



HAL
open science

Étude préliminaire des conditions d'apparition des relargages rouges lors de traitements aqueux

Claire Levailant

► **To cite this version:**

Claire Levailant. Étude préliminaire des conditions d'apparition des relargages rouges lors de traitements aqueux. 2016. halshs-01349130

HAL Id: halshs-01349130

<https://shs.hal.science/halshs-01349130v1>

Preprint submitted on 26 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

LEVAILLANT Claire, *Etude préliminaire des conditions d'apparitions des relargages rouges lors de traitements aqueux*, janvier 2016.

Biographie :

Obtention en 2015 du diplôme de conservateur-restaurateur. Actuellement en formation dans le domaine de l'expertise et du marché de l'art (2015-2017).

Résumé :

Dans les ateliers de restauration, il semble fréquent que certains rouges dégorgent lors de traitements de nature aqueuse, comme la pose d'une protection de surface. L'hypothèse avancée concernait l'emploi de pigments laqués de garance ou d'alizarine par les artistes. Ces recherches tendent donc à comprendre ce phénomène ainsi qu'à déterminer la nature exacte des pigments ou colorants mis en jeu. Cet article présente le début d'une étude toujours en cours, qui a pu aboutir grâce au soutien du Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale de Jussieu, à Paris.

Abstract :

In restoration studios, certain red colours bleed when aqueous treatment is performed on a pictorial layer, as facing. It could be due to the use of Red Madder Lake or Crimson Lake by the artist. We must try to understand this phenomenon and to know the exact nature of these pigments or dyes. This article talks about the first part of a long study, still in process, realized thanks to the support of the "Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale" in Paris.

Mots-clefs :

alizarine, dégorgement, protection de surface

Plan :

1. Introduction
2. Protocole
3. Expériences
4. Résultats - Conclusions

Introduction

On observe que la pose de protection de surface avec des colles de nature aqueuse sur un film peint, contenant des rouges, peut entraîner leur dégorgeement (ou relargage). Il est dit, dans les ateliers, qu'il s'agirait de pigments laqués de garance¹ ou d'alizarine². Or, la stabilité de ces premières³ sur les textiles (laine, soie puis coton) est attestée dès le Moyen Âge.⁴ Qu'il s'agisse de cochenilles ou de garance, la couleur résiste tant au dégorgeement qu'à la lumière. Les tapisseries de *La Dame à la Licorne*, conservée à l'Hôtel de l'abbaye de Cluny, en sont un bel exemple⁵.

Si les exigences concernant un vêtement usuel, par exemple, ne sont pas les mêmes que pour une peinture, la préparation de ces pigments laqués peut être liée aux ateliers de teintureries. Afin de fixer certains colorants sur les textiles, les teinturiers utilisent des mordants⁶ ou sels métalliques. Ces derniers permettent de créer des liaisons entre les chaînes protéiniques des fibres textiles et les colorants. La qualité et la réussite de ce type de teinture sont étroitement liées au pH du bain. En milieu acide, les chaînes glutamiques et aspartiques des protéines se désagrègent, empêchant la teinture de se fixer sur le textile. L'opération se fait donc à pH neutre. Le colorant seul est acide⁷ et l'ajout d'une base permet ainsi de le rendre neutre en milieu aqueux.

Lorsque les teinturiers laissaient sécher leurs cuves, ils récupéraient, après évaporation complète de l'eau, un pigment laqué qui était ensuite vendu aux artistes. Ils pouvaient s'en procurer selon une autre méthode, qui consiste à inverser le processus. Ils faisaient dégorger un tissu déjà teinté dans une eau portée à ébullition et récupéraient les résidus après séchage. Il est intéressant de constater que la laine était principalement teintée avec de l'alizarine issue de la racine de garance, tandis que la cochenille ou le kermès étaient réservés à la soie⁸.

Il existe donc une ambivalence entre la stabilité aux dégorgements ou relargages décrite au Moyen-Âge et la méthode employée par les artistes pour récupérer ce précieux pigment laqué.

¹ Garance : *Rubia tinctorum* L ou garance des teinturiers - initialement, il s'agit d'une plante de la famille des rubiacées. Par extension, le nom désigne la couleur issue des rhizomes de cette plante. Référencé au Colour Index sous le nom Natural Red n°8, n°9.

