Formulation et propriétés physico-chimiques de peintures a tempera à base de jaune d'œuf et de terres vertes

Agathe Fanost

▶ **To cite this version:**

Agathe Fanost. Formulation et propriétés physico-chimiques de peintures a tempera à base de jaune d'œuf et de terres vertes. Chimie inorganique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS100 . tel-03016025

HAL Id: tel-03016025
https://theses.hal.science/tel-03016025

Submitted on 20 Nov 2020

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.

Sorbonne Université

École doctorale de
Physique Chimie des matériaux (E.D. 397)

Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale
Laboratoire de physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux

Formulation et propriétés physico-chimiques de peintures *a tempera* à base de jaune d'œuf et de terres vertes

Par Agathe Fanost

Thèse de doctorat de physico-chimie

Dirigée par Mme Maguy Jaber & Mme Anne-Laure Rollet

Présentée et soutenue publiquement le 10 octobre 2019

Devant un jury composé de :

Mme Lydie Le Forestier,	Maître de conférences, Université d'Orléans	Rapporteur
M. Bruno Alonso,	Directeur de recherche, Université de Montpellier	Rapporteur
M. Sébastien Balme,	Maître de conférences, Université de Montpellier	Examinateur
M. Jean-François Lambert,	Professeur, Sorbonne Université	Examinateur
Mme Anne-Laure Rollet,	Chargée de recherche, Sorbonne Université	Co-directeur
Mme Maguy Jaber,	Professeur, Sorbonne Université	Directeur

« C'est ce que je fais qui m'apprend ce que je cherche. »

Pierre Soulages

À Nanny, Grand-Père, et Tante Anne,

à Sophie et Louise

« L'effort est pénible, mais il est aussi précieux,

plus précieux encore que l'œuvre où il aboutit, parce que grâce à lui,

on a tiré de soi plus qu'il n'y avait, on s'est haussé au-dessus de soi-même. »

Henri Bergson

Remerciements

Après trois années de doctorat, je tiens à remercier de nombreuses personnes qui sans elles, ce travail n'aurait pas abouti ainsi. J'espère n'oublier personne…

En premier, je tiens à remercier ma directrice, Maguy Jaber, pour cet appel, il y a maintenant un peu plus de trois ans pour réaliser ce doctorat. Ce fut une expérience profondément enrichissante humainement et scientifiquement durant laquelle j'ai beaucoup appris, et que je suis prête à recommencer !

Je remercie Madame Lydie Le Forestier et Monsieur Bruno Alonso d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi que les autres membres du jury, Monsieur Sébastien Balme et Monsieur Jean-François Lambert.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux directeurs des laboratoires LAMS et PHENIX : Messieurs Philippe Walter, Pierre Levitz puis Laurent Michot. Merci pour leur accueil pendant ces années et pour les échanges sur les instruments ou mes systèmes. J'ai grandement apprécié leur disponibilité pour me transmettre leurs savoirs. Leurs questions m'ont aussi permis d'approfondir différents aspects du projet.

Je tiens à exprimer à mes directrices de thèse, Maguy Jaber et Anne-Laure Rollet, toute ma gratitude pour ces trois années. Elles furent une aventure avec des bons moments et d'autres plus difficiles, merci pour leur écoute, leurs idées et leurs conseils. Merci aussi pour leur confiance, les nombreuses collaborations afin de réaliser de multiples analyses sur les échantillons, et de m'avoir permis de m'investir dans l'ED et l'enseignement.
Merci spécialement à Maguy de m'avoir partagé son goût pour les argiles, je crois que je commence à bien les apprécier et je souhaite autant remercier Anne-Laure de m'avoir transmis la RMN et la relaxométrie, pas toujours évidente, mais je crois que j'aurai du mal à m'en passer maintenant…

Un aussi immense merci à mes encadrants, Laurence de Viguerie et Guillaume Mériguet. Merci pour leur soutien, leur aide et grande disponibilité. Merci à Laurence pour son aide en rhéologie et pour l'UV-Visible, pour les analyses du Poussin. Les résultats n'auraient sûrement pas une si belle allure sans la grande aide de Guillaume pour les programmes Python, ni la thèse sans toutes ses mises en forme des variables et autres annotations. Un grand merci pour la rigueur qu'il m'a transmis (il me reste encore un peu de chemin) et la porte ouverte pour mes nombreuses questions, parfois peut-être redondante... et ses questionnements sur les argiles ou plutôt phyllosilicates !

Un grand merci à Jean-Pierre Korb, pour sa passion pour la relaxométrie qu'il s'est évertué à me transmettre, les beaux modèles qu'il a développés. Merci pour sa patience, son aide précieuse pour modéliser mes profils et les nombreuses et longues discussions.

Un grand merci à Helen Glanville pour ses savoir-faire et ses connaissances en histoire de l'art. Sa passion des matériaux et son émerveillement devant la science a permis de sympathiques échanges.

Un grand merci à Guylaine Ducouret pour sa patience dont je pense avoir grandement abusée, son intérêt pour mon sujet et de m'avoir aider à réaliser la rhéologie de mes systèmes. Ce n'était pas gagné. J'ai beaucoup apprécié travailler à ses côtés. Merci pour son soutien et de m'avoir permis de découvrir l'immensité de la rhéologie à l'AERC. Je tiens également à remercier toutes les personnes croisées au SIMM qui m'ont accueillie avec la RMN MOUSE pendant mes séjours. Merci particulièrement à Julie, Julien, Medhi, Paul, Pierre et les autres doctorants pour les discussions dans la salle rhéo.

Un grand merci à Emmanuel Briot pour les isothermes d'adsorption d'azote et de m'avoir appris à les faire. Merci pour nos échanges sur les porosités.
Je tiens à également remercier Madame Geneviève Blondin et Monsieur Martin Clémancey pour les analyses Mössbauer, leurs interprétations et leurs disponibilités pour répondre à mes questions.
Merci à Mesdames Pauline Martinetto et Catherine Dejoie pour les analyses Rietveld sur les terres vertes et nos échanges sur les phases observées.
Merci à Monsieur Benoît Louis pour la titration des protons de bords.
Merci à Monsieur Fabrice Gaslain pour les clichés MEB et les analyses EDX.

Je souhaite également remercier Madame Claire Betelu pour nos échanges sur la *tempera* et sa pratique et surtout pour son accueil lors de ses enseignements sur la *tempera*. J'ai réalisé que je ne serai pas une restauratrice d'œuvre d'art mais j'ai apprécié mieux connaître ce métier.

Merci à Monsieur Jean-Claude Boulliard de la galerie minéralogique de Sorbonne Université pour les échantillons de différents minéraux qui ont largement contribué à la réussite de cette thèse.
Merci également à Monsieur Cristiano Ferraris pour la présentation des minéraux de la galerie du muséum nationale d'histoire naturelle (MNHN) et les échantillons donnés de céladonite et de glauconite. Leur disponibilité et leur générosité m'ont confirmée qu'il ne fallait pas attendre pour demander.

Merci à Baptiste, Sandra et Mohamed pour leurs analyses ou leur aide pour respectivement réaliser les spectres RMN du solide, les clichés TEM —surtout sur des feuillets et phases amorphes— et les diffractogrammes. Merci pour leur grande disponibilité.

Merci à tous les stagiaires qui ont participé à l'avancée des recherches, par la réalisation de nombreux échantillons : Augustin, Océane, Cassandre, Pauline, Lorie, Paul, Clécie, Laura, Clara et Santiago. Ils m'ont aussi permis de clarifier ma pensée et de mieux connaître mon sujet grâce à leurs questions et nos échanges.

Merci à Alice pour son aide lors de ma première année, son travail reste encore à être mis en valeur… On recommence une thèse sur la colle de peau ?
Merci à Ana pour les broyages si bien faits. Merci à toutes les personnes de la barre 32-42 du 2^{e} pour avoir supporté cette douce mélodie…

Merci à HP, Pascotte ou devrai-je dire ma chère Hélène ! Merci pour son soutien sans faille, déposé discrètement sur mon bureau ou de vive voix. Merci pour tous nos bons moments, les fou-rires, le chocolat, l'emergency box que tu as osé activée une après-midi, merci pour le #AgatheGate, les gifs et enfin l'apothéose : le HF-mousse-ball, grande réussite de notre rédaction ! il était tant que cela s'arrête…
Merci aux nombreux collègues du bureau 314, Pierre particulièrement, je crois qu'il est celui qui m'a le plus supportée, son écoute patiente, nos discussions, j'ai beaucoup apprécié travailler à ses côtés.
Merci à Marie, Emmanuelle et Philippe pour les bons moments en Egypte, que de souvenirs entre des heures de traitement de données…
Un grand merci bien évidemment à tous mes collègues du LAMS et du PHENIX, particulièrement ceux avec qui j'ai déjeuné ou échangé dans un couloir ou plus longuement à d'autres occasions ; ces rencontres m'ont permis de découvrir chaque jour un peu plus la diversité de la recherche et la beauté du monde que nous explorons chaque jour davantage.

Ce travail n'a pas commencé depuis ces trois années de doctorat, ni seulement au sein du laboratoire, beaucoup d'autres personnes ont contribué à cette thèse. Depuis très longtemps et malgré eux, mes parents, mes frères et ma famille plus largement, merci pour la liberté qu'ils m'ont laissé pour me questionner sur le monde et me plonger dans cette aventure bien qu'ils ne la comprennent pas toujours. Merci pour leurs questions, leur soutien et leur souci à mon sujet !

Je pense également à mes professeurs et encadrants de projets et de stages qui m'ont transmis leur passion du savoir ; a posteriori, je confirme l'intérêt des heures de cours d'amphi ou de TDs qui me semblaient ennuyeuses, mais je n'ai jamais douté que cet apprentissage participerait à mon développement autant intellectuel que personnel, cela à former ma personnalité et permis d'être qui je suis aujourd'hui : merci !

Merci enfin à mes amis, merci pour leur écoute, leur disponibilité, leur amitié inconditionnelle, lors d'aventures à pieds, à vélo ou en bateau, de soirées poésies, danses, expositions, et autres bons moments vécus ces dernières années. Merci infiniment à mes amis d'A Bras Ouverts, sans qui je pense que je n'aurai pas tenu ces trois années, je n'oublierai pas ces week-ends de joie et de vie qui me rappelait l'essentiel lorsque des questions scientifiques sans réponse me taraudaient. Merci aussi aux amis d'Hiver Solidaire et enfin de l'étage Lecourbe de l'hôpital de Vagirard pour nos discussions, leurs attentions et leur intérêt pour mon travail, bref merci pour le quotidien partagé et la vie.

Enfin merci cher lecteur pour l'intérêt porté à ce travail bien modeste et à compléter, reprendre et approfondir.

A.F.

