthine provenant de la distillation d'aiguilles de pin, ou l'essence d'aspic obtenue par distillation de grandes lavandes) et d'autre part une essence riche en résine (baume de térébenthine « de Venise » issu de la distillation du mélèze, ou Copal, nom aztèque signifiant résine d'arbres). Voici un exemple de composition d'un médium à peindre. Pour 100 parts de térébenthine : 10 parts de baume (térébenthine de Venise ou copal) et 15 à 20 d'huile de lin cuite et blanchie.

Les vernis à retoucher contiennent les mêmes ingrédients sauf l'huile de lin. À partir du ^{XII}^e siècle, les vernis de finition étaient à base de résines naturelles (Dammar, Mastic, Sandaraque) dissoutes dans des essences. Ces vernis ont tendance à jaunir en vieillissant car la dégradation chimique conduit à des espèces qui absorbent dans le violet et le bleu. Pour raviver les couleurs d'un tableau ancien, il faut le « nettoyer », c'est-à-dire éliminer sa couche de vernis,

LES SECRETS DE L'HUILE DE LIN

Le lin est une plante cultivée depuis des milliers d'années, qui donne de jolies fleurs bleues. On en extrait une huile dont l'emploi en peinture débuta au ^{xv}^e siècle. Cette huile est principalement constituée d'un mélange de triglycérides, c'est-à-dire de triesters d'un trialcool unique, le glycérol, et d'acides à longue chaîne hydrocarbonée dits « gras » (principalement l'acide linoléique, l'acide linoléique, et l'acide oléique). Les chaînes hydrocarbonées de ces triglycérides sont très majoritairement insaturées, c'est-à-dire qu'elles possèdent une, deux ou trois doubles liaisons entre deux atomes de carbone (**Figure 26**). Le nombre élevé de doubles liaisons, par rapport aux autres huiles, font de l'huile de lin la plus siccative des huiles, c'est-à-dire celle dont le séchage conduit à un film le plus rapidement.

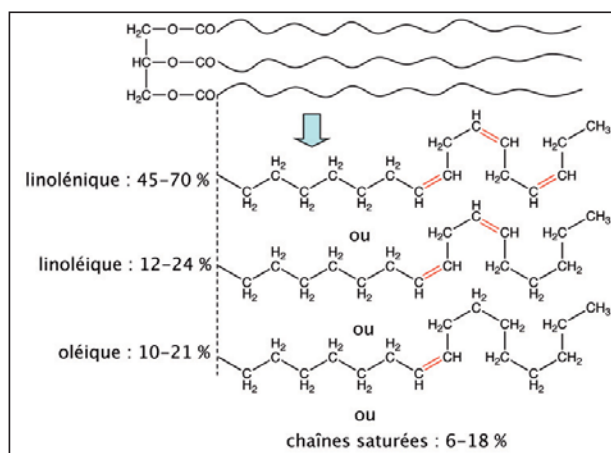


Figure 26

L'huile de lin est constituée d'un mélange de triglycérides dont les chaînes peuvent posséder jusqu'à trois doubles liaisons. Ces dernières jouent un rôle important dans le processus de séchage.

Les mécanismes réactionnels impliqués lors du séchage sont complexes [11, 12]. La présence de doubles liaisons est propice à la formation de radicaux par abstraction d'un atome d'hydrogène appartenant à un groupe méthylène (CH_2) au voisinage d'une double liaison. Du fait de la présence d'oxygène, il se forme des hydroperoxydes (comportant des groupes $-\text{OOH}$) (Figure 27). Ces derniers fournissent eux-mêmes des radicaux donnant notamment des aldéhydes et des cétones (responsables de l'odeur de rancissement des huiles en général), ainsi que des acides carboxyliques. La recombinaison de radicaux conduit à la formation de ponts entre les chaînes. Les radicaux sont également impliqués dans des réactions de polymérisation dites radicalaires. Tous ces processus contribuent à la formation d'un réseau tridimensionnel (réticulation) qui constitue un film résistant et souple.