² L'alizarine ou dihydroxy-1-2 anthraquinone est un colorant organique contenu dans diverses plantes, comme la garance. Sa concentration est plus importante dans le parenchyme des rhizomes de cette plante. Par abus de langage, l'alizarine désigne également le pigment laqué organique obtenue par synthèse. En l'absence de précision, l'emploi du terme seul d'alizarine dans cet article désigne le colorant et non le pigment laqué. Celui-ci est référencé *Pigment Red 83* (PR83) dans la base de données du Colour Index.

³ Il s'agit ici des laques naturelles, issue de racines de garance ou de cochenilles.

⁴ CARDON, D.; *Le monde des teintures naturelles*, Belin, 2004

⁵ <http://www.panoramadelart.com/la-dame-a-la-licorne> - le 18 décembre 2015

⁶ Cette substance corrosive est employée pour fixer le colorant sur les fibres d'un tissu. (<http://www.cnrtl.fr/>). L'alun est le mordant le plus communément utilisé pour les laques de garance, car c'est celui qui lui donne sa teinte si particulière (MEYBECK, *Les colorants*, « Que sais-je ? » N°119, Presse universitaire de France, 1963, p.90).

⁷ SHIUNDU, P.M., *Chimie 3, analyse chimique volumétrique*, Université virtuelle africaine, 2011 p.96 – disponible en PDF à l'adresse suivante :

<http://oer.avu.org/bitstream/handle/123456789/133/Analyse%20Chimique%20Volumetrique.pdf?sequence=1>

⁸ Kirby, J., « The Technology of Red Lake Pigment Manufacture: study of the Dyestuff Substrate », dans *National Gallery Technical Bulletin*, volume 26, 2005.

Puis les sociétés s'industrialisent et la science évolue. En 1869⁹, Graebe et Liebermann utilisent comme principe actif le dihydroxy-1-2 anthraquinone¹⁰ pour synthétiser la première molécule colorante d'alizarine, dont le squelette est l'antracène¹¹.

La stabilité photochimique de ces laques de nature synthétique est très tôt remise en question. Actuellement, elles sont classées comme « pigment[s] moyennement résistant[s] à la lumière »¹² et tendent à être remplacées par des matériaux plus stables, comme les quinacridones¹³. A l'échelle industrielle, la garance n'est plus que très rarement employée. Ainsi, les peintures et pigments laqués disponibles dans le commerce sont principalement constitués d'alizarine synthétique.

En revanche, si en 1949 l'artiste et théoricien allemand Max DOERNER constate : *“Here and there, it has been observed that madder lake bleeds, wich is an indication that it has not been used properly (used to thickly underpainting), or that it has been mixe with impermanent coal-tar dyes.”*¹⁴, peu de documents évoquent leur sensibilité dans un film sec hydrophobe à l'eau¹⁵

Ce manque d'information est à l'origine des présentes recherches. Il s'agit de déterminer la nature exacte des matériaux et des réactions chimiques mis en jeu lors des relargages et les conditions de leur apparition. Les recherches se sont d'abord ciblées sur le colorant d'alizarine sous la forme d'un pigment laqué (PR83). Ce choix s'explique par le fait qu'il semblait être le moins stable¹⁶ et qu'il y avait nécessité de vérifier les rumeurs d'atelier. Les différents tests effectués ensuite ont permis d'élargir l'étude. Pour savoir si les peintures testées dégorgent, le protocole se base sur la coloration d'un papier de protection blanc. Les expériences commenceront en premier lieu par la sélection et le vieillissement artificiel d'une gamme particulière de pigment. Ensuite, afin de se mettre dans la situation d'un artiste qui achète ses tubes, des peintures à l'huile prêtes à l'emploi seront testées. Il est délicat d'affirmer que seules celles d'alizarine sont plus sensibles aux dégorgements que celles de garance. C'est pourquoi, ces deux colorants seront comparés. Nous verrons tout au long de cette étude, que chaque test est l'occasion d'émettre de nouvelles hypothèses.