Sommaire

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

PRINCIPALES ABREVIATIONS

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 — LA PEINTURE A TEMPERA : UN PROCEDE ET DES MATERIAUX 3

1. LA PEINTURE A TEMPERA 5

1.1. LEXICOLOGIE DU TERME 5
1.2. LA TEMPERA A TRAVERS LES EPOQUES 5
1.3. LES RECETTES 7
1.4. L'APPLICATION DE LA PEINTURE A TEMPERA 9
1.5. LA PEINTURE, UNE DISPERSION 9

2. MATERIAUX 10

2.6. LES LIANTS 10
2.7. LE JAUNE D'ŒUF 10
2.8. LES PIGMENTS 11
2.9. LA TERRE VERTE, UN PIGMENT COMPLEXE 11
2.9.1. LA PROVENANCE DES PIGMENTS 12
2.9.2. LEUR COMPOSITION MINERALE 12
2.9.3. SON UTILISATION A TRAVERS LE TEMPS 12

3. BILAN 14

4. BIBLIOGRAPHIE 15

CHAPITRE 2 — MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION 19

1. MATERIAUX 22

1.1. LE PIGMENT : LES TERRES VERTES 22
1.1.1. REFERENCES GEOLOGIQUES 22
1.1.2. TERRES VERTES DU COMMERCE 23
1.1.3. MONTMORILLONITE DE SYNTHESE 24
1.2. ŒUFS 25
1.2.1. EXTRACTION DU JAUNE 25

2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET METHODES 25

2.1. MICROSCOPIES 25
2.1.1. MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) 25
2.1.2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) COUPLE A LA SPECTROSCOPIE A RAYON-X A DISPERSION D'ENERGIE (EDS) 26
2.1.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) 26
2.2. ADSORPTION / DESORPTION DE L'AZOTE ET SURFACE SPECIFIQUE (BET) 27
2.2.1. DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BET 27
2.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 28
2.4. L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) 29
2.5. SPECTROSCOPIES 30
2.5.1. SPECTRO-PHOTOCOLORIMETRIE 30
2.5.2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE 30
2.5.3. SPECTROSCOPIE RAMAN 31
2.5.4. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 31
2.5.4.1. L'effet Mössbauer 31
L'effet de recul 32
Les largeurs spectrales 32
2.5.4.2. Le dispositif expérimental 32
Appareillage 32
Les paramètres hyperfins 33
2.6. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) 33
2.6.1. PRINCIPE 34
2.6.1.1. Le champ magnétique en RMN 34
2.6.1.2. Phénomène stimulé : l'impulsion RF 35
2.6.2. SPECTROSCOPIE RMN 35
2.6.2.1. RMN du ^{29}Si 36
5.6.2.2. RMN du ^{1}H : titrage H/D 36
2.6.3. RELAXOMETRIE RMN 37
2.6.3.1. Relaxation des spins 37

2.6.3.2. Temps de relaxation longitudinale, T_1 37
2.6.3.3. Temps de relaxation transversale, T_2 37
2.6.3.4. Interprétation moléculaire des paramètres de relaxation 38
Interaction dipolaire 39
2.6.3.5. Interprétation dynamique des densités spectrales 41
2.6.4. APPAREILS ET METHODES 42
2.6.4.1. Appareils 42
Minispec Bruker 42
Relaxomètre à champ cyclé, le FFC 42
Relaxomètre portable à champ inhomogène, la RMN MOUSE® 43
2.6.4.2. Mesure du temps de relaxation T_1 43
2.6.4.3. Mesure du temps de relaxation T_2 44
2.7. RHEOLOGIE 45
2.7.1. PRINCIPE 45
2.7.2. ECOULEMENT 45
2.7.3. VISCOELASTICITE 46
2.7.4. INSTRUMENTS DE MESURE : RHEOMETRE ET GEOMETRIE 47
2.7.4.1. Rhéomètres 47
2.7.4.2. Géométries 48
2.7.5. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DES MESURES 49
2.7.5.1. Les suspensions avec et sans liant en dynamique 49
2.7.5.2. Les suspensions avec et sans liant en écoulement 50
2.7.5.3. L'œuf sous écoulement 50

3. BIBLIOGRAPHIE 50

CHAPITRE 3 — CARACTERISATION DE LA TERRE VERTE 52

1. IDENTIFICATION DE LA CELADONITE ET DE LA GLAUCONITE 54

1.1. GENERALITES SUR LES PHYLLOSILICATES 54
1.1.1. LEUR STRUCTURE 54
1.1.1. DES PHYLLOSILICATES CHARGES NEGATIVEMENT : LES MICAS 56
1.1.2. LES PRINCIPAUX MINERAUX DE LA TERRE VERTE: CELADONITE & GLAUCONITE 59
1.1.2.1. Leur formation géologique 59
1.1.2.2. La couleur des minéraux 60
1.1.2.3. La composition chimique des céladonites et glauconites 60
1.2. CARACTERISATION DE REFERENCES MINERALOGIQUES 63
1.2.1. MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) 63
1.2.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 64
1.2.3. ÉTUDE DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES MINERAUX 65

1.2.3.1. Composition chimique (EDS) 65
1.2.3.2. Diffractions des rayons X (DRX) 66
1.2.3.3. Spectroscopie infra-rouge (IR) 68
1.2.3.4. Spectroscopie UV-Visible 69
1.2.3.5. Spetroscopie Mössbauer 69

2. TERRES VERTES COMMERCIALES 72

2.1. OBSERVATIONS 72
2.1.1. MICROSCOPE OPTIQUE (MO) 72
2.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 73
2.1.3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) 74
2.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES 75
2.2.1. DIFFRACTION DES RAYONS X 75
2.2.2. MEB-EDX 77
2.2.3. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE, IR 79
2.2.4. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET COLORIMETRIE 85
2.2.5. SPECTROSCOPIE RAMAN 86
2.2.6. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 89
2.3. ATTRIBUTION DE LA CELADONITE ET GLAUCONITE DANS LES PIGMENTS 90
2.4. PROPOSITION D'UNE METHODE ANALYTIQUE 92

3. BIBLIOGRAPHIE 94

CHAPITRE 4 — LA PEINTURE A TEMPERA 97

1. PREPARATION DE LA PEINTURE A TEMPERA 100

2. MELANGE DU PIGMENT ET DE L'EAU 101

2.1. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE 101
2.1.1. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE LINEAIRE 101
2.1.2. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE NON LINEAIRE 103
2.1.3. EFFET DE LA TENEUR EN PIGMENT 103
2.2. DYNAMIQUE DE L'EAU SUIVIE PAR RELAXOMETRIE RMN ^{1}H 105
2.2.1. ETUDE DE LA DISPERSION EN FREQUENCE 105
2.2.2. MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DE L'EAU A LA SURFACE DES MICAS 106
2.3. CORRELATION DES COMPORTEMENTS AUX DIFFERENTES ECHELLES 112
2.4. BILAN 113

3. LE JAUNE D'ŒUF 114

3.1. COMPOSITION ET ORGANISATION DU JAUNE D'ŒUF D'APRES LA LITTERATURE 114
3.2. STRUCTURE DU JAUNE D'ŒUF 115
3.2.1. UNE MACROSTRUCTURE 115
3.2.2. SEPARATION DU JAUNE EN GRANULES ET PLASMA 115
3.3. STRUCTURE DU PLASMA 116
3.3.1. LES LIPOPROTEINES A FAIBLE DENSITE (LDL) 116
3.4. LES GRANULES 117
3.5. PROPRIETES DU JAUNE D'ŒUF 117
3.9.1. MECANISME D'ADSORPTION DES LDLS 118
3.9.2. LE COMPLEXE PROTEINE-LIPIDE 118
3.9.3. LE JAUNE D'ŒUF : UN BON LIANT 118
3.10. CARACTERISATION DES FONCTIONS CHIMIQUES DU JAUNE PAR IR 119
3.11. SUIVI DE LA DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LE JAUNE D'ŒUF PAR RELAXOMETRIE RMN DU ^{1}H .. 119
3.11.1. T_2 DU JAUNE D'ŒUF 119
3.11.2. T_1 DU JAUNE D'ŒUF 121
3.12. PROPRIETES RHEOLOGIQUES 122
3.13. BILAN 124

4. FORMULATION DE LA PEINTURE A TEMPERA 125

4.1. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE LA PEINTURE A TEMPERA 126
4.1.1. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE LINEAIRE 126
4.1.2. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE NON LINEAIRE 127
4.1.3. EFFET DE LA TENEUR EN PIGMENT 128
4.2. INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES SUIVIES PAR INFRA-ROUGE 129
4.2.1. L'ADSORPTION DES PROTEINES 129
4.2.2. CAS DU JAUNE D'ŒUF ET DE LA TERRE VERTE 130
4.2.2.1. Mise en contact du liant et du pigment 130
4.2.2.2. Caractérisation par Infra-Rouge du mélange lavé 130
4.3. DYNAMIQUE DES PROTONS SUIVIE PAR RELAXOMETRIE RMN 132
4.4. BILAN 137

5. CONCLUSION 137

6. BIBLIOGRAPHIE 138

CHAPITRE 5 — BROYAGE DU PIGMENT 144

1. PREPARATION DU PIGMENT : LE BROYAGE 147

1.1. PROTOCOLES DE BROYAGE.....148
1.1.1. UTILISATION DE LA MOLETTE 148
1.1.2. UTILISATION D'UN BROYEUR PLANETAIRE.....149
1.2. ASPECTS THEORIQUES DU BROYAGE.....149
1.2.1. PHYSIQUE DE LA RUPTURE DES MATERIAUX.....150
1.2.2. MODES DE FRAGMENTATION 150
1.2.3. CARACTERISATION DES MATERIAUX A BROYER 151
1.2.4. ASPECTS QUANTITATIFS 152
1.2.4.1. Les lois énergétiques.....152
1.2.4.2. Les distributions granulométriques 153

2. IMPACT DU BROYAGE SUR LA STRUCTURE DES MINERAUX.....153

2.1. ASPECTS MORPHOLOGIQUES ET TAILLES DES PARTICULES 154
2.1.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 154
2.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) 155
2.2. CHANGEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DU PIGMENT 157
2.2.1. CHANGEMENT DE COULEUR.....157
2.2.2. MODIFICATION DE LA STRUCTURE 159
2.2.2.1. Suivi de la structure christallographique par DRX.....159
2.2.2.2. Suivie des liaison par MIR.....161
2.2.2.3. Suivi de l'évolution du fer par spectroscopie Mössbauer.....162
2.2.3. ÉVOLUTION DES SILANOLS DE BORDS.....166
2.2.3.1. Suivi de l'évolution des silanols par ATG.....167
2.2.3.2. Suivi de l'évolution des silanols par spectroscopie RMN ^{29}Si.....167
2.2.3.3. Etude de l'acidité de surface par spectroscopie RMN ^{1}H.....169
2.3. ADSORPTION / DESORPTION D'AZOTE 170
2.3.1. POROSITE DES TERRES VERTES 170
2.3.2. AIRE DE LA SURFACE SPECIFIQUE : METHODE BET.....171
2.4. BILAN.....171

3. INFLUENCE SUR LA DISPERSION DU PIGMENT.....172

3.1. INFLUENCE DU BROYAGE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES 172
3.1.1. DISPERSION DANS L'EAU DES PIGMENTS BROYES 172
3.1.2. CAS REEL DE LA PEINTURE A TEMPERA 173
3.2. INFLUENCE SUR LA DYNAMIQUE DES PROTONS : RELAXOMETRIE RMN ^{1}H.....174
3.2.1. DISPERSIONS AQUEUSES DES PIGMENTS BROYES.....174
3.2.2. CAS REEL DE LA PEINTURE A TEMPERA 175

3.3. BILAN 178

4. CONCLUSION 178

5. BIBLIOGRAPHIE 179

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 182

ANNEXES 185

1. MESURE DE LA TAILLE DES PARTICULES DE TV_BOH ET TV_CHY 186

1.1. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (DLS) 186

2.2. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM) 190

2. VALEURS COLORIMETRIQUES DES TERRES VERTES 191

Principales abréviations

a^*, b^*	écart de la couleur par rapport à celle d'une surface grise de même clarté
AFM	Atomic Force Microscopy / Microscopie à force atomique
BET	Brunauer Emmett Teller
CIE	Commission internationale de l'Éclairage
D_{90}	diamètre équivalent pour lequel la valeur de la distribution cumulative est de 90% des particules
DLS	Dynamic Light Scattering / Diffusion dynamique de la lumière
DRX	Diffraction des Rayons X
e	épaisseur d'un feuillet
FID	Free Induction Decay, signal de précession libre
G'	module élastique
G''	module visqueux
IR	Infra Rouge
K	indice de consistance
L	longueur d'un feuillet
L^*	clareté, dérive de la luminance de la surface
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
MIR	Moyen Infra Rouge
MNHN	Museum National d'Histoire Naturelle
MO	Microscope Optique
n	indice d'écoulement
O	octaédrique
R_1	vitesse de relaxation longitudinale
R_2	vitesse de relaxation transversale
RF	Radio Fréquence
rf	random field ; champ local fluctuant
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RVB	Rouge Vert Bleu
SU	Sorbonne Université
SWIR	Short-Wave Infra Red, Proche infra-rouge
T	tétraédrique
T_1	temps de relaxation longitudinale
T_2	temps de relaxation transversale
TBV_Chy	Terre bleue verte de Chypre
TV_Boh	Terre verte de Bohème
TV_Bren	Terre verte de Brentonico
TV_Chy	Terre verte de Chypre
TV_Nico	Terre verte de Nicosie
TV_Rus	Terre verte de Russie
TV_Sen	Terre verte de Sennelier
TV_Ver	Terre verte de Vérone
UV	Ultra-Violet
τ	contrainte
τ_s	contrainte seuil

γ	déformation
$J(\omega)$	densité spectrale
τ_c	temps de corrélation
η	viscosité

Introduction

L'origine de la peinture[1] remonte à la préhistoire, plus précisément au Paléolithique supérieur (-40 000 à —10 000 ans) dès lors que la couleur est employée par l'homme pour réaliser des représentations pariétales de sa vision du monde. La grotte Chauvet est à ce titre un exemple remarquable des techniques artistiques maitrisées il y a —3 5000 ans. L'évolution des techniques picturales à travers le temps est à lier avec celle des matériaux qui constituent la peinture. En particulier, le liant y joue un rôle prépondérant et l'apparition de nouvelles peintures dépend généralement de l'introduction de nouveaux liants.