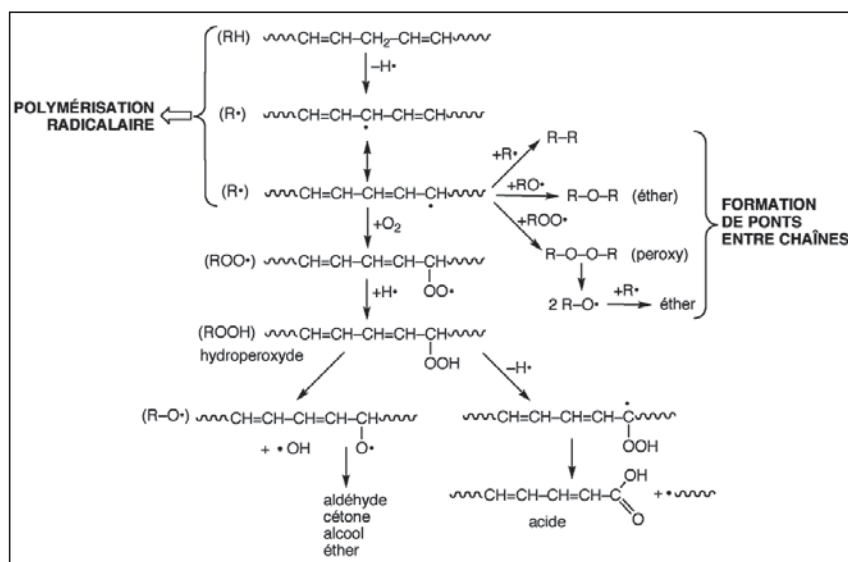


Figure 27

Le séchage de l'huile de lin met en jeu une grande diversité de réactions impliquant des radicaux. Ces derniers sont responsables de la formation de ponts entre chaînes et des réactions de polymérisation. C'est ainsi par réticulation, c'est-à-dire par création d'un réseau tridimensionnel, que se forme un film résistant et souple.



Figure 28

L'Américain J. Goffe Rand invente le tube de peinture en 1841 dont l'enveloppe était une feuille d'étain.

puis appliquer une nouvelle couche.

La pâte contenant les pigments dispersés dans l'huile était habituellement conservée dans un récipient en vessie de porc. Puis en 1841, survient ce que nous appellerions aujourd'hui une innovation technologique : l'Américain J. Goffe Rand invente le tube de peinture dont l'enveloppe est une feuille d'étain **(Figure 28)**. C'est vers 1850 que ces tubes deviennent disponibles en France. Ils offrent la possibilité de peindre hors ateliers : une véritable révolution ! Les impressionnistes en particulier ne s'en sont pas privés. Toutefois, la conservation de l'huile de lin dans les tubes pose alors deux problèmes : sa siccativité interdit une conservation longue durée, et elle jaunit à l'abri de la lumière. C'est pourquoi il fallut employer d'autres huiles, comme l'huile d'œillette (extraite de la graine de pavot) qui est moins siccative et jaunit beaucoup moins. Toutefois, un siccatif doit ensuite être ajouté.

3.5. Une révolution : les peintures acryliques

Les peintures acryliques constituent une révolution dans le domaine de la peinture en général, et la peinture artistique en particulier – que certains comparent en importance à celle de la peinture à l'huile –, car le liant n'est plus de l'huile, mais de l'eau. Ces peintures ont été inventées au Mexique au milieu du xx^e siècle par des chimistes de l'Institut national polytech-

nique de Mexico et mises sur le marché depuis la fin des années 1950.

Les résines acryliques sont obtenues par **polymérisation** en émulsion d'acrylates, ou d'autres monomères contenant le groupe acrylique :



De telles émulsions dans l'eau présentent de fortes analogies avec l'ancien procédé *a tempera* (voir le paragraphe 3.2).

Lorsqu'il peint à l'acrylique, l'artiste dispose de produits commerciaux lui offrant la possibilité d'agir sur la transparence, la viscosité et le fini en surface. En outre, les propriétés d'application et de séchage de la peinture sont modulables par des additifs. Le peintre pourra par exemple réaliser un glacis par le choix judicieux d'une résine acrylique qui, par séchage, donne un film transparent très brillant de rigidité moyenne.

Les couches de peintures acryliques ont une très grande élasticité. Leurs caractéristiques de brillance sont assez proches de celles de la peinture à l'huile ; elles peuvent être atténuées par adjonction de médiums. Selon les pigments utilisés, l'artiste réalise des couches couvrantes, semi-transparentes ou transparentes, avec des teintes très nuancées, des couleurs très pures et inaltérables.

Outre la facilité de la dilution à l'eau, les peintures acryliques présentent les avantages d'un séchage rapide et d'une bonne résistance au vieillissement. Elles autorisent de



Figure 29

Le tableau du peintre français Bernard Rancillac (1934-), *Horloge indienne* (1966), a été réalisé avec des peintures acryliques.

plus l'utilisation des diverses techniques classiques ou modernes (Figure 29).

4 Le peintre, chercheur de lumière

Les artistes ont de tout temps cherché à rendre les couleurs de leurs œuvres plus lumineuses. En effet, les couleurs résultant de l'absorption sélective de la lumière par des pigments – c'est-à-dire perçues grâce à la réflexion diffuse de ce qui n'a pas été absorbé – sont loin d'avoir la luminosité des couleurs de réelles sources lumineuses.