Protocole

Voici un exemple d'une couche picturale dont les rouges ont dégorgé. Ce phénomène a été principalement observé en atelier sur des tableaux datant du XIX^e siècle¹⁷, lors de l'application

⁹ PEREGO, F., *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Belin, 2005, p. 38

¹⁰Un hydrocarbure aromatique polycyclique. D'apparence jaune vert lorsqu'isolé sous forme de poudre. Soluble dans l'alcool

¹¹ Ou alizarine. MEYBECK, R., *Les colorants*, « *Que sais-je ?* » N°119, Presse universitaire de France, 1963, p.90.

¹² PETIT, ROIRE, VALLOT, *Encyclopédie de la Peinture - Formuler / Fabriquer / Appliquer – Volume I*, p. 187

¹³ PEREGO, F., *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Belin, 2005, p. 39

¹⁴ DOERNER, M., *The materials of the artists and their use in painting*, Harcourt, Brace & Company, 1949, p.77. Note de l'auteur : « Ici et là, il a été observé que la laque de garance dégorge, ce qui indique un usage non approprié (utilisé comme couche de fond), ou qu'elle a été mélangé avec des colorants bitumeux non permanents »

¹⁵ GROEN K., « Investigation of the Use of the Binding Medium by Rembrandt: Chemical Analysis and Rheology. », dans *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, Jahrgang 11, Heft 2, 1997, p. 207-227.

¹⁶ Cela concerne au-moins la photosensibilité. Voir PETIT, ROIRE, VALLOT, *Encyclopédie de la Peinture - Formuler / Fabriquer / Appliquer – Volume I*, p. 187

¹⁷ Cette date n'est pas exhaustive.

d'un papier de protection avec un adhésif comme la Klucel G ou la colle de pâte diluée par exemple. Cette opération sera ainsi privilégiée pour étudier les relargages.



Fig. 1 : relargages sur une protection de surface.
Le papier de protection a été appliqué à la Klucel® sur une peinture du XIXe siècle. Les relargages sont visibles sur la partie basse du papier.

© Claire Levailant

Préparation des échantillons

Le protocole est le suivant : les pigments sélectionnés sont broyés dans de l'huile de lin précuite selon leur concentration pigmentaire volumique, sans ajout de charge ni de siccatif (voir tableau 6). Quant aux peintures du commerce, elles sont choisies selon leur composition ou leur dénomination.

Puis, les films de peinture sont appliqués au pinceau sur des cartons entoilés industriels déjà préparés. Après le durcissement du feuillet, les échantillons sont mis en chambre de vieillissement artificiel. Au sortir de cette dernière, un papier Boloré® est posé avec une colle transparente sur chaque échantillon. La Klucel G, ou hydroxypropylcellulose diluée à 1,5% dans l'eau a été choisie car elle est transparente. Cet éther de cellulose est utilisé en restauration¹⁸ et est miscible dans l'eau et l'alcool éthylique.

Le papier est collé à même l'échantillon en position horizontale, à température ambiante (soit environ 22°C). La quantité de colle ajoutée et le mouvement d'application sont identiques. Enfin, des témoins sont réalisés avant les vieillissements.

¹⁸ http://www.stouls-conservation.com/FR/boutique.asp?cha_id0=542&cha_id1=549 – le 18 décembre 2015

Validation du protocole

Pour affirmer ou infirmer les hypothèses concernant ces relargages, deux séries d'échantillons ont été préparées avec une peinture à l'huile de la marque Royal Talens® *Amsterdam*© contenant le pigment laqué d'alizarine (PR83) Certains ont subi un vieillissement aux UVB et d'autres une exposition prolongée à une humidité relative supérieure à 90%. Chaque test se fait simultanément sur cinq échantillons numérotés. Les plaques ont vieilli naturellement durant trois mois. Avant le vieillissement artificiel, un échantillon témoin a été effectué. Des relargages étaient visibles. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1 :

<i>Nom de l'échantillon Plaque 1</i>	<i>Temps de vieillissement aux UVB</i>	<i>Relargage : oui/non</i>
Témoins A ₁ à A ₅	0 h	Oui
B ₁ à B ₅	50 h	Oui
D ₁ à D ₅	100 h	Non
E ₁ à E ₅	150 h	Non

Tableau 1 : Exposition aux rayons ultraviolets – *Amsterdam, Royal Talens*®, © Claire Levallant.