Ce projet s'est concentré sur l'étude d'un type de peinture : la peinture *a tempera*, une formulation à base de jaune d'œuf. Une description détaillée sera donnée dans le chapitre 1.

Du point de vue de sa matérialité, la peinture[2] est composée de plusieurs substances : un liant, un pigment, avec parfois un diluant, des charges, et/ou des additifs. Les proportions de chaque matériau étant ajustées afin de lui conférer les propriétés optiques et mécaniques désirées.

Les matériaux essentiels pour la formulation de la peinture sont le liant et le pigment. Ce dernier est constitué de particules colorées de nature variable. Le choix de la présente étude s'est porté sur la terre verte qui est analysée grâce à une caractérisation multi-technique dans le chapitre 3. Sa dispersion en phase aqueuse et dans une peinture *a tempera* est analysée aux échelles macro et mésoscopique dans le chapitre 4. Enfin, dans le chapitre 5, l'influence du broyage sur la structure du pigment et ses propriétés, est étudiée afin de déterminer son impact sur la formulation de la peinture *a tempera*.

La nature du liant est généralement utilisée pour caractériser une technique picturale : peinture à l'huile, à l'acrylique, à l'aquarelle… Le liant assure la cohésion des particules de pigments, dans un état liquide afin de pouvoir étaler la peinture puis après un temps de séchage, il assure la stabilité des particules dans le film. Dans cette étude, le jaune d'œuf joue ce rôle. Sa nature et ses propriétés sont présentées dans le chapitre 4, ainsi que son rôle dans la peinture *a tempera*.

Le diluant[3] est le solvant du liant ; il peut-être ajouté pour le diluer au moment de la préparation puis il s'évapore lors du séchage de la peinture. Les charges[3] sont des poudres ajoutées pour modifier les propriétés rhéologiques et optiques de la peinture. Les additifs ou adjuvants[3] ajoutent des propriétés supplémentaires à la peinture comme une résistance à la chaleur, ou aux micro-organismes et aux insectes. Pour simplifier l'étude, le diluant, les charges et les additifs ne sont pas considérés dans ce manuscrit.

Ainsi ce manuscrit se propose de révéler les propriétés physicochimiques de la peinture *a tempera* à base de jaune d'œuf et de terres vertes. Une large combinaison de techniques de caractérisation est utilisée pour cela, afin de faciliter la lecture, elles sont décrites avec les matériaux employés dans le chapitre 2. Il conviendra au lecteur averti de lire ce chapitre au fur et à mesure des caractérisations décrites dans les chapitres suivants.

1. Bibliographie

1. Gombrich, E. H. J. *Histoire de l'art*. (Phaidon, 2017).
2. Tadros, T. F. *Colloids in paints*. (WILEY-VCH-Verl, 2010).
3. Wever, P. D. & Rouchy, J.-M. *Peinture secrète et sacrée : l'ocre*. (EDP sciences, 2018).

La peinture *a tempera* : un procédé et des matériaux

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première aborde la peinture dans sa globalité puis la seconde s'intéresse aux matériaux qui la composent.

Dans la première partie, la définition de la tempera est d'abord rappelée, car l'emploi de ce terme est souvent peu clair et son sens a évolué au cours du temps. Une brève histoire de cette technique est ensuite présentée avant de rassembler quelques recettes du Moyen-Âge et du xixe siècle qui sont encore conservées grâce à différents manuscrits de ces époques. Le but est de comprendre la manière dont les artistes construisent une peinture avec cette technique. Enfin, la peinture est brièvement abordée d'un point de vue physicochimique.

Du point de vue de sa matérialité, la peinture *a tempera* est réalisée avec du jaune d'œuf comme liant, et un pigment qui dans le cadre de cette étude est la terre verte. Leur description est développée dans la seconde partie de ce chapitre avec un rappel historique de leur emploi et pour la terre verte un recensement de ses gisements en Europe et une identification de sa composition minéralogique.

Table des matières

1. LA PEINTURE A TEMPERA 5

1.1. LEXICOLOGIE DU TERME 5
1.2. LA TEMPERA A TRAVERS LES EPOQUES 5
1.3. LES RECETTES 7
1.4. L'APPLICATION DE LA PEINTURE A TEMPERA 9
1.5. LA PEINTURE, UNE DISPERSION 9

2. MATERIAUX 10

2.1. LES LIANTS 10
2.2. LE JAUNE D'ŒUF 10
2.3. LES PIGMENTS 11
2.4. LA TERRE VERTE, UN PIGMENT COMPLEXE 11
2.4.1. LA PROVENANCE DES PIGMENTS 12
2.4.2. LEUR COMPOSITION MINERALE 12
2.4.3. SON UTILISATION A TRAVERS LE TEMPS 12

3. BILAN 14

4. BIBLIOGRAPHIE 15

1. La peinture *a tempera*

Afin de préciser l'objet d'étude qu'est la peinture, il me semble important de définir les termes employés. Dans ce but, j'ai choisi de me référer au dictionnaire[1] Larousse qui présente la peinture comme *un produit liquide ou en poudre contenant des pigments, donnant par application sur des subjectiles un feuil doué de qualités protectrices et décoratives*. Cette définition très générale comprend donc les peintures utilisées aujourd'hui mais également dans le passé.

Cette définition n'est cependant pas exhaustive, puisque comme le souligne le Dictionnaire des matériaux du peintre[2], la limite de l'emploi même du terme de peinture est floue ; en effet lorsque la peinture est très pâteuse comment la distinguer d'un enduit ? Et de même lorsqu'elle est très liquide qu'est-ce qui la différencie d'une encre pigmentée ? De même si la définition de peinture se résume aux propriétés du feuil déposé, c'est-à-dire à sa capacité à lier les particules de charges et de pigments, elle serait fausse. Cela se vérifie facilement en comparant une aquarelle très diluée qui ne laisse pas un film homogène — surtout si elle est déposée sur un papier peu encollé — avec un crayon tel qu'un pastel à l'huile qui laisse un dépôt de pigments liés.

Ainsi, la peinture n'est pas définie seulement par les matériaux qui la composent, ni son rendu mais semble le plus souvent caractérisée par son utilisation et sa technique.

1.1. Lexicologie du terme

Le terme *a tempera* apparaît seulement à la fin du XIX^e^ siècle dans la langue française[2]. Il désigne aujourd'hui les liants de type émulsion maigre (huile dans eau). De manière plus concrète, une peinture liée simplement par du blanc d'œuf est une détrempe et non une émulsion car la phase grasse (huile) n'est pas présente.

Ce mot provient de l'italien *tempera*, de *temperare*, signifiant détremper[3] les couleurs, c'est-à-dire qu'elles sont « mélangées dans de justes proportions» afin que le pigment soit enrobé de liant avec la texture de peinture désirée pour être appliquée. En anglais, le mot *tempera* est encore souvent synonyme de détrempe, signifiant délayer dans un liquide, et inclut ainsi la peinture à l'œuf, à la caséine, et à la colle de peau pour ne citer seulement quelques formulations simples.

La définition actuelle du terme n'apparaissant qu'à la fin du XIX^e^ siècle, il faut par conséquent être prudent lors des traductions de textes plus anciens, comme *Il libro dell' Arte*[4]*,* où Cennino Cennini emploie le terme *tempera* pour un vernis gras. Il est donc plus juste de le traduire dans ce cas comme liant. À travers les siècles, et alors que la peinture à l'huile primait, le terme *tempera* fut restreint à la peinture à l'œuf, définition considérée aujourd'hui comme trop restrictive. Dans ce manuscrit, la *tempera* à l'œuf est abordée.

1.2. La tempera à travers les époques

Dans *The painter's Methods* and Materials[5], A. P. Laurie indique que les origines de la peinture à l'œuf sont moins connues que pour d'autres techniques telles que la fresque. En effet, peu de manuscrits y font référence : Pline[6,7] (A.D. 23-79) mentionne déjà l'utilisation de la peinture à l'œuf pour certaines applications, tout comme des manuscrits du Moyen-Âge[8,9]. De même le manuscrit de Lucca[5] du VIII^e^ siècle mentionne l'huile dans une recette de vernis, mais ne décrit pas la peinture à l'œuf. Ainsi

l'affirmation de Vasari sur le jaune comme liant universellement utilisé depuis l'Antiquité peut-être questionnée[5].

La *tempera* à l'œuf utilisée par les italiens est l'héritage de la tradition byzantine[2]. Les relations commerciales entre la Russie et les Flandres étaient également assez développées, ce qui laisse une autre voie possible de diffusion de la culture byzantine.

La description détaillée de l'utilisation de la *tempera* la plus ancienne date seulement de la fin du Moyen-Âge et décrit celle réalisée au jaune d'œuf ; elle est donnée par Cennino Cennini[4] dans son traité sur la peinture écrit en 1432. Ceci suppose que les peintres italiens du XIV^e^ et XV^e^ siècles utilisaient cette technique comme nous pouvons le confirmer grâce aux analyses et observations effectuées sur les peintures conservées de cette époque. Durant cette période de transition, de nombreux peintres tel Michel Ange, maîtrisent et emploient les deux techniques que sont la *tempera* et la peinture à l'huile[2] (Figure 1.1).