Les *enlumineurs*, c'est-à-dire les peintres des *enluminures* – termes qui ont la même origine que le mot lumière (du latin *lumen*) – ouvrent la voie à cette recherche.

Les premières miniatures⁴⁵ gothiques sur parchemin offrent en effet un caractère lumineux grâce à l'emploi de feuilles d'or et d'argent. Dans les enluminures du Moyen Âge, des pigments « lumineux » jaunes et blancs sont mis en œuvre. En outre, la clarté de l'image est accentuée par l'application minutieuse de couleurs pures en motifs rapprochés. C'est pourquoi, vers le XIII^e siècle, un artiste était indifféremment

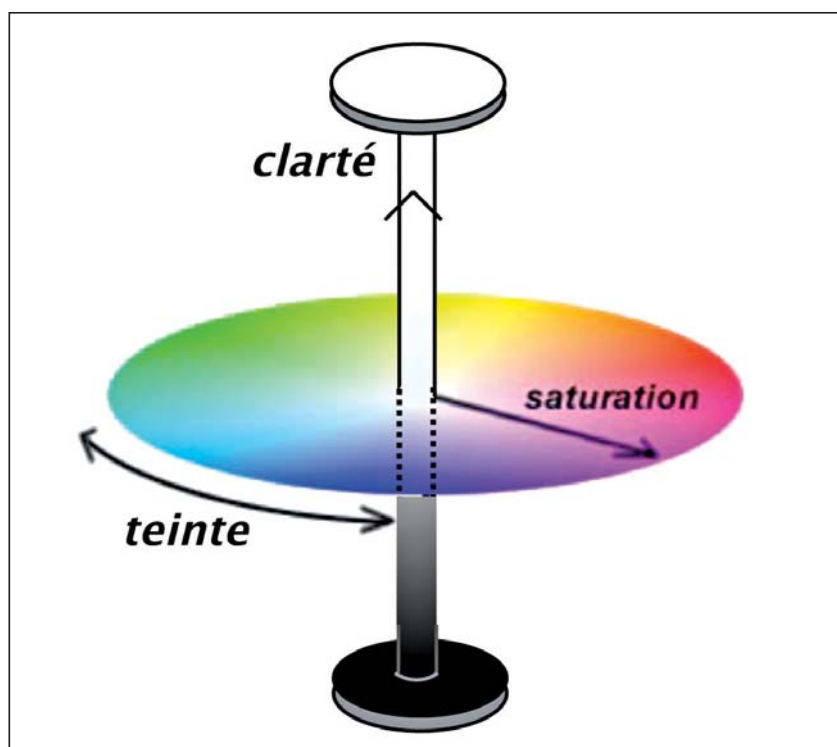
45. Le mot miniature a la même origine que minium (du latin *miniatura*). Ce pigment de couleur rouge était en effet employé pour peindre les lettrines des manuscrits, puis les bordures, et enfin les scènes figuratives. Les miniatures qui, à l'origine, participaient à l'origine à l'enluminure des manuscrits, désignent d'une façon générale des peintures de petite dimension.

La couleur est la gloire de la lumière.

Jean Guittou

Figure 30

Pour caractériser une couleur opaque, il faut trois paramètres : teinte, saturation, clarté. Les teintes pures correspondent à des couleurs dites saturées (périphérie du disque). La saturation diminue quand on se rapproche du centre. La clarté est portée sur l'axe vertical.



appelé peintre, enlumineur, peintre enlumineur, miniaturiste, miniaturiste enlumineur.

À partir de la Renaissance, les artistes mettent également à profit des pigments lumineux jaunes et blancs afin de conjuguer les effets de lumière et d'ombre aux lois de la perspective, et renforcer ainsi le réalisme de leurs œuvres. Cette technique du clair-obscur, initiée par l'artiste italien Caravage (v.1573-1610), aura de nombreux adeptes : Rembrandt, Georges de La Tour, etc.

La lumière est également une préoccupation majeure des impressionnistes. Ils ne cherchent pas à peindre des objets, mais la lumière que ceux-ci nous renvoient. Aussi ces objets n'ont-ils pas de contours définis, car c'est l'impression visuelle qui recrée leur forme. C'est pourquoi les impressionnistes utilisent instinctivement des

couleurs pures par touches divisées, sans contour précis. Cette technique a été rationalisée et employée de façon systématique par Georges Seurat, chef de file du pointillisme : de très petites touches de couleurs pures sont juxtaposées, de façon régulière cette fois, selon les règles de la complémentarité chromatique (voir le paragraphe 1.2). À l'exaltation de la luminosité s'ajoute ainsi la synthèse de couleurs par mélange optique réalisé dans l'œil du spectateur.