Après 50h de vieillissement, les échantillons ne relarguent plus. Est-ce parce que les molécules colorantes qui dégorgent sont devenues transparentes par dégradation photochimique ? Est-ce parce que le système est stable ? Est-ce simplement un état transitoire ? En attendant de pouvoir répondre à ces questions, la seconde série a été exposée à une humidité relative supérieure à 93%. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2 :

<i>Nom de l'échantillon Plaque 2</i>	<i>Temps d'exposition HR</i>	<i>Relargage : oui/non</i>
Echantillons témoins A ₁ à A ₅	0 h	Oui
B ₁ à B ₅	2 h	Oui
D ₁ à D ₅	4 h	Oui
E ₁ à E ₅	6 h	Oui
F ₁ à F ₅	24 h	Oui
G ₁ à G ₅	48 h	Non
H ₁ à H ₅	72 h	Non

Tableau 2 : Exposition à une forte humidité relative– *Amsterdam, Royal Talens*®, © Claire Levallant.

Après 48 h de vieillissement, il n’y a plus de relargage visible. Ce qui signifie qu’à partir d’un certain temps, ces films peints sont stables dans ces conditions d’étude. Le papier de protection était posé immédiatement après la sortie du caisson climatique.

L’une des hypothèses retenues était alors qu’ils s’étaient acclimatés à leur environnement (HR : 95%). Par conséquent, ceux de la plaque 2bis ont eu un temps de séchage, variant de 4 à 72 h, avant la pose du papier de protection. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 :

<i>Série Plaque 2bis</i>	<i>Temps d'exposition HR</i>	<i>Temps de séchage avant la pose du papier de protection</i>	<i>Relargage : oui/non</i>
B ₁ à B ₅	72 h	5 mn	Non
D ₁ à D ₅	72 h	2 h	Non
E ₁ à E ₅	72 h	6 h	Non
F ₁ à F ₅	72 h	24 h	Non
G ₁ à G ₅	72 h	48 h	Non
H ₁ à H ₅	72 h	72 h	Non

Tableau 3 : Variation du temps de séchage– *Amsterdam, Royal Talens®*
© Claire Levailant.

Là encore, malgré les temps de séchage supplémentaires et les modifications climatiques environnantes, il n’y a pas eu de relargage. En somme, jusqu’à présent, les tests démontrent qu’à partir de 48 à 50 h de vieillissements (UVC – HR), les feuil ne dégorgent plus. De plus, le laps de temps existant entre la sortie du caisson et l’application du papier sur la surface de l’échantillon n’aura pas d’impact majeur pour la suite de l’étude. Toutefois, il ne faut pas oublier que chaque couche picturale a ses caractéristiques propres donc, si les rouges sont sensibles à l’eau, ils peuvent relarguer à tout moment¹⁹. La stabilité des films réalisés dans le cadre de cette étude peut donc être temporaire. Il est probable qu’en faisant varier les conditions d’expérimentation, ces derniers réagiraient différemment.

Cette expérience a aussi soulevé la question du temps de pose de papier de protection. En effet, les papiers ont été laissés durant une période prolongée sur les échantillons. Il pourrait donc exister une corrélation entre le dégorgement et le temps de pose de la protection de surface. Là encore, la laque d’alizarine Amsterdam – Royal-Talens® a été privilégiée. Les échantillons ont subi un vieillissement sous UVB de 50h. Un papier de protection a été appliqué sur leur surface à un même instant t (± 5 minutes). Le temps de pose sur l’échantillon après séchage de la colle variait de 2 heures à six mois.

¹⁹ Ici dans le cas de l’application d’une protection de surface.

<i>Série Plaque 3</i>	<i>Temps de pose du papier de protection</i>	<i>Relargage : oui/non</i>
B ₁ , D ₁	2 h	Non
B ₂ , D ₂	4 h	Non
B ₃ , D ₃	6 h	Non
B ₄ , D ₄	24 h	Non
B ₅ , D ₅	48 h	Non
E ₁	72 h	Non
E ₂	96 h	Non
E ₃	120 h	Non
E ₄	144 h	Non
E ₅	160 h	Non
F ₁	10 jours	Non
F ₂	15 jours	Non
F ₃	21 jours	Non
F ₄	31 jours	Non
F ₅	48 jours	Non
G ₁	79 jours	Non
G ₂	107 jours	Non
G ₃	127 jours	Non
G ₄	147 jours	Non
G ₅	167 jours	Non

Tableau 4 : Variation du temps de pose du papier de protection– *Amsterdam, Royal Talens®*
© Claire Levailant.