Les formulations *a tempera* présentées dans le traité[4] de Cennino Cennino sont majoritairement à base d'œuf. D'autres recettes suggèrent d'ajouter des ingrédients qui peuvent modifier considérablement les propriétés du jaune d'œuf comme l'ajout de sève de figuier. Il est donc parfois difficile d'identifier le liant observé comme étant *a tempera*[2]. La correspondance entre Isabelle d'Este, Le Perugin et L. Costa l'Ancien, au début du XVI^e^ siècle, attestent aussi de la difficulté à l'époque de caractériser les peintures : il n'était alors pas possible de distinguer la *tempera* vernie de la peinture à l'huile[2].

a) b)

Figure 1.1 : a) *La Vierge et l'enfant avec Saint Jean et les Anges* (*The Manchester Madonna*), vers 1497, tempera sur bois, 104.5x77cm; b) *La mise au tombeau*, vers 1500-1, huile sur bois, 161,7 x 149,9 cm, Michel Ange (1475-1564), The National Gallery London

Durant les XVI^e^ et XVII^e^ siècles, cette technique semble délaissée par les artistes. Ce n'est que vers la fin du XIX^e^ siècle que la *tempera* suscite un nouvel intérêt, avec la « redécouverte » des techniques des maîtres anciens[10]. En effet, elle est observée comme technique picturale dans les œuvres de nombreux artistes tels que Pierre Puvis de Chavanne (1824-1898), Arnold Böcklin (1827-1901) Franz von Lenbach (1836-1904) Edvard Munch (1863-1944), Wassily Kandinsky (1866-1944) Cuno Amiet (1868-1961), Paula Modersohn-Becker (1876-1907), Georgio de Chirico (1888-1978) pour ne citer

qu'eux. Cette revalorisation de la peinture *a tempera* est liée à l'insatisfaction des artistes pour les techniques à l'huile, dont les couleurs sont considérées comme peu lumineuses par certains. En effet, leur temps de séchage est lent et lors du vieillissement, ces peintures craquellent souvent ou se rident et s'assombrissent[10]. Ceci engendre la création de nombreuses recettes par les artistes et fabricants de peinture. Même la peinture en bâtiment au XIX^e^ siècle s'intéresse à la *tempera* ; P.F. Tingry[8], en 1803, mentionne la réalisation d'une peinture badigeon au lait écrémé (éventuellement caillé) et à la chaux, mis en émulsion avec de l'huile siccative.

Les recettes du XIX^e^ siècle ne correspondent pas forcément à celles du Moyen-Âge et ont mené de nombreux chercheurs du début du XX^e^ siècle à étudier ces formulations tels que A. Eibner, A.P. Laurie, J. Maroger, E. Berger et D.V. Thompson[2]. Aujourd'hui encore, ce sujet rassemble une communauté de chercheurs internationaux sous le nom de *Tempera group*[11] afin de caractériser de manière scientifique et historique les procédés et matériaux de la peinture *a tempera.*

1.3. Les recettes

Le terme *tempera,* désignant une émulsion maigre huile dans eau, permet l'élaboration de multiples recettes. Cette partie se focalise principalement sur les recettes historiques à base d'œuf.

Bien que Pline évoque dans l'*Histoire naturelle*[7] l'utilisation de l'œuf comme liant, il ne donne aucune recette. Les premières recettes recueillies sont celles de Cennino Cennini[4] qui décrivent différentes formulations :

- l'utilisation du blanc bien battu et mélangé à de l'eau pour les dorures
- l'utilisation du jaune et du blanc battu avec des jeunes pousses de figuier
- le jaune d'œuf seul[5] qu'il considère comme le meilleur liant.

La référence au figuier, et dans d'autres recettes à l'addition de sève[8] de figuier aux préparations à base de blanc d'œuf comme support à la peinture *a tempera*, a donné lieu à beaucoup de spéculation. Le figuier est un arbre de la famille des Moracées, la sève de figuier est un latex. A. Eibner[12] pense que la sève de figuier est ajoutée comme antiseptique à la place du vin ou vinaigre qui étaient tous les deux mentionnés dans les recettes anciennes. Il est possible qu'il rende la préparation plus fluide pour l'application au pinceau et comme l'indique Cennino Cennini, qu'il stabilise l'émulsion, et modifie en même temps les propriétés chimiques de l'œuf.

À ce sujet, Cennino Cennini ne donne aucune indication pour empêcher la putréfaction de l'œuf. D'autres recettes anciennes[12] mentionnent en effet que l'ajout de vinaigre ou de vin empêche le développement des bactéries. Des précisions et des nouvelles recettes sont apportés par les artistes au cours du XIX^e^ siècle. Un certain nombre est répertorié dans le livre[12] d'A.P. Laurie. Ainsi d'après ce dernier, Sir Arthur Herbert Church recommande l'utilisation d'une solution d'huile de clous de girofle dans 5 % d'acide acétique afin d'acidifier la préparation et empêcher la putréfaction du jaune. Néanmoins, il faut être prudent avant d'acidifier le jaune car certains pigments peuvent y être sensibles, comme le bleu d'outremer.

Comme énoncé auparavant, Cennino Cennini recommande comme meilleur liant l'utilisation du jaune pur. Dans son traité[4], il distingue même les œufs de ville de ceux de la campagne et recommande les premiers car leur jaune est plus clair que les autres. Le jaune est mélangé avec de l'eau puis broyé

avec le pigment avec une molette, souvent une plaque de verre ou de marbre. Pour les proportions, il indique de prendre des quantités équivalentes en volume de jaune et de pigment. Il précise néanmoins que les proportions dépendent de chaque pigment et sont apprises avec l'expérience. Les pigments sont d'abord broyés avec de l'eau et gardés humides prêts à l'emploi. Il n'indique pas la quantité d'eau à ajouter au jaune, mais que le pigment doit être bien mouillé.

Pour terminer, Cennino Cennini conseille de vernir la peinture en la frottant avec du vernis chaud avec la main. Ce geste est réalisé au plus tôt un an après la réalisation de la peinture. A. P. Laurie dans son livre *The painter's Methods and Materials*[5] doute que cela soit réalisé systématiquement : en réalité, le vernis est souvent absent. Il est aussi possible qu'il se soit émietté. Cependant, après des observations de peintures non restaurées, ni recouvertes de vernis modernes, la seule trace de vernis observé est celle du blanc d'œuf, que Cennino Cennini recommande comme vernis temporaire. Si une peinture est correctement peinte avec du jaune d'œuf, elle peut par la suite être polie avec un chiffon doux, prenant alors le brillant de la coquille d'œuf. Les peintures *a tempera* modernes de plus de vingt ans ont le même aspect de surface. Toujours d'après A.P. Laurie, les peintures les plus parfaites d'Italie viennent des couvents, où elles ont été conservées dans une atmosphère propre et sans pollution, elles semblent sortir de l'atelier sans changement visible. La réussite de tableaux *a tempera* requiert une pratique et une expérience considérable : les pigments doivent être déposés en couches très fines ; chaque couche doit avoir le temps de sécher et comme l'indique A.P. Laurie[12], la quantité de jaune ne doit être ni trop, ni trop peu. Ceci montre que la technique s'acquiert par l'expérience et une observation fine du maître.

A.P. Laurie décrit diverses manières utilisées au XIX^{e} siècle pour réaliser la peinture *a tempera* :

- Monsieur Duncan[12] prépare ses pigments en les broyant dans de l'eau. Ils sont ensuite conservés dans des bols fermés puis l'eau en excès est déversée au moment d'ajouter la préparation *a tempera.* Pour préparer celle-ci, le jaune est séparé du blanc. Pour chaque œuf, deux cuillères à œuf[a] d'eau sont ajoutées, et le tout est filtré sur une mousseline. Pour deux œufs ajoutés, il ajoute une cuillère à œuf d'une solution d'acide acétique à 3%. Selon lui, cela garde l'œuf frais pendant une semaine, même pour un climat plutôt chaud. Pour réaliser la peinture un volume équivalent d'œuf et de pigment pâteux sont broyés ensemble avec une molette.
- Monsieur Tudor Hart sépare le jaune du blanc, puis il retire l'excès de blanc en le passant d'une paume de la main à l'autre, en essuyant la paume libre à chaque échange. Ensuite, avec son pouce et index, il pince la membrane du jaune afin de le soulever de la paume de sa main et le tient suspendu au dessus de la meule, et avec une fine lame pointue il incise la membrane qu'il ramène entre l'index et le pouce en la pressant.
- Si c'est une peinture facile avec des mélanges de teintes qui est désirée, une émulsion d'œuf avec de l'huile ou du copal ou du vernis mastic doit être utilisée. Ce liant fonctionne très bien mais avec le temps jaunit légèrement, sûrement dû à l'utilisation du copal.

Il donne également des conseils pour améliorer le rendu :

- Certains pigments comme les ocres ou la terre verte nécessitent plus de jaune.

[a] *Cuillère à œuf : cuillère plus petite qu'une cuillère à café, afin de manger les œuf à la coque avec un cuilleron plus creux et un bout plus pointu qu'une cuillère à café.*

- Si un peu de la préparation est étalé sur du verre et laissé à sécher, le lendemain, elle doit pouvoir être retirée avec une spatule comme un film solide. Si elle est poudreuse, il manque de jaune.
- Si le panneau est préparé proprement et les pigments bien broyés, chaque couche de pigment, une fois séchée, peut-être polie avec une pièce de chiffon de lin doux, donnant des couleurs translucides.
- Si le pigment reste sec et opaque, cela signifie que le *gesso*[b] a mal été préparé.
- Selon lui, la peinture finie est polie avec un chiffon et ne nécessite pas d'être vernie, mais après un long séchage, elle peut être vernie avec du mastic.

1.4. L'application de la peinture *a tempera*

La manière dont Cennino Cennini[13,12] construit une image est maintenant décrite, ce qui permet de comprendre les techniques préliminaires de la peinture à l'huile.

Cennino Cennini conseille pour la peinture *a tempera*, de peindre une teinte uniforme de terre verte comme sous-couche des zones de couleur chair de l'image, baissant ainsi le ton de la chair tout en diminuant les réflexions du *gesso* blanc à travers la peinture fine au-dessus. Il décrit un pigment d'une teinte neutre qu'il nomme *verdaccio* et qui est un mélange avec du blanc, noir, des ocres jaunes et rouges, donnant une teinte qu'il qualifie de «neutre utile» et qu'il utilise pour la fresque et la *tempera*. Avec ces pigments[12], il pose en monochrome tout son dessin aussi bien à la fresque qu'*a tempera*. Sur cela, de fines couches de pigments mélangés avec du blanc sont déposées.

Il semblerait que ce soit une pratique universelle des peintres *a tempera* comme le montre le tableau inachevé de Michel Ange (Figure 1.2). La peinture *a tempera* autorise aussi le chevauchement des couches qui peut être réalisé afin d'éviter de hachurer ou de faire des pointillés. Les ombres préliminaires doivent être réalisées avec du *verdaccio*.

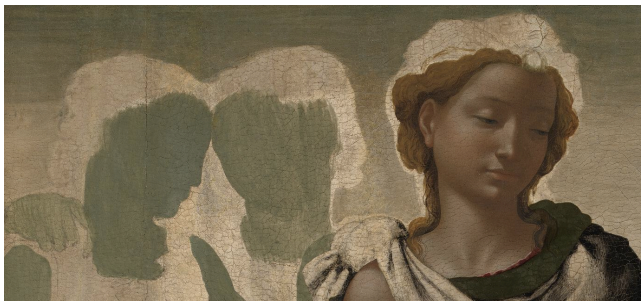


Figure 1.2 : zoom de la Figure 1.1 a) *La Vierge et l'enfant avec Saint Jean et les Anges* (*The Manchester Madonna*), vers 1497, *tempera* sur bois, 104,5 x 77 cm, Michel Ange (1475-1564), The National Gallery London

1.5. La peinture, une dispersion

La peinture est une dispersion[14], c'est à dire un liquide avec des particules solides en suspension. La phase dispersée[14] est composée essentiellement de pigments qui assurent l'opacité, la couleur et les propriétés optiques de la peinture. Les particules sont souvent submicroniques. La phase continue est le liant qui assure l'adhérence à la surface et la coalescence en surface afin de former un film solide et durable.

[b] *Gesso : enduit[6] à base de sulfate de calcium et de colle de peau appliqué afin de préparer les panneaux pour la peinture.*

La dispersion du pigment au sein de la phase continue nécessite plusieurs processus : mouillage des surfaces internes et externes des agrégats et agglomérats, séparation des particules de ces derniers par l'emploi d'une énergie mécanique, déplacement de l'air piégé et enrobage des particules par le dispersant. Il est nécessaire de stabiliser les particules contre la floculation par des répulsions électrostatiques à double couche et/ou statique. Les agrégats sont empêchés lorsque la stabilité colloïdale est atteinte.