Ce rôle omniprésent de la lumière apparaît même dans les œuvres de Soulages : bien que le noir envahisse nombre de ses tableaux, ce grand peintre déclarait en 1990 : « [...] mon outil n'[est] pas le noir, mais la lumière. Les tableaux que je fais avec le noir ainsi utilisé ne vivent que par la lumière qu'ils reçoivent. »

Outre l'emploi de pigments spécifiques, des effets de lumière sont obtenus en mettant à profit la diffusion de la lumière, l'iridescence et l'émission de lumière par fluorescence. Avant de décrire ces effets et leur cause, il est nécessaire de préciser la façon dont on caractérise une couleur et en particulier sa clarté.

4.1. Caractériser une couleur : une tâche difficile

Une couleur est caractérisée par trois paramètres mesurables : teinte, saturation, clarté. La **Figure 30** montre la représentation spatiale de ces paramètres fondée sur l'atlas de Munsell. La teinte

CARACTÉRISATION D'UNE COULEUR OPAQUE : LE DIAGRAMME $L^*a^*b^*$

La Compagnie internationale de l'éclairage (CIE) a proposé, en 1976, un nouveau système faisant intervenir la teinte, la clarté et la saturation d'une couleur. Ce système est particulièrement bien adapté à la caractérisation des couleurs des objets opaques, et en particulier celles des œuvres d'art, notamment les peintures, et particulièrement les **glacis** (paragraphe 4.2).

La clarté désignée par L^* (initiale du mot anglais *lightness*) est portée sur un axe vertical de 0 (noir) à 100 (blanc) vers le haut. Les points représentatifs des couleurs ayant la même clarté sont sur un plan horizontal. Le paramètre a^* est porté sur l'axe des abscisses : il s'étend du vert ($a^* < 0$) au rouge ($a^* > 0$). Le paramètre b^* est porté sur l'axe des ordonnées : il varie du bleu ($b^* < 0$) au jaune ($b^* > 0$) (**Figure 31**). La *chroma* C^* (mot grec qui signifie couleur) exprime le degré de saturation. Numériquement, c'est la distance du point représentatif d'une couleur à l'axe vertical : $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$. Enfin, la teinte est définie par h^* (initiale du mot anglais *hue* = teinte) : $h^* = \arctg(b^*/a^*)$.

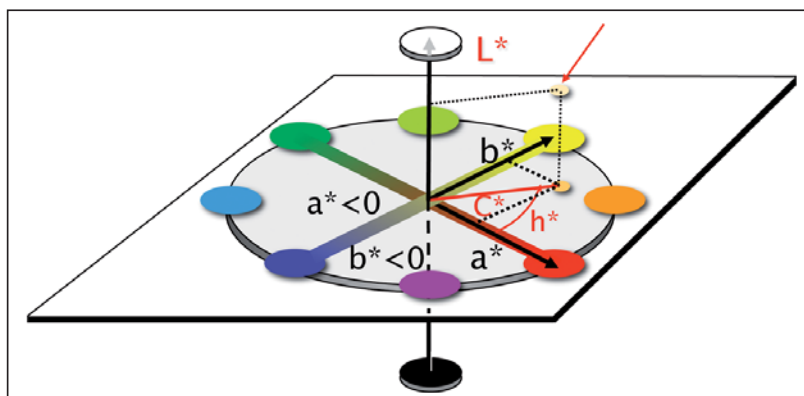


Figure 31

Diagramme $L^*a^*b^*$ proposé par la Compagnie internationale de l'éclairage (CIE) en 1976 pour caractériser une couleur opaque. Les trois paramètres sont la clarté L^* , la teinte h^* et le chroma C^* (degré de saturation).

distingue les sensations colorées, rouge, bleu, vert, etc. Les teintes pures – c'est-à-dire correspondant à une seule longueur d'onde – sont réparties sur la circonférence du cercle horizontal et on dit que les couleurs sont saturées. Quand on s'éloigne de la périphérie vers le centre, le degré de saturation diminue : on dit que la couleur est de plus en plus lavée de blanc. La saturation exprime la pureté d'une couleur. Quant à la clarté, c'est l'intensité lumineuse perçue. On la porte sur un axe vertical qui va du noir au blanc (**Encart « Caractérisation d'une couleur opaque »**).

Pour caractériser la couleur des œuvres d'art, il est commode de disposer d'un appareil mobile. Un goniospectrophotomètre a été mis au point dans ce but au Centre de recherche et de restauration des musées de France [13].