Les tests effectués ont permis de conclure que le temps de pose du papier n'avait pas d'influence directe sur les dégorgements. Ces derniers apparaissent donc bien au moment de la pose de la protection de surface, avant et/ou pendant séchage, c'est-à-dire lorsque le système est aqueux.

Ces premières expériences valident le protocole et affinent les paramètres des recherches en excluant des réactions potentielles entre les échantillons, le temps de séchage avant la pose du papier et le temps de pose du papier sur la surface peinte. Dorénavant, les recherches vont pouvoir se concentrer sur les différents pigments qui peuvent être sensibles à l'eau au sein d'un film polymérisé, hydrophobe mais néanmoins perméable.

Expérimentation

Les échantillons de nature et d'origines différentes

Afin d'en savoir plus sur la nature des matières colorantes qui dégorgent, différents pigments ont été sélectionnés (voir le tableau 5). L'étude se portant principalement sur les colorants d'alizarine, un pigment laqué d'alizarine de référence a été synthétisé en laboratoire, grâce au soutien du LAMS. Puis, comme décrit dans le protocole, les pigments ont été broyés dans de l'huile de lin (voir Tableau 6).

<i>Nature</i>	<i>Nom du colorant/pigment</i>	<i>CPV ou prise d'huile</i>
Naturels	L'indigo (Kremer®), un colorant d'origine végétale sous forme de pigment laqué.	30%
	Le carmin Nacarat (Kremer), un colorant d'origine animale sous forme de pigment laqué.	70%
	L'ocre rouge (Okhra), pigment d'origine minérale.	15 à 30%
Synthétiques	L'alizarine (Synthétisé en laboratoire), colorant anthraquinonique de synthèse sous forme de pigment laqué.	80%
	Le vermillon de substitution (Sennelier), colorant azoïque de synthèse sous forme de pigment laqué.	13 à 16%
	Le rouge de cadmium clair (Sennelier), pigment minéral synthétique.	20%

Tableau 5 : Sélection d'un panel de pigment.
© Claire Levallant.

<i>Désignation Plaques 3 et 3 bis</i>	<i>Quantité de pigment pulvérulent (en g)</i>	<i>Quantité d'huile de lin selon la prise d'huile (en g)</i>	<i>Quantité totale d'huile de lin ajoutée (en g)</i>
Indigo	$0,250 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,10	$0,181 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Carmin Nacarat	$0,100 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,23	$0,250 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Ocre rouge	$0,200 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,36	$0,369 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Alizarine sur alun	$0,200 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,17	$0,340 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Vermillon de substitution	$0,400 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,076	$0,289 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Rouge de Cadmium clair	$0,250 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,063	$0,140 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Alizarine sur étain	$0,917 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,78	$1,86 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Garance sur alun	$0,943 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,80	$1,91 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Garance sur étain	$1,156 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	0,98	$2,34 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$

Tableau 6 : Préparation des peintures selon les concentrations pigmentaires volumiques respectives.

© Claire Levallant.

La plaque 3 a été artificiellement vieillie sous une irradiation UVB pendant 13 jours, soit jusqu'à la décoloration partielle des feuillets d'indigo et de carmin. L'étude se porte sur l'apparition d'une couleur sur un papier de protection. Comment constater si le pigment, par altération photochimique n'est plus visible ? Les clichés avant et après vieillissement montrent la décoloration effective des pigments évoqués plus haut. En observant le papier de protection, il est possible de constater que seul le carmin a relargué (Fig. 2).