2. Matériaux

La peinture est donc le mélange complexe de plusieurs constituants, notamment une phase continue qui correspond au liant avec le diluant lorsque ce dernier est présent. Le liant de cette étude, le jaune d'œuf est décrit dans le chapitre 4). La phase dispersée que sont les pigments est présentée dans une seconde partie avec un intérêt spécifique pour la terre verte. Une approche historique de son utilisation est abordée puis ses origines géologiques et ses caractéristiques physico-chimiques. Afin de mieux comprendre les caractéristiques de la terre verte, la famille minéralogique des phyllosilicates à laquelle ces minéraux appartiennent est détaillée ainsi que leurs propriétés.

2.1. Les liants

Dans le Dictionnaire des matériaux du peintre[8], Perego décrit le liant comme étant une substance filmogène qui fixe les pigments et/ou les charges entre eux et au support. Il est donc un élément essentiel de la peinture et en tant que tel, il définit souvent la peinture. Il faut noter que tous les filmogènes ne sont pas des liants : une colle et un vernis ne sont pas des liants bien qu'ils soient parfois employés comme tel. Le liant est donc aussi défini par sa fonction : la colle de peau peut être employée comme encollage, colle pour un panneau, revêtement protecteur d'une dorure ou comme liant dans une détrempe.

Les liants les plus anciens sont d'origine naturelle tels que la cire, la graisse, le lait, les résines, les gommes ou l'œuf. Les premiers liants[8] manufacturés sont la colle de peaux, la chaux et le plâtre, dès l'époque Antique. Les liants organiques de synthèse ne sont développés qu'à partir du XIX^{e} siècle avec la synthèse du nitrate de cellulose.

Il existe peu d'information sur les liants utilisés pour les périodes antérieures au XVI^{e} siècle : peu de manuscrits de cette époque sont parvenus jusqu'à nous et ceux qui existent sont souvent lacunaires et imprécis. La caractérisation des liants sur les œuvres est toujours un sujet de recherche malgré les progrès réalisés[15,16], du fait notamment de la complexité des échantillons.

2.2. Le jaune d'œuf

Le jaune d'œuf est issu de la poule (*Gallus gallus*) et donc un liant d'origine animale. Les poules[17] arrivent en Europe grâce aux navigateurs et aux caravanes de nomades vers –700 avant J.C. De l'Antiquité à la Renaissance, la poule est un animal très répandu dans toute l'Europe, l'œuf est ainsi facilement accessible pour les artistes. Au cours du XII^{e} siècle, une mutation génétique[17–19] apparaît chez les poules domestiques sur le gène TSHR qui entraîne une ponte plus abondante et répartie tout au long de l'année ainsi qu'une sociabilité accrue des poules entre elles. Cela peut expliquer la difficulté de trouver des peintures *a tempera* avant le Moyen-Âge et aussi son expansion à cette époque.

Le jaune d'œuf est reconnu dans les œuvres principalement par des analyses de chromatographie et spectrométrie de masse sur des prélèvements[20]. De nouvelles techniques non-invasives sont développées actuellement avec l'utilisation des spectroscopies infra-rouge et proche infrarouge[21].

Dans la littérature, des études sont menées sur l'influence du jaune d'œuf dans la dégradation de pigments[22–27] par des caractérisations principalement spectroscopiques, une étude présente les interactions du jaune avec différents pigments[28] par spectroscopie Raman. Le vieillissement[24,29,30] des peintures *a tempera* et les caractéristiques de la surface[31] sont également caractérisées par des approches plutôt spectroscopiques. Aucune étude physicochimique n'a encore été menée sur la réalisation et les propriétés de la peinture *a tempera* au jaune d'œuf : quel est le comportement du jaune ? Qu'est ce qui, dans sa composition et sa structure assure ses propriétés au cours de la réalisation de la peinture ? Comment se lie-t-il au pigment ?
Cette étude cherche davantage à mettre en évidence les propriétés de ce liant lors de son mélange avec les pigments que sa reconnaissance dans les œuvres. La composition et les propriétés du jaune d'œuf sont décrites par la suite dans le chapitre 4 afin de faciliter la compréhension de la structure complexe du jaune, de ses propriétés et de répondre aux questions sur les propriétés de la peinture *a tempera*.

2.3. Les pigments

Les pigments[8] sont des fines poudres blanches ou de couleurs, normalement de taille submicronique[14]. Ils sont insolubles ou très faiblement dans le milieu dans lequel ils sont dispersés. Cette propriété les distingue des colorants. Ils peuvent être organiques (azoïque, phtalocyanine) ou inorganiques (minéraux, oxydes métalliques). Les pigments apportent la couleur, l'opacité et d'autres propriétés optiques à la peinture. Divers pigments existent, d'origine naturelle ou synthétique.
Les recettes de peinture *a tempera* présentées par Cennini n'utilisent que des pigments naturels et généralement des terres. Le pigment choisi pour cette étude est la terre verte dans le but de répondre à diverses interrogations soulevées par la littérature et au sein du LAMS :

- Comment différencier la terre verte des autres terres lors d'analyses in situ ? En effet, lorsqu'elle est mélangée au sein de la peinture, elle est difficilement reconnaissable sur les œuvres par diffraction et fluorescence des rayons X.
- Comment distinguer les minéraux qui la composent ? Est-il possible de retrouver le gisement d'origine de la terre verte utilisée ?
- Comment se comporte-elle dans la peinture ?

2.4. La terre verte, un pigment complexe

La terre verte[8,32] est un pigment naturel référencé par le *Colour Index International*^{TM} [33] sous le code PG23 ou C.I. 77009. Les minéraux majoritaires qui la composent sont généralement la céladonite ou la glauconite, deux phyllosilicates de la famille des micas ; d'autres phases minérales sont souvent présentes comme impuretés, donnant diverses nuances de vert selon les gisements.
Cette partie débute avec un recensement des gisements de terres vertes en Europe, sa composition minérale est ensuite abordée et dans une troisième partie, une approche historique de son utilisation est réalisée.

2.4.1.La provenance des pigments

Selon les textes sources de Vitruve et Pline[7,34,35], des gisements de terres vertes sont situés à Smyrne d'Asie Mineure ou Cyrène (maintenant Shalat-Greena) en Lybie.

Dès 1574, la littérature[36] mentionne le gisement de Monte Baldo proche de Vérone au nord de l'Italie. Au XIX^e^ et XX^e^ siècles, de nombreuses autres sources sont connues comme la Bohème[37–39], le Tyrol, la Pologne, la Belgique[40] et l'île de Chypre. Elles sont localisées sur la carte de la Figure 1.3.

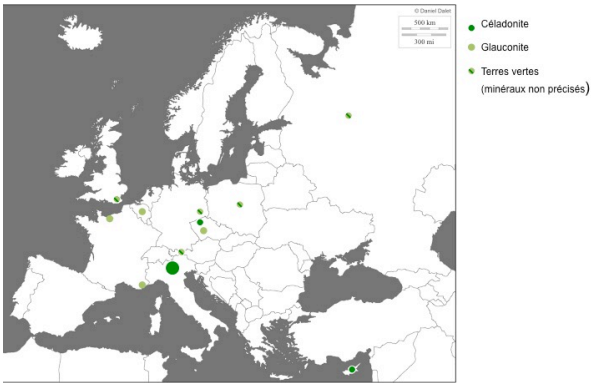


Figure 1.3 : localisation en Europe des gisements de terres vertes et de céladonite et glauconite lorsque cela est précisé

2.4.2.Leur composition minérale

La terre verte est majoritairement composée de céladonite ou de glauconite et dans de rares cas, des cronstedtites et des chlorites sont identifiées[36,41]. Tous ces minéraux appartiennent à la famille des phyllosilicates. Néanmoins, les deux derniers minéraux bien qu'étant des phyllosilicates, sont plus rarement présents dans les terres vertes. En effet, il semble que l'utilisation de la chlorite[42] soit très localisée en Cornouailles anglaises ; cette étude se focalise uniquement sur la céladonite et la glauconite. Leurs caractéristiques sont présentées dans le chapitre 3.

2.4.3.Son utilisation à travers le temps

Depuis la préhistoire et dans le monde entier, les terres vertes sont utilisées comme pigment[43]. Ce pigment n'était pas courant dans l'art égyptien[44] mais sa popularité augmenta après la période dynastique, sûrement grâce à l'influence du monde méditerranéen durant l'époque Gréco-Romaine[45] ; des analyses le mettent en évidence sur des décorations de sarcophages égyptiens[46,47]. Les terres vertes sont trouvées parmi les premières collections de pigment dans les pots des ruines de Pompéi et elles furent largement employées dans les peintures murales de la ville[48,49]. Ce pigment est aussi observé sur les fresques[5048,51–58] et peintures médiévales[41]. Comme précédemment mentionné, les artistes tels Duccio, Giotto ou encore Michel Ange l'utilisent dans les sous-couches des couleurs chairs, pour les peintures de chevalet. L'œuvre inachevée de Michel Ange, la *Madone de Manchester* est un bon exemple pour l'observer (Figure 1.1, page 6). Les anciens manuscrits du Mont Athos[59] ou le traité de la peinture de Cennino Cennini[4] confirment cet emploi de la terre verte. Cette utilisation semble courante au XI^e^ siècle et au moins jusqu'au XV^e^ siècle, elle permet aussi d'atténuer les rouges et roses utilisés pour les carnations[45] afin d'éviter un effet dit *coup de soleil*. La terre verte[41] est également utilisée comme sous-couche pour les dorures, il est notamment remarqué que l'ajout de minéraux argileux augmente les forces adhésives[60] du matériau.

a) b)

Figure 1.4 : a) *Pentecôte*, vers 1310-18, Giotto (1267 ou 1276 - 1337) et son atelier, tempera à l'œuf sur peuplier, 45,5 x 44 cm, The National Gallery London, b) zoom sur la zone dorée avec une sous-couche composée de terres vertes

Le *Dictionnaire des matériaux du peintre*[8], indique que dans la peinture à l'huile, la terre verte est généralement remplacée par des pigments à base de cuivre, sûrement dans le but d'obtenir des couleurs plus éclatantes. C'est pourquoi, ce pigment n'est pas présent dans la palette des primitifs hollandais et de la grande majorité des peintres de la Renaissance. Peu observée dans les œuvres de la période classique, la terre verte est cependant présente dans certaines peintures de Nicolas Poussin[61] et est également un pigment très employé par Vermeer[62], qui l'a utilisée dans de nombreuses œuvres telles que *Une femme jouant de la guitare* (réalisé vers 1672) ou *La fille au chapeau rouge* où la terre verte est appliquée par-dessus les couches rosées, Figure 1.5.

a) b)

Figure 1.5 : a) *La fille au chapeau rouge*, vers 1665-1666, huile sur panneau de bois, 22,8 x 18 cm, Johannes Vermeer (1632-1675), National Gallery of Art, Washington D.C. b) zoom sur le haut du visage avec une couche de terres vertes par-dessus les couches rosées

Des analyses de la peinture *La destruction du palais d'Armide* (1737) de Ch. A. Coypel (1694-1752), montre que des grains dispersés de terre verte sont visibles dans les couches de peinture représentant la mer[63]. Wainwright recense aussi l'emploi de terres vertes par quelques artistes des Premières Nations Canadiennes de la côte américaine Nord-Ouest[64]. Cette présentation de l'utilisation de la terre verte est non exhaustive et montre que ce pigment est parfois reconnu sur des œuvres. Il a traversé les époques et semble être utilisé de manière plutôt internationale. Aujourd'hui encore des

artistes s'intéressent à ce pigment en particulier, notamment Brice Marden qui a peint neuf panneaux avec neuf variations de terre verte, intitulé *Easter Moss* (Figure 1.6), présenté lors d'une exposition dans la galerie Gagosian de Londres en 2017-2018. Voici une citation de Brice Marden au sujet de la terre verte[65] : «*I kept putting the same colour on – the same colour, the same colour – but every time I put it on it was different. Each time it was this whole new light/colour experience. It was not a revelation, but a whole wonderful new experience… To me, it involves harnessing some of the powers of the earth. Harnessing and communicating.*»