4.2. La clarté : une apparence trompeuse

Précisons tout d'abord que la perception de la clarté⁴⁶ d'une couleur est parfois trompeuse, et il faut se méfier des effets

46. Le terme clarté n'est en fait pas employé par les peintres, qui préfèrent parler de *valeur*.



Figure 32

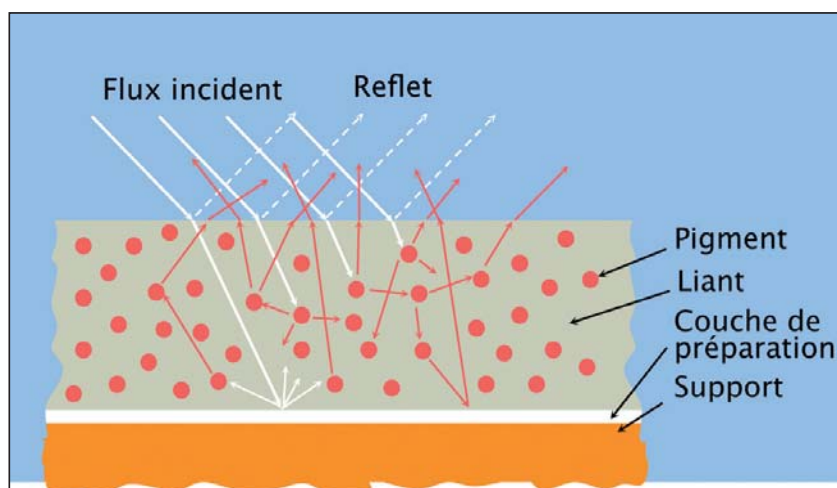
Tableau de Claude Monet, *Impression Soleil levant* (1873). Le Soleil et ses reflets n'apparaissent plus sur la photographie en noir et blanc, ce qui montre que, contrairement aux apparences, la clarté de la couleur du Soleil est la même que celle du fond.

Figure 33

La lumière pénétrant dans la couche picturale très diluée en pigment est partiellement absorbée par ces derniers. Cette absorption est responsable de la teinte. La partie non absorbée est diffusée par les particules de pigments et par la couche de fond. La diffusion de la lumière influe sur la clarté et la saturation.

subjectifs. Dans le célèbre tableau de Monet, *Impression Soleil levant* (Figure 32) – dont le titre est à l'origine du terme *impressionnisme* –, on a la sensation que la clarté de la couleur du soleil est plus grande que celle du fond. En fait, il n'en est rien. La preuve : sur la photographie en noir et blanc de l'œuvre, le soleil et ses reflets dans l'eau n'apparaissent plus, ce qui prouve bien que l'intensité de la lumière – que perçoit l'observateur – provenant d'une surface élémentaire dans la partie Soleil et dans la partie ciel, c'est-à-dire la clarté, est la même. Il s'agit typiquement d'un contraste chromatique pur où la clarté ne joue aucun rôle.

Comment modifier la clarté d'une couleur ? La méthode la plus simple consiste à ajouter simplement des pigments blancs ou noirs en quantité adéquate. C'est ainsi que procédaient les peintres italiens du ^{xv}^e siècle. Une autre technique, inventée par les peintres flamands (Van Eyck, Van der Weyden, etc.) à la même époque, mérite une attention particulière : c'est la technique du *glacis*. Il s'agit de déposer une couche picturale translucide constituée d'un pigment unique en faible quantité dans un liant (huile de lin par exemple) auquel un médium est ajouté (essence de térébenthine, copal ou baume de térébenthine de Venise). Cette couche est déposée sur un fond blanc. Une partie de la lumière est absorbée par les pigments qui sont responsables de la teinte. L'autre partie est diffusée, c'est-à-dire ré-émise dans une autre direction sans changement de longueur d'onde (Figure 33). Lorsque la lumière subit successivement une diffusion par plusieurs particules, on parle de diffusion multiple. La lumière ainsi diffusée est renvoyée par le fond blanc



diffusant si la couche picturale est suffisamment transparente.

Pour diminuer la clarté d'une couleur, l'artiste dépose de fines couches successives de pigment dilué. Cette diminution de la clarté s'accompagne dans un premier temps d'une augmentation de la saturation : la couleur devient plus profonde car la sélection spectrale progressive – *via* la diffusion multiple par plusieurs pigments au sein des couches – « purifie » en quelque sorte la couleur. La saturation passe par un maximum, puis diminue lorsque le nombre de couches augmente (**Figure 34**). La saturation que les glacis confèrent ainsi aux couleurs est exceptionnelle. Elle ne peut être atteinte par les mélanges de pigments. En outre, la réflexion diffuse par le fond blanc de la couche de préparation contribue à donner l'impression que les couleurs émanent des profondeurs de la couche picturale. Ainsi s'explique la beauté saisissante des tableaux des peintres flamands (**Figure 35**). Il est donc important de souligner que notre perception des couleurs d'un tableau ne résulte pas seulement de l'absorption sélective de la lumière par les pigments à certaines longueurs d'onde. La diffusion de la lumière joue également un rôle crucial.