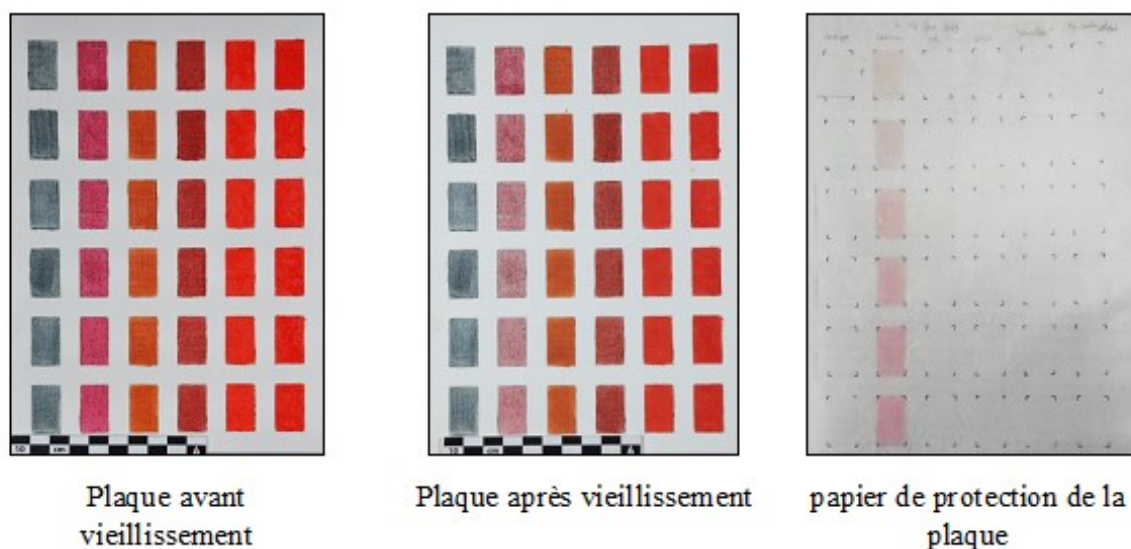


Fig. 2 : Plaque 3 avant et après vieillissement, ainsi que le papier de protection
De gauche à droite : indigo, carmin Naccarat, ocre rouge, alizarine sur alun, vermillon de substitution, rouge de cadmium clair subst.

© Claire Levallant.

<i>Série</i>	<i>Temps d'exposition aux UVB</i>	<i>Indigo</i>	<i>Carmin</i>	<i>Ocre rouge</i>	<i>Alizarine sur alun</i>	<i>Vermillon</i>	<i>Cadmium clair</i>
Témoin	0 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
1	2 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
2	4 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
3	6 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
4	12 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
5	24 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
6	48 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
7	72 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
8	96 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
9	120 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
10	144 h	Non	Oui	Non	Non	Non	Non

Tableau 7 : Résultat de la plaque 3 comparant des échantillons de nature et origine diverses. Sur cette plaque, seul le carmin à relargué. L'alizarine synthétisée en laboratoire reste stable.

© Claire Levallant.

Après la pose du papier de protection, le pigment laqué d'alizarine sur alun synthétisé en laboratoire reste stable. En revanche, le carmin Naccarat relargue fortement malgré le début de dégradation photochimique. Le pigment synthétisé en laboratoire semble stable. L'étude pourra alors s'élargir aux pigments de nature anthraquinonique. Les questions qui se posent actuellement concernent les conditions d'apparition des relargages : Est-ce que les dégorgements du carmin sont dus uniquement à un vieillissement photochimique, ou bien sont-ils le résultat de plusieurs facteurs combinés ? Si oui, lesquels ? Quant à la laque d'alizarine synthétisée en laboratoire, qui n'a pas dégorgé jusqu'à présent : était-ce dû à un vieillissement artificiel trop court ? Faut-il combiner les facteurs pour obtenir des dégorgements ou le pigment laqué est-il réellement stable ? Pourquoi certaines laques d'alizarine relarguent (voir *Amsterdam – Royal-Talens®*) et pas d'autres ? Pour répondre à toutes ces hypothèses, les tests sont toujours en cours.

Les différentes laques

Enfin, une dernière expérience a été effectuée en comparant des pigments du commerce vendus sous la dénomination « laque de garance » ou « laque d'alizarine » et de pigments synthétisés en laboratoire. Certains n'ont pas de PR83 dans leur composition donc en théorie pas de relargage. De plus, ce test est l'occasion de voir si le substrat a une influence sur la stabilité du colorant. Des pigments laqués d'alizarine et de garance ont été synthétisés sur des sels métalliques différents. Pour former une pâte facilement applicable au pinceau, une certaine quantité d'huile de lin leur a été ajoutée.