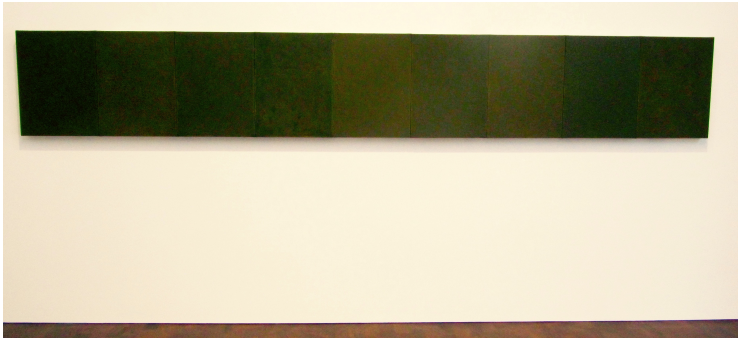


Figure 1.6 : *Easter Moss*, Brice Marden, neuf panneaux avec neuf variations de terres vertes, photo de l'œuvre extraite du blog.rowleygallery.co.uk/terre-verte/

Les pigments sont des matériaux complexes et dont les propriétés restent souvent mystérieuses pour les artistes, cette thèse se propose d'apporter des informations sur ce pigment dans le chapitre 3, par un état de l'art de ses minéraux et des caractérisations physico-chimiques. Dans le chapitre 4, les propriétés du mélange de la terre verte avec l'eau puis la peinture *a tempera*, sont étudiés, pour enfin, dans le chapitre 5, caractériser l'influence du broyage sur ce pigment et les propriétés de la peinture *a tempera*.

3. Bilan

La peinture *a tempera* est une technique de peinture utilisée depuis l'Antiquité mais qui n'a été que peu étudiée jusqu'à présent. Cette étude se propose, à partir des recettes des artistes, de mieux comprendre ses propriétés physico-chimiques en les caractérisant de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (chapitre 4) afin de pouvoir par la suite mieux estimer son comportement et son évolution dans les œuvres d'art. Elle peut être réalisée avec la majorité des pigments d'un point de vue physico-chimique (excepté ceux se dégradant à son contact). Le pigment choisi pour cette étude, est la terre verte étant donné sa présence en sous-couches de peinture des zones couleur chair des œuvres d'art.

Néanmoins, ce pigment est aujourd'hui encore mal identifié dans les œuvres d'art, son identification repose souvent uniquement sur la présence de fer. Les connaissances minéralogiques actuelles semblent permettre de distinguer la céladonite de la glauconite, les deux principaux minéraux constituants de la terre verte. Il semble donc pertinent d'établir les critères qui permettent, d'un point de vue physico-chimique, d'identifier la terre verte à l'état de pigment brut et dans une œuvre, au sein d'une matrice complexe (chapitre 3).

4. Bibliographie

1. Larousse, É. Définitions : peinture - Dictionnaire de français Larousse. Available at: https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/peinture/59027. (Accessed: 1st March 2019)
2. Perego, F. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. (Belin, 2005).
3. DÉTREMPER : Définition de DÉTREMPER. Available at: https://www.cnrtl.fr/definition/d%C3%A9tremper. (Accessed: 2nd May 2019)
4. Thompson, D. V. & Cennini, C. D. *El libro del Arte - The Craftsman's Handbook*. (Courier Corporation, 1954).
5. Laurie, A. P. *The painter's methods & materials: traditional techniques and materials for practicing artists, oil, watercolor, tempera*. (Dover Publ, 1988).
6. Loumyer, G. *Les traditions techniques de la peinture médiévale*. (Slatkine, 1998).
7. Plinius Secundus, G. & Croisille, J.-M. *Histoire naturelle. Livre 35: ...* (Les Belles Lettres, 2003).
8. Perego, F. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. (Belin, 2005).
9. Cennini, C., Tambroni, G. & Merrifield, M. P. (Mary P. *A treatise on painting*. (London, Lumley, 1844).
10. *Painting in tempera, c. 1900*. (Swiss Institute for Art Research, 2016).
11. Tempera_group_members.pdf.
12. Laurie, A. P. *The painter's methods & materials: traditional techniques and materials for practicing artists, oil, watercolor, tempera*. (Dover Publ, 1988).
13. Thompson, D. V. & Cennini, C. *Il libro dell'Arte - English translation The Craftsman's Handbook*. (Courier Corporation, 1954).
14. Tadros, T. F. *Colloids in paints*. (WILEY-VCH-Verl, 2010).
15. Noun, M. *et al.* High mass and spatial resolution mass spectrometry imaging of Nicolas Poussin painting cross section by cluster TOF-SIMS. *Journal of Mass Spectrometry* **51**, 1196–1210 (2016).
16. Fremout, W. *et al.* Classification of protein binders in artist's paints by matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry: an evaluation of principal component analysis (PCA) and soft independent modelling of class analogy (SIMCA). *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **25**, 1631–1640 (2011).
17. La vraie nature de la poule : origines et histoire de son élevage. (2018).
18. Tixier-Boichard, M., Bed'hom, B. & Rognon, X. Chicken domestication: From archeology to genomics. *Comptes Rendus Biologies* **334**, 197–204 (2011).
19. Rubin, C.-J. *et al.* Whole-genome resequencing reveals loci under selection during chicken domestication. *Nature* **464**, 587–591 (2010).
20. Levy, I. K. *et al.* Investigation of proteins in samples of a mid-18th century colonial mural painting by MALDI-TOF/MS and LC-ESI/MS (Orbitrap). *Microchemical Journal* **143**, 457–466 (2018).
21. Nodari, L. & Ricciardi, P. Non-invasive identification of paint binders in illuminated manuscripts by ER-FTIR spectroscopy: a systematic study of the influence of different pigments on the binders' characteristic spectral features. *Herit Sci* **7**, 7 (2019).
22. Elert, K. & Cardell, C. Weathering behavior of cinnabar-based tempera paints upon natural and accelerated aging. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **216**, 236–248 (2019).

23. Vermeulen, M. *et al.* Assessing the stability of arsenic sulfide pigments and influence of the binding media on their degradation by means of spectroscopic and electrochemical techniques. *Microchemical Journal* **138**, 82–91 (2018).
24. Ortiz-Miranda, A. S. *et al.* Electrochemical characterization of biodeterioration of paint films containing cadmium yellow pigment. *J Solid State Electrochem* **20**, 3287–3302 (2016).
25. Špec, T., Retko, K., Ropret, P., Meden, A. & Bernard, J. The influence of UV–Vis radiation, and oscillations of temperature and relative humidity, on malachite alteration in the presence of different organic binders and varnishes. *Journal of Raman Spectroscopy* **45**, 1068–1075 (2014).
26. Acquaviva, S. *et al.* Yellow pigments in painting: characterisation and UV laser-induced modifications. *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 1664–1667 (2009).
27. Mazzeo, R. *et al.* Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment–binder interaction in reconstructed paint films. *Anal Bioanal Chem* **392**, 65–76 (2008).
28. Romero-Pastor, J., Cardell, C., Manzano, E., Yebra-Rodríguez, Á. & Navas, N. Assessment of Raman microscopy coupled with principal component analysis to examine egg yolk–pigment interaction based on the protein C-H stretching region (3100–2800 cm−1). *Journal of Raman Spectroscopy* **42**, 2137–2142 (2011).
29. Marinescu, M. *et al.* FT-IR, EPR and SEM–EDAX investigation of some accelerated aged painting binders. *Vibrational Spectroscopy* **73**, 37–44 (2014).
30. Nevin, A. *et al.* The analysis of naturally and artificially aged protein-based paint media using Raman spectroscopy combined with Principal Component Analysis. *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 993–1000 (2008).
31. Pozo-Antonio, J. S. *et al.* Effect of tempera paint composition on their superficial physical properties- application of interferometric profilometry and hyperspectral imaging techniques. *Progress in Organic Coatings* **117**, 56–68 (2018).
32. *Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol. 1: ...* (National Gallery of Art [u.a], 2012).
33. Colour Index published online by Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists. Available at: https://colour-index.com/. (Accessed: 2nd May 2019)
34. Delamare. *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge : Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physico-chimiques*. (CNRS Éditions, 2016).
35. Delamare, F., Delamare, L., Guineau, B. & Odin, G.-S. Couleur, nature et origine des pigments verts employés en peinture murale gallo-romaine. in *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge : Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physico-chimiques* (eds. Institut de recherche et d'histoire des textes, Centre de recherche sur les collections & Équipe Étude des pigments, histoire et archéologie) 103–116 (CNRS Éditions, 2016).
36. *Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol. 1: ...* (National Gallery of Art [u.a], 2012).
37. Hradil, D. *et al.* Mineralogy of Bohemian Green Earth Pigment and Its Microanalytical Evidence in Historical Paintings. *Archaeometry* **53**, 563–586 (2011).
38. Košařová, V., Hradil, D., Němec, I., Bezdička, P. & Kanický, V. Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **44**, 1570–1577 (2013).
39. Hradil, D. *et al.* Green Earth Pigment from the Kadañ Region, Czech Republic: Use of Rare Fe-rich Smectite. *clays and clay minerals* **52**, 767–778 (2004).

40. Moretto, L. M., Orsega, E. F. & Mazzocchin, G. A. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage* **12**, 384–391 (2011).

41. Hradil, D., Grygar, T., Hradilová, J. & Bezdička, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science* **22**, 223–236 (2003).

42. Hradil, D., Grygar, T., Hradilová, J. & Bezdička, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science* **22**, 223–236 (2003).

43. Lofrumento, C., Ricci, M., Bachechi, L., De Feo, D. & Castellucci, E. M. The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting. *J. Raman Spectrosc.* **43**, 809–816 (2012).

44. Scott, D. A., Warmlander, S., Mazurek, J. & Quirke, S. Examination of some pigments, grounds and media from Egyptian cartonnage fragments in the Petrie Museum, University College London. *Journal of Archaeological Science* **36**, 923–932 (2009).

45. Rafalska-Lasocha, A., Kaszowska, Z., Lasocha, W. & Dziembaj, R. X-ray powder diffraction investigation of green earth pigments. *Powder Diffraction* **25**, 38–45 (2010).

46. Calza, C., Anjos, M. J., Mendonça de Souza, S. M. F., Brancaglion Jr., A. & Lopes, R. T. X-ray microfluorescence with synchrotron radiation applied in the analysis of pigments from ancient Egypt. *Appl. Phys. A* **90**, 75–79 (2008).

47. Calza, C., Anjos, M. J., de Souza, S. M. F. M., Brancaglion, A. & Lopes, R. T. X-ray microfluorescence analysis of pigments in decorative paintings from the sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **263**, 249–252 (2007).

48. Aliatis, I. *et al.* Green pigments of the Pompeian artists' palette. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **73**, 532–538 (2009).

49. Moretto, L. M., Orsega, E. F. & Mazzocchin, G. A. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage* **12**, 384–391 (2011).

50. Garofano, I., Perez-Rodriguez, J. L., Robador, M. D. & Duran, A. An innovative combination of non-invasive UV–Visible-FORS, XRD and XRF techniques to study Roman wall paintings from Seville, Spain. *Journal of Cultural Heritage* **22**, 1028–1039 (2016).

51. Daniilia, S. *et al.* Panselinos' Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination. *Journal of Cultural Heritage* **1**, 91–110 (2000).

52. Damiani, D., Gliozzo, E., Memmi Turbanti, I. & Spangenberg, J. E. Pigments and Plasters Discovered in the House of Diana (Cosa, Grosseto, Italy): An Integrated Study Between Art History, Archaeology and Scientific Analyses*. *Archaeometry* **45**, 341–354 (2003).