4.3. Les peintures acryliques iridescentes

Des effets lumineux colorés sont obtenus avec des peintures acryliques contenant, outre des pigments, des

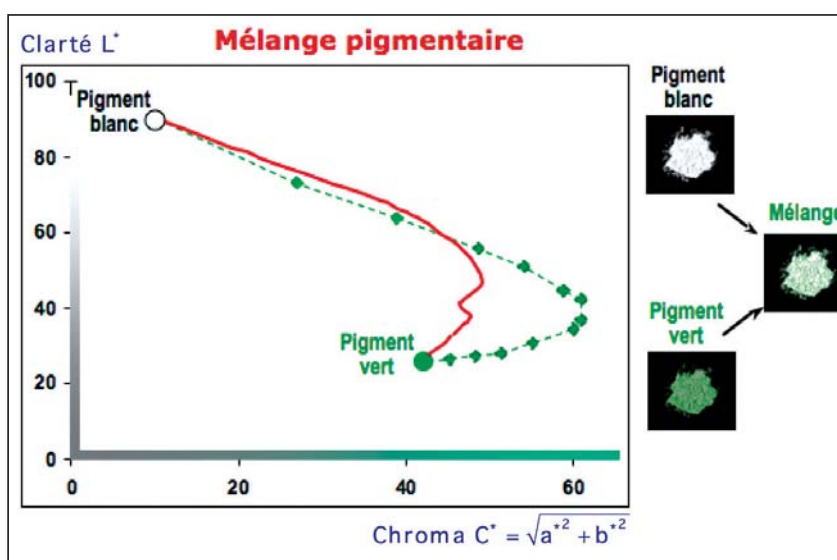
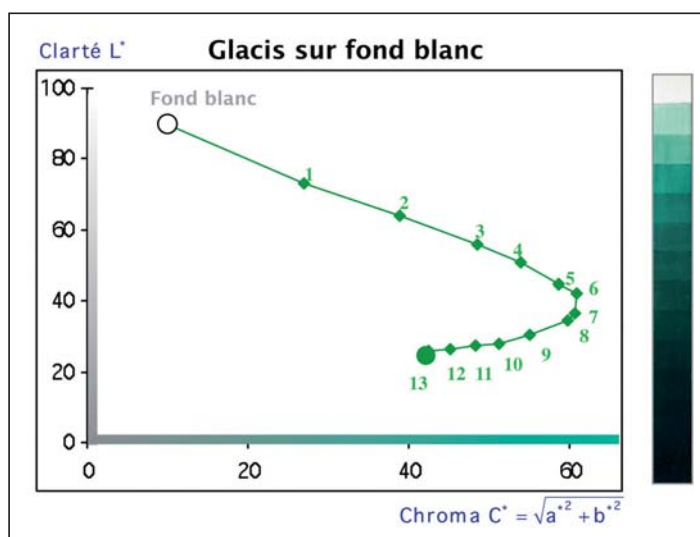


Figure 34

Dans la technique du glacis consistant à superposer successivement des couches diluées de pigments, le degré de saturation de la couleur (chroma) passe par un maximum. Un simple mélange d'un pigment coloré et d'un pigment blanc ne permet pas d'atteindre une telle saturation (courbe rouge). (Résultats obtenus au C2RMF, M. Menu et coll.).



Figure 35

Détail du tableau de Van Eyck présenté sur la **Figure 24**. Les couleurs les plus foncées des plis rouges de la robe sont obtenues en superposant plusieurs couches d'un pigment unique, et non pas en mélangeant un pigment rouge et un pigment noir. C'est le principe de la technique des glacis employée par les peintres flamands au xv^e siècle.

LES TRILOGIES DE LA COULEUR

Il est remarquable que le chiffre 3 apparaisse de façon récurrente dans toutes les considérations sur les couleurs, de la perception à l'expression artistique. Il existe en effet diverses trilogies :

- **Trilogie de la perception de la couleur** : la rétine de l'oeil possède trois types de cônes (sensibles au bleu, au vert et au rouge) ; trois couleurs suffisent pour réaliser une synthèse additive ou soustractive de la couleur ; trois éléments interviennent dans la perception de la couleur d'un objet : source, objet, observateur.
- **Trilogie de la caractérisation d'une couleur** : trois paramètres caractérisent une couleur : teinte, clarté, saturation.
- **Trilogie des causes des couleurs** : les couleurs sont d'origine chimique, physique et physiologique (selon la classification proposée pour la première fois par Goethe).
- **Trilogie des effets physiologiques** : contraste de teinte, contraste de clarté, contraste de saturation.
- **Trilogie de la réalisation d'une œuvre picturale** : les trois couleurs primaires et les trois couleurs secondaires jouent un rôle essentiel ; la réalisation d'une œuvre nécessite trois types d'éléments : pigments, liant et médium.

particules de mica et de métal produisant des reflets nacrés et l'iridescence. Les reflets nacrés du mica sont dus aux interférences de la lumière sur des multicouches constituées de silicates). Les couleurs interférentielles ainsi observées varient selon l'angle d'observation.