Dénomination	Pigment(s)	photographie
<i>Lefranc & Bourgeois®</i> <i>Lefranc</i> huile extra-fine carmin d'alizarine	PR83 : anthraquinone	
<i>Royal Talens®</i> <i>Van Gogh</i> couleur à l'huile (oil colour) cramoisi d'alizarine	PR83 : anthraquinone	
<i>Royal Talens®</i> <i>Rembrandt</i> huile extra fine laque de garance permanent moyen	PV19 : quinacridone rouge violet de forme β. PR264 : rouge DDP ou dikétopyrrolo -pyrrole, ou « carmin » chez Royal Talens® ou « pyrrole alazarin »	
<i>Pébéo®</i> couleur à l'huile laque garance foncée	PR122 : quinacridone diméthylée « quinacridone magenta » PR149 : rouge de Pérylène	

Tableau 8 : Comparaison des huiles du commerce (Plaque 3bis).

© Claire Levallant.

<i>Série</i>	<i>Temps d'exposition aux UVB</i>	<i>Lefranc-Bourgeois®</i>	<i>Royal Talens® Van Gogh</i>	<i>Royal Talens® Rembrandt</i>	<i>Pébéo</i>	<i>Alizarine sur étain</i>	<i>Garance sur alun</i>	<i>Garance sur étain</i>
Témoin	0 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
1	2 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
2	4 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
3	6 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
4	12 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
5	24 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
6	48 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
7	72 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
8	96 h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
9	120h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
10	144h	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non

Tableau 9 : Exposition prolongée aux UVB des huiles du commerce (Plaque 3bis).
Légende : Aucune de ces huiles n'a relargué, malgré les différences de composition pigmentaire.

© Claire Levailant.

Aucune de ces peintures n'a effectivement relargué, même les laques de garance et d'alizarine synthétisés sur les mordants différents. Ce qui signifie que, dans le cas présents, une simple exposition aux UVB ne suffit pas pour que la couleur dégorge. Il reste délicat d'affirmer de manière définitive que les échantillons sont stables. D'autres tests seront donc effectués après la modification des paramètres étudiés (mode de vieillissement, préparation des pigments laqués) pour tester leur aptitude à relarguer ou non.

Conclusion

Le but de ce travail était d'infirmier ou de confirmer l'hypothèse selon laquelle l'apparition de dégorgements rouge était due à l'usage de laque d'alizarine par les artistes. Des pigments principalement rouges, de nature et origine diverses, ont été exposés à des rayons ultraviolets et une humidité relative élevée. Les résultats obtenus ont confirmé la faculté d'un certain type de laque d'alizarine à dégorger, en élargissant la recherche à la famille des anthraquinones. Il a aussi été constaté que ces échantillons ne relarguaient plus au bout d'un certain temps de vieillissement (48 h pour l'exposition prolongée à l'humidité relative supérieure à 90% et 50 h pour les échantillons soumis aux ultra-violets). Ils semblent donc avoir atteint une certaine stabilité. Il est délicat d'affirmer que celle-ci sera définitive. Lors du premier test la sensibilité photochimique du pigment laqué d'alizarine a été évoquée. Elle est appuyée par les recherches bibliographiques. Il est possible que, sur certains échantillons, l'exposition prolongée à un rayonnement UV ait provoqué la photodégradation prématurée de la molécule colorante susceptible de dégorger, la rendant transparente²⁰. Or, l'avant dernier test (tableau 7) démontre que, le vieillissement photochimique n'empêche pas l'apparition de carmin sur le papier de protection. Est-ce vrai uniquement pour celui-ci, ou aussi pour les laques d'alizarine et de garance ?

Bien que peu d'échantillons aient relargué, cela constitue une première réponse et permet de donner une orientation aux recherches futures. Il reste évident que l'affinité avec l'eau est un facteur important. De nombreuses hypothèses ont été formulées et sont toujours en attente d'une réponse : pourquoi certaines laques vont-elles dégorger et pas d'autres ? Quelles sont les différences entre le carmin Naccarat, la laque d'alizarine *Amsterdam – Royal-Talens*® et celle synthétisée en laboratoire ? Faut-il combiner les facteurs pour obtenir des dégorgements ?