53. Cheilakou, E., Troullinos, M. & Koui, M. Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science* **41**, 541–555 (2014).

54. Bianchin, S., Casellato, U., Favaro, M. & Vigato, P. A. Painting technique and state of conservation of wall paintings at Qusayr Amra, Amman – Jordan. *Journal of Cultural Heritage* **8**, 289–293 (2007).

55. Piovesan, R., Maritan, L. & Neguer, J. Characterising the unique polychrome sinopia under the Lod Mosaic, Israel: pigments and painting technique. *Journal of Archaeological Science* **46**, 68–74 (2014).

56. Holclajtner-Antunović, I., Stojanović-Marić, M., Bajuk-Bogdanović, D., Žikić, R. & Uskoković-Marković, S. Multi-analytical study of techniques and palettes of wall paintings of the monastery of

Žiča, Serbia. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **156**, 78–88 (2016).

57. Gutman, M., Zupanek, B., Lesar Kikelj, M. & Kramar, S. Wall Paintings from the Roman Emona (Ljubljana, Slovenia): Characterization of Mortar Layers and Pigments. *Archaeometry* **58**, 297–314 (2016).

58. Pereira-Pardo, L., Gil, M., Prieto, B. & Silva, B. Multi-analytical approach to the material characterization of 16th century wall paintings from Ribeira Sacra (Galicia, NWSpain): Pictorial palette, technique and alterations. *Color Res. Appl.* **41**, 263–269 (2016).

59. de Fourna, D. *Manuel d'iconographie chrétienne grecque et latine / avec une introduction et des notes par M. Didron ; traduit du manuscrit byzantin 'Le Guide de la Peinture' par le Dr Paul Durand*. (1845).

60. Košařová, V., Hradil, D., Němec, I., Bezdička, P. & Kanický, V. Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **44**, 1570–1577 (2013).

61. Glanville, H. K. A. Mens Agitat Molem: New Insights into Nicolas Poussin's Painting Technique by X-ray Diffraction and Fluorescence Analyses.

62. Vermeer's palette | Vermeer and technique | Research | The National Gallery, London. Available at: https://www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/meaning-of-making/vermeer-and-technique/vermeers-palette#yellowlake. (Accessed: 27th February 2019)

63. Hradil, D., Hradilová, J. & Hrebickova, B. Clay Minerals in pigments of mediaeval and baroque paintings. *Geologica Carpathica* **53**, 123–126 (2002).

64. Wainwright, I. N. M., Moffatt, E. A. & Sirois, P. J. Occurrences of Green Earth Pigment on Northwest Coast First Nations Painted Objects*. *Archaeometry* **51**, 440–456 (2009).

65. Framer, H. the. Terre Verte. *Frames of Reference* (2018). Available at: https://blog.rowleygallery.co.uk/terre-verte/. (Accessed: 20th July 2019)

Matériaux et Techniques de caractérisation

Ce chapitre est divisé en deux parties : la première décrit les matériaux utilisés et la deuxième détaille les différentes techniques de caractérisation employées.
Il est un support à la compréhension des différentes techniques utilisées dans les études présentées par la suite.

1. MATERIAUX 22

1.1. LE PIGMENT : LES TERRES VERTES 22
1.1.1. REFERENCES GEOLOGIQUES 22
1.1.2. TERRES VERTES DU COMMERCE 23
1.1.3. MONTMORILLONITE DE SYNTHESE 24
1.2. ŒUFS 25
1.2.1. EXTRACTION DU JAUNE 25

2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET METHODES 25

2.1. MICROSCOPIES 25
2.1.1. MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) 25
2.1.2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) COUPLE A LA SPECTROSCOPIE A RAYON-X A DISPERSION D'ENERGIE (EDS) 26
2.1.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET) 26
2.2. ADSORPTION / DESORPTION DE L'AZOTE ET SURFACE SPECIFIQUE (BET) 27
2.2.1. DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BET 27
2.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 28
2.4. L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) 29
2.5. SPECTROSCOPIES 30
2.5.1. SPECTRO-PHOTOCOLORIMETRIE 30
2.5.2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE 30
2.5.3. SPECTROSCOPIE RAMAN 31
2.5.4. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 31
2.5.4.1. L'effet Mössbauer 31
L'effet de recul 32
Les largeurs spectrales 32
2.5.4.2. Le dispositif expérimental 32
Appareillage 32
Les paramètres hyperfins 33
2.6. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) 33
2.6.1. PRINCIPE 34
2.6.1.1. Le champ magnétique en RMN 34
2.6.1.2. Phénomène stimulé : l'impulsion RF 35
2.6.2. SPECTROSCOPIE RMN 35
2.6.2.1. RMN du ^{29}Si 36
2.6.2.2. RMN du ^{1}H : titrage H/D 36
2.6.3. RELAXOMETRIE RMN 37
2.6.3.1. Relaxation des spins 37
2.6.3.2. Temps de relaxation longitudinale, T_1 37
2.6.3.3. Temps de relaxation transversale, T_2 37

2.6.3.4. Interprétation moléculaire des paramètres de relaxation 38
Interaction dipolaire 39
2.6.3.5. Interprétation dynamique des densités spectrales 41
2.6.4. APPAREILS ET METHODES 42
2.6.4.1. Appareils 42
Minispec Bruker 42
Relaxomètre à champ cyclé, le FFC 42
Relaxomètre portable à champ inhomogène, la RMN MOUSE® 43
2.6.4.2. Mesure du temps de relaxation T_1 43
2.6.4.3. Mesure du temps de relaxation T_2 44
2.7. RHEOLOGIE 45
2.7.1. PRINCIPE 45
2.7.2. ECOULEMENT 45
2.7.3. VISCOELASTICITE 46
2.7.4. INSTRUMENTS DE MESURE : RHEOMETRE ET GEOMETRIE 47
2.7.4.1. Rhéomètres 47
2.7.4.2. Géométries 48
2.7.5. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX DES MESURES 49
2.7.5.1. Les suspensions avec et sans liant en dynamique 49
2.7.5.2. Les suspensions avec et sans liant en écoulement 50
2.7.5.3. L'œuf sous écoulement 50

3. BIBLIOGRAPHIE 50

1. Matériaux

1.1. Le pigment : les terres vertes

Notre étude visant à la reconnaissance de la terre verte dans les œuvres d'art, il est intéressant afin de pouvoir identifier ce pigment de comprendre sa composition. Aussi les minéraux caractéristiques des terres vertes que sont la céladonite et la glauconite ont été obtenus d'une part auprès de galeries de minéralogie et d'autre part achetés dans le commerce.

1.1.1. Références géologiques

Comme détaillé dans le chapitre 1, et grâce à la littérature[1], la terre verte est reconnaissable par ses minéraux constitutifs qui sont majoritairement de la céladonite et de la glauconite. Nous avons contacté les galeries de minéralogie de Sorbonne Université (SU) et du Muséum National d'Histoire Naturel (MNHN) afin d'obtenir ces minéraux. Les différents minéraux obtenus sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Echantillons de céladonite et de glauconite fournies par les galeries minéralogiques de SU et du MNHN

Galeries Minéralogiques	Echantillons	Provenance	N° référence
SU	Céladonite avec quartz	Ouarzazate, Maroc	13407
SU	Glauconite	Belgique	12101
MNHN	Céladonite	île de Videy, Islande	-
MNHN	Céladonite	Brentonico, Monte Baldo, Italie	-
MNHN	Céladonite	Monte Baldo, Vicentini, Italie	38.120
MNHN	Glauconite	Saint-Laurent, Var, France	-
MNHN	Glauconite	Villers-sur-mer, Calvados, France	-
MNHN	Glauconite	Villers-sur-mer, Calvados, France	72.44

Le MNHN nous a donné une première série de minéraux sans référence puis, suite à une visite de leur galerie, nous avons pu admirer leur importante collection de céladonite et glauconite (Figure 2.1).

Figure 2.1 : Collection de céladonites et glauconites du MNHN

Les différents échantillons sont collectés au cours du XIX^{e} siècle, comme nous l'explique le responsable de la galerie : dans la référence, le premier nombre correspond à l'année d'ajout au catalogue. Nous sommes donc face à des échantillons historiques. Différents minéraux sont identifiés

comme céladonites de Monte Baldo et nous pouvons remarquer que leur couleur est assez variable (Figure 2.2); ainsi la terre verte peut prendre différentes nuances même en étant prélevée dans deux gisements proches.

Figure 2.2 : Trois échantillons de céladonite de Monte Baldo

Le responsable de la galerie nous a donné une quantité assez importante (~10 g) d'une céladonite et d'une glauconite avec leurs références afin de pouvoir réaliser différentes caractérisations.

1.1.2.Terres vertes du commerce

Différents pigments identifiés comme des terres vertes par les fournisseurs sont achetés, ils sont présentés dans le Tableau 2.2. Certains fournisseurs précisent l'origine du pigment dans son appellation. Des quantités variables de terres sont nécessaire : quelques grammes suffisent pour la caractérisation et une centaine de grammes est nécessaire afin de réaliser des mesures rhéologiques reproductibles.

Tableau 2.2 : Terres vertes commerciales analysées

Fournisseur	Nom pour le fournisseur	Reference	Appellation
Kremer Pigmente	Terre verte de Bohème	K40810	TV_Boh
Kremer Pigmente	Terre verte de Chypre	K17400	TV_Cyp
Kremer Pigmente	Terre bleue verte de Chypre	K17410	TBV_Cyp
Kremer Pigmente	Terre verte de Russie	K11110	TV_Rus
Kremer Pigmente	Terre verte de Vérone	K11000	TV_Ver
Laverdure	Terre verte de Brentonico	346378	TV_Bren
Laverdure	Terre verte de Nicosie	346379	TV_Nico
Sennelier	Terre verte	213	TV_Sen

Les pigments sont tous référencés sous le numéro pigment vert 23 dans le Color Index[2].
Si des fiches de sécurité des pigments sont proposées sur le site internet de Kremer Pigmente, par contre aucune information précise sur la composition n'est fournie.

Sur la fiche de la terre verte de Bohème[3], il est indiqué que le pigment est composé de terre naturelle avec une variation des éléments fer, aluminium, silicium, potassium, magnésium et calcium selon le lieu de prélèvement.

Sur les fiches des terres verte et bleu-verte de Chypre[4,5], il est indiqué que des silicates d'aluminium, de potassium, de magnésium, de calcium et de fer sont présents.

Pour les terres de Russie et de Vérone, les fiches[6,7] n'indiquent aucune information sur la composition de la terre. Néanmoins, sur le site internet de Kremer Pigmente[8], il est indiqué que depuis l'antiquité, les gisements dans les montagnes au nord de la Vérone sont célèbres. Grissom[1] indique toutefois que le gisement de Monte Baldo au nord de Vérone est miné depuis la seconde guerre mondiale, et sur le site de Kremer Pigmente, il est indiqué que les gisements ne sont plus accessibles depuis un tremblement de terre en 1922. Il est également notifié que les terres accessibles aujourd'hui sont comparables d'un point de vue historique aux terres de moyennes et mauvaises qualités d'autrefois.

Sur le site de Laverdure, le pigment nommé terre verte de Brentonico[9] est dans sa description identifié comme contenant des oxydes de magnésium et provenant d'Italie. Celui nommé terre verte de Nicosie[10] est décrit comme une terre naturelle provenant de Chypre.

Dans le catalogue de Sennelier[11], le pigment acheté comme de la terre verte est référencé comme étant une terre naturelle sans davantage de précision.

Des analyses physico-chimiques sont réalisées afin de s'assurer que les pigments actuels sont de même composition à ce qui est identifié par le passé comme terre verte ; c'est-à-dire s'ils contiennent de la céladonite ou de la glauconite. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le chapitre 3 sur la caractérisation des terres vertes.