Dans sa dernière œuvre, *Hommage à Rosa Luxemburg* (1992), le peintre canadien Jean-Paul Riopelle a employé des feuillets de micas sur lesquels une mince couche d'oxyde métallique a été déposée (*Figure 36*).

4.4. Les pigments fluorescents

Des pigments fluorescents en poudre destinés spécialement à la peinture artistique sont commercialisés par diverses sociétés. Il existe également des peintures acryliques contenant des pigments fluorescents, prêts à l'emploi. Il s'agit le plus souvent de colorants organiques : rhodamines, coumarines, acridines, naphthalimide, etc.

Rappelons que la fluorescence est une émission de lumière consécutive à une

Figure 36

Extrait du tableau de Jean-Paul Riopelle, *Hommage à Rosa Luxemburg* (1992). Des couleurs interférentielles sont dues à l'emploi de feuillets de mica recouverts d'une mince couche d'oxyde métallique.





Figure 37

Tableau de François Glineur, Repas de fête pendant une crise économique (2008). Le bras vert et la jambe rouge ont été peints à l'aide de pigments fluorescents en vue d'attirer le regard.

absorption de lumière et se situe à des longueurs d'onde plus élevées que celles de l'absorption. C'est en quelque sorte une émission de lumière née de la lumière.

Certains peintres emploient exclusivement des pigments fluorescents et éclairent leurs tableaux avec des lampes UV. D'autres mettent en œuvre à la fois des pigments classiques et des pigments fluorescents. Ainsi, à la lumière du jour, ces derniers apparaissent comme particulièrement lumineux pour réaliser des effets particuliers et pour attirer le regard du specta-

teur vers certaines parties du tableau (**Figure 37**).

Les couleurs par émission sont évidemment beaucoup plus « lumineuses » que les couleurs par absorption. En outre, les pigments fluorescents offrent la possibilité de réaliser une véritable synthèse additive des couleurs et devraient dans l'avenir être davantage mis à profit dans ce but. Toutefois, il convient de porter attention à un éventuel manque de stabilité des colorants organiques fluorescents à la lumière. Les pigments minéraux fluorescents sont à cet égard préférables.

Conclusion

La diversité des matières colorantes dont dispose l'artiste peintre est redevable aux progrès de la chimie qui « crée » ses couleurs. Toutefois, la réalisation d'une œuvre picturale nécessite non seulement des pigments,

mais aussi un liant et diverses substances dont le choix est resté longtemps empirique. Non seulement les chimistes sont parvenus à comprendre les raisons du succès de ces formulations, mais ils en ont proposé d'autres ; les émulsions acryliques en offrent un bel exemple. La mise au point de siccatifs (pour la peinture à l'huile) et de vernis sont également des objectifs relevant de la chimie.

Le rôle du chimiste ne se limite pas à la synthèse de pigments et de composés auxiliaires. Il intervient également dans l'analyse des œuvres d'art pour identifier les pigments et les vernis dans les peintures, et pour élucider les procédés de synthèse d'anciens pigments. Les chimistes enrichissent ainsi le dialogue entre science et art.

Les couleurs sont redevables non seulement à la chimie – chimie des pigments et des techniques de peinture –, mais aussi à la physique : « *les couleurs sont filles de la lumière* » comme disait Johannes Itten, peintre et enseignant de la couleur. En effet, la diffusion de la lumière par la couche picturale, et tout particulièrement dans les glacis, joue un rôle essentiel. La compréhension des phénomènes fait appel à des théories physiques élaborées. D'autres effets physiques, comme l'iridescence, sont mis à profit par certains artistes.

Enfin, la sensation colorée relève de la physiologie, comme le montrent en particulier les contrastes de teinte, de clarté et de saturation que nous percevons de façon subjective.

Physique, chimie et physiologie sont les trois sciences majeures impliquées dans la compréhension des couleurs. Ces dernières jouent également un rôle en sociologie, psychologie et philosophie. Ainsi, sciences exactes et sciences humaines se conjuguent dans la production de chefs d'œuvre hauts

en couleurs, pièces essentielles de l'héritage humain, et précieux témoignages des artistes et de leurs époques.