Les études sont donc toujours en cours et visent maintenant à faire varier les paramètres, en multipliant le nombre d'échantillons, en variant les recettes (différentes concentrations de sel métallique, bases de natures diverses, mélange de colorants, etc.), en testant différents liants (huile d'œillette, ajout de siccatif, etc.), en modifiant les conditions de vieillissement artificiel afin d'obtenir des réponses plus précises sur ce phénomène de relargage. S'il constitue une perte de matière non négligeable pour les œuvres, peut-être arriverons-nous un jour à trouver une solution pour l'éviter.

Remerciements

Je tiens à remercier les personnes qui m'ont accordé leur soutien, et plus particulièrement M. PEPE pour ses bons conseils et sa relecture minutieuse. Je remercie également Elsa van ELSLANDE, Laurence de VIGUERIE et Sophie ROCHU ainsi que toute l'équipe du Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale pour leur accueil, leur enseignement, le prêt de matériel et leur confiance.

Merci.

²⁰ En admettant que le taux de relargage soit proportionnel au vieillissement de la matière (qu'il soit progressif en fonction de la profondeur du feuillet atteint) cela expliquerait pourquoi ils ne sont pas toujours visibles après que les échantillons aient été vieillis.

Références bibliographiques

Ouvrages

BERGEON-LANGLE, S., *Peinture et dessin : vocabulaire typologique et technique*, Editions du Patrimoine Centre des monuments nationaux, 2009.

CARDON, D.; *Le monde des teintures naturelles*, Belin, 2004.

DOERNER, M.; *The materials of the artists and their use in painting*, Harcourt, Brace & Company, 1949, p.77.

EASTAUGH N., WALSH V., CHAPLIN T. ; SIDDALL R. ; *Pigment Compendium*, Routledge, 2008.

PETIT, ROIRE, VALLOT ; *Encyclopédie de la Peinture - Formuler / Fabriquer / Appliquer – Volume I*, p. 187

DE LA HYRE, R., *œuvres diverses*, Arkstee & Merkus, Amsterdam, 1759, p. 447 - 448

ROBERT, J., *Dictionnaire de physique et de chimie*, Nathan, 2005, p. 24.

Articles et revues

BURNSTOCK, A., « The fading of the Virgin's robe in Lorenzo Monaco's 'Coronation of the Virgin' », dans *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 12, 1988, p.58-65.

Collectif, « Enlightening the influence of mordant, dyeing technique and photodegradation on the colour hue of textile dyed with madder – A chromatographic and spectrometric approach », dans *Microchemical Bulletin*, Vol. 98, Elsevier, 2001, p. 82-90.

GROEN, K., « Investigation of the Use of the Binding Medium by Rembrandt: Chemical Analysis and Rheology. », dans *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, Jahrgang 11, Heft 2, 1997, p. 207-227.

KIRBY, J., SPRING, M., HIGGITT, C., « The technology of red lake pigment manufacture : study of the dystuff substract », dans *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 26, 2005, p.71-87.

KIRBY, J., SPRING, M., HIGGITT, C., « The technology of Eighteenth- and Nineteenth- Century red lake pigment », dans *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 28, 2007, p.69-95.

KIRBY, J., WHITE, R., « The identification of red lake pigment dyestuffs and a discussion of their use », dans *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 17, 1996, p.56-80.

Mémoires et Thèses

PEAUDECERF Bruno, *Synthèse et analyse de pigments laqués roses pour l'étude des cosmétiques anciens*, École Normale Supérieure, département de physique.

SANYOVA Jana, *Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des laques de garance*, Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, service de Chimie Organique, 2010.

Documents en ligne

Cours de l'université virtuelle africaine : SHIUNDU P.M.; *Chimie 3, analyse chimique volumétrique*, Université virtuelle africaine, 2011 p.96

<http://www.royaltalens.com/fr-fr/> - consulté le 1er déc. 2014

<http://www.cnrtl.fr/etymologie/cramoisi> - consulté le 1er déc. 2014

<http://www.cnrtl.fr/definition/alizarine>- consulté le 1er déc. 2014

<http://ceroart.revues.org/1818> - consulté le 5 déc. 2014