*La couleur est le plus beau trait d'union
entre la science et l'art, et en particulier
entre la chimie et l'art.*

Bibliographie

- [1] Pagès-Camagna S. (1998). Pigments bleu et verts égyptiens en question : vocabulaire et analyses. Dans : *La couleur dans la peinture et l'émaillage de l'Égypte ancienne*, Edipuglia, 163-175.
- [2] Pagès-Camagna S., Colinart S., Couprie C. (1999). Fabrication processes of archaeological egyptian blue and green Pigments enlightened by Raman microscopy and scanning electron microscopy. *J. Raman Spectrosc.*, **30** : 313-317.
- [3] Jacobi R. (1941). Über den in der Malerei verwendeten gelben Farbstoff der alten Meister. *Angewandte Chemie*, **54** : 28-29.
- [4] Daniilia S. et al. (2008). Analytical study into El Greco's baptism of Christ: clues to the genius of his palette. *Applied Physics A*, **90** : 565-575.
- [5] Dik J. et al. (2005). Early production recipes for lead antimonate yellow in italian art. *Archaeometry*, **47** : 593-607.
- [6] Brecolaki H. (2006). *La peinture funéraire de Macédoine. Emplois et fonctions de la couleur. IV^e-II^e siècle avant J.-C.*, Athènes.
- [7] Rioux J.-P. (1999). Les couleurs fanées de van Gogh. *Dossier de l'Art*, n°55H, mars 1999, 66-68.
- [8] Rudel J. et al. Peinture. Les techniques, *Encyclopædia Universalis*.
- [9] Rudel J. Techniques picturales - Tempera, *Encyclopædia Universalis*.
- [10] De Langlais X. (1959). *La technique de la peinture à l'huile*, Flammarion.
- [11] Wexler H. (1964). Polymerization of drying oils. *Chemical Reviews*, **64** : 591-611.
- [12] Mallégol J., Lemaire J., Gardette J.-L. (2000). Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coating*, **39** : 107-113.
- [13] Chiron A., Menu M., La couleur des œuvres d'art. Caractérisation spectrocoulométrique de l'œuvre d'art : objectifs, contraintes, perspectives, *Couleur et perception*, *TECHNE* n° 9-10, 1999, 161-171.
- De Langlais X. (1959). *La technique de la peinture à l'huile*. Flammarion.
- Delamare F., Guineau B. (1999). *Les matériaux de la couleur*. Découvertes Gallimard, Sciences et Techniques, Gallimard.
- Elias M., Lafait J. (sous la direction de) (2006). *La couleur. Lumière, vision et matériaux*. Belin.
- Elias M. (2007). La lumière pour une meilleure connaissance des œuvres d'art. *L'Act. Chim.*, **308-309** : 113-117.
- Gage J. (2008). *Couleur et culture. Usages et significations de la couleur de l'Antiquité à l'abstraction*. Thames et Hudson.
- Gage J. (2009). *La couleur dans l'art*. Thames et Hudson.
- Itten J. (2004), *Art de la couleur*. Dessain Et Tolra.
- Valeur B. (2005). *Lumière et luminescence*. Belin - Pour la Science.
- Zuppiroli L., Bussac M.-N. (2001). *Traité des couleurs*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Chimie et patrimoine culturel II. Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques, numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, avril 2008.
- Couleur et perception*, *Revue TECHNE* n° 9-10, 1999.
- La couleur*, Dossier Pour la Science, Belin, avril 2000.
- La couleur des peintres*, *Revue TECHNE* n° 26, 2006.
- La couleur et ses pigments*, *Revue TECHNE* n°4, 1996.
- Pigments et colorants de l'Antiquité au Moyen Âge, Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physicochimiques*, Colloque international du CNRS, CNRS Éditions, Paris, 2002.

Crédits photographiques

Fig. 4A : BPK, Berlin, Dist. RMN/Elke Estel/Hans-Peter Kluth.

Fig.4B : Musée d'Orsay, Dist. RMN/Patrice Schmidt.

Fig. 9A : CNRS Photothèque/Pages – C. Sandrine, UMR 171 – Laboratoire du centre de recherche et de restauration des musées de France – Paris.

Fig. 9B : CNRS Photothèque/Département des Antiquités Égyptiennes du Musée du Louvre, UMR 171 – Laboratoire du centre de recherche et de restauration des musées de France – Paris.

Fig. 10 : With kind permission from Springer Science + Business

edia : Applied Physics A, Daniilia S. (2008) 90 (3).

Fig. 16 : ADAGP. Paris, musée national d'Art moderne – Centre Georges Pompidou, Dist. RMN/A. Rzepka.

Fig. 18 : RMN/Jean-Gilles Berizzi.

Fig. 19 et 29 : ADAGP. Paris, musée national d'Art moderne – Centre Georges Pompidou, Dist. RMN/P. Migeat.

Fig. 21 : Erich Lessing/akg-images.

Fig. 24 : Lindenau-Museum.

Figs. 25,35 : RMN/Christian Jean.

Fig. 36 : ADAGP/photographes Kedl.