1.1.3.Montmorillonite de synthèse

Afin de s'affranchir des problèmes de pureté des phyllosilicates commerciaux notamment leurs mélanges de phase, ou la présence de fer, des synthèses de montmorillonite sont effectuées.

La synthèse permet également de contrôler le taux de substitution de l'aluminium par du magnésium dans la couche octaédrique et donc de conserver une capacité d'échange cationique constante. Le cation interfoliaire est aussi contrôlé, c'est-à-dire que nous sommes en présence uniquement d'ion sodium Na^+, l'étude est donc réalisée avec une montmorillonite sodique homo-ionique.

La formule type de la composition d'une demi-maille de montmorillonite synthétisée est : $Na_x\ ^{IV}(Si_4)\ ^{VI}(Al_{2-x}Mg_x\square)\ O_{10}\ (OH, F)_2$ où x représente le taux de substitution et le symbole $\square$ une lacune octaédrique correspondant à l'occupation de 2/3 des sites.
La synthèse est réalisée par voie hydrothermale, en milieu fluoré, en autoclave à 220°C.

Les réactifs utilisés sont :

- La silice Aérosil 130 de la marque Evonik
- La boehmite pure à 74% produite par Pural-Sasol
- L'acétate de magnésium tétrahydraté produit par Sigma-Aldrich
- L'acétate de sodium produit par Sigma-Aldrich
- L'acide fluorhydrique à 5% en solution
- L'eau ultra pure

La première étape est la maturation : les réactifs solides sont dispersés dans un mélange eau - acide fluorhydrique, sous agitation avec un barreau aimanté et dans un bécher en polytétrafluoroéthylène (téflon) durant 4 heures. Le pH est d'environ 5,5 à la fin de cette étape.

Le mélange est ensuite transféré dans une chemise en téflon adaptée à un autoclave en acier. Le réacteur (autoclave) correctement fermé est placé dans un four à 220°C pendant 5 jours. Le pH du mélange réactionnel diminue jusqu'à 4 au cours de la synthèse. Après refroidissement de l'autoclave, le solide est récupéré par centrifugation et lavé 4 fois avec de l'eau distillée. Le lavage est suivi par un contrôle du pH, une valeur de 6,5 correspond à un nettoyage adéquat de la montmorillonite. Cette dernière est ensuite séchée dans une étuve à 40°C puis broyée avec un mortier en agate afin de la conserver en poudre.

1.2. Œufs

Pour réaliser la *tempera* au jaune d'œuf, des œufs de poule d'une même marque sont achetés dans le commerce le jour même de leur utilisation ou sont utilisés au maximum une semaine après. Ce sont des œufs de poules élevées en plein air et bio afin d'être le plus proche des œufs utilisés au Moyen-Âge même si nous sommes bien conscient que l'alimentation de la poule joue un rôle prépondérant dans la composition de l'œuf et que cette dernière est dans un environnement différent du Moyen-Âge.

Une poudre de jaune d'œuf déshydraté[12] du fournisseur Toque d'Azur est testée afin de voir si elle peut être utilisée pour réaliser des préparations de jaune d'œuf de manière reproductible. La consistance du jaune remis en solution est différente du jaune naturel et brut donc cette poudre n'est pas utilisée dans la majorité des expériences.

1.2.1. Extraction du jaune

Notre étude se consacre uniquement à la peinture *a* tempera à base de jaune d'œuf. Ainsi afin de récupérer uniquement le jaune, nous suivons une méthode décrite par A.P. Laurie[13] et enseignée aux conservateurs/restaurateurs.

La coquille d'œuf est cassée en deux, le blanc est retiré dans un bécher en passant le jaune d'une coquille à l'autre.

Une fois le jaune quasi seul dans une coquille. Il est récupéré dans la main recouverte d'un gant afin de retirer au maximum les traces de blanc. Puis la peau du jaune est percée en la pinçant entre l'index et le pouce. Le jaune est vidé dans un bécher et la peau est maintenue dans la main puis jetée. Une masse d'environ 13 g de jaune est récupérée par œuf.

2. Techniques de caractérisation et méthodes

2.1. Microscopies

2.1.1. Microscopie Optique (MO)

La microscopie optique est utilisée pour visualiser les minéraux des références et des terres vertes au grossissement × 20. Le microscope optique employé est l'Olympus BX51 (Rungis, France) équipé

d'un platine de numérisation motorisé (Marzhauser Wetzlar GmbH, Wetzlar, Allemagne), les photos sont acquises avec une caméra couleur SC30 contrôlée par le logiciel *StreamMotion* 1.9.

La microscopie permet d'avoir une première observation plus fine, néanmoins le grossissement est limité. L'avantage de cette observation est qu'elle ne nécessite aucun traitement des échantillons.

2.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) couplé à la spectroscopie à rayon-X à dispersion d'énergie (EDS)

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) est un équipement polyvalent et multifonctionnel. Il permet d'obtenir des images de la structure de surface et de la morphologie du matériau avec une résolution de quelques nm et une très grande profondeur de champ ; Lorsqu'il est couplé à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS en anglais pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), il donne également une information chimique quantitative (résolution latérale de l'EDS, autour de 1 µm).

Les images MEB et les données EDS sont acquises avec les équipements ci-dessous et dans les conditions opératoires suivantes :

- MEB FEI NNS450 : HV = 20 kV, diaph. 30 μm, spot 4,5, WD = 6,5 mm et G = variable.
- Système Bruker AXS composé d'un détecteur EDS SDD 5030 127 eV et de la suite logiciel Esprit v2.1 pour l'acquisition et le traitement des données :
- Paramètres EDS : constante temps = 90 Kcps max, acquisition = 2000 Kcps. Traitement quantitatif : ZAF sans témoin, carbone non pris en compte dans la quantification.

Les analyses sont effectuées sur plusieurs zones de mesure de différentes particules à la surface de chaque échantillon déposé sur un scotch de carbone.

Les limites du MEB sont qu'il ne permet qu'une analyse surfacique, l'observation est influencée par l'échantillonnage qui peut être assez sensible dans le cas de poudre poly-disperses.

2.1.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) permet d'obtenir une image avec un très fort grossissement des échantillons qui doivent être très minces et dont la composition peut être analysée.

Dans le MET, un faisceau d'électrons de haute énergie traverse l'échantillon mince et grâce à un jeu de lentilles adaptées, permet l'affichage d'une image agrandie jusqu'à la résolution atomique. Un fonctionnement en mode balayage de sonde, associé à la mesure de la perte d'énergie des électrons, donne la composition élémentaire de l'échantillon point par point.

Les images TEM présentées dans ce manuscrit, sont obtenues grâce à un microscope JEOL 2010, 200kV LaB6 couplé à une camera Oriu. Les échantillons sous forme de poudre, sont mis en suspension dans l'éthanol et déposés sur des grilles de cuivre couvertes d'une couche fine de carbone de 2 à 3 nm d'épaisseur.

L'imagerie TEM permet d'obtenir des images à une échelle très résolue mais les matériaux observés sont limités par leur épaisseur afin que le faisceau d'électrons assure sa transmission à travers l'échantillon. De plus, comme pour le MEB, l'observation est conditionnée par l'échantillonnage.

2.2. Adsorption / désorption de l'azote et surface spécifique (BET)

L'adsorption[14] est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules, les adsorbats sur la surface d'un solide : adsorbant ou substrat. Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption, un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des interactions faibles de type Van der Waals et la chimisorption, un processus irréversible qui implique la formation d'une liaison chimique covalente.

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77 K) à la surface du solide, préalablement dégazé afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO_2. L'allure des isothermes d'adsorption dépend de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre les deux. D'après les recommandations IUPAC[15], il existe six types d'isothermes qui caractérise la porosité.

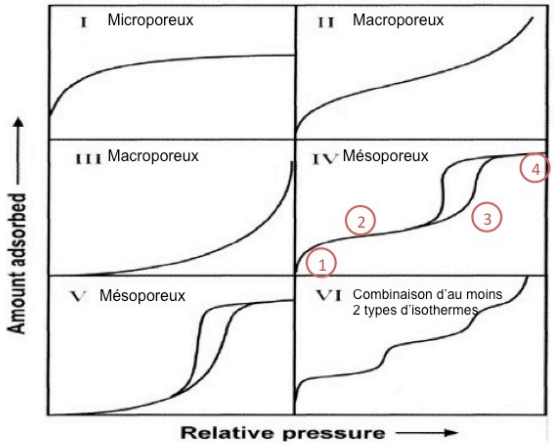


Figure 2.3 : Modèle d'isothermes d'adsorption d'après les recommandations IUPAC[15].

Ces isothermes sont caractérisées :
(zone 1) aux pressions relatives faibles par la fixation de l'adsorbat sur les sites les plus actifs, puis (zone 2) par la formation de la monocouche de Langmuir. Aux pressions relatives plus élevées, l'adsorption devient de type multimoléculaire. Le volume adsorbé augmente progressivement jusqu'à atteindre un saut de condensation capillaire (zone 3), correspondant à la condensation du gaz sous forme liquide dans les pores. Enfin, lorsque tout l'espace est occupé, un palier de saturation apparaît (zone 4). La désorption d'azote se fait à des pressions relatives plus faibles que l'adsorption, ce phénomène est traduit par une hystérésis.

Les isothermes sont réalisés sur l'appareil Micromeritics ASAP 2020, avec environ 200 g d'échantillon, après un dégazage pendant 24 h avec une rampe de température de 5°C/min, un isotherme est réalisé avec le diazote à 77 K.

2.2.1. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption du diazote donne accès à certains paramètres, dont la surface spécifique. Elle est définie comme la surface totale par unité de masse accessible aux molécules adsorbées. Elle est représentative de la capacité moléculaire, c'est-à-dire du nombre de molécules d'adsorbat nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche La valeur de la surface spécifique se déduit facilement, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote (σ = 0,162 nm^2 à 77 K) et le volume de la monocouche :

$$S_{\mathrm{BET}} = \frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{mol}}} \mathcal{N}_{\mathrm{A}} \sigma \quad (1)$$

avec V_{m} : volume de la monocouche, V_{mol} : volume molaire du gaz, $\mathcal{N}_{\mathrm{A}}$: nombre d'Avogadro, σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat

L'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) donne le volume de la monocouche :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2)$$

avec V, le volume adsorbé à la pression P ; P_0, la pression de la vapeur saturante de l'adsorbat ; C, une constante.

L'équation BET est valable pour des pressions relatives inférieures à la condensation capillaire ($0{,}05 < P/P_0 \leq 0{,}3$).

Les isothermes de Langmuir sont corrigées par la méthode BET qui tient compte de l'adsorption multicouche. Néanmoins quelques limites à considérer demeurent : le modèle suppose que la surface du solide est homogène ce qui signifie que les sites d'adsorption sont équivalents et les molécules adsorbées en monocouche n'interagissent pas ensemble. Cette technique non destructive reste toujours la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique.

2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X sur les agencements périodiques des plans cristallographiques de l'échantillon. L'intensité des rayons diffractés est collectée en fonction de l'angle de déviation (*2θ*) du faisceau.

Grâce à la relation de Bragg (équation 3), l'angle mesuré est associé à la distance réticulaire entre deux plans (*hkl*).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

Avec :

d_{hkl}: la distance réticulaire entre deux plans réticulaires (*hkl*)

θ : le demi-angle de déviation du faisceau

n : l'ordre de diffraction, généralement égale à 1 comme pour nos mesures

λ : la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident.

Ici le faisceau incident est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre, soit λ = 1,5404 Å.

La diffraction de rayons X permet d'identifier les phases cristallines, à partir de la position des pics obtenus par rapport aux références rapportées par la bibliographie et la base de données EVA PDF4+RDB(2018)[16]. Les phases amorphes, quant à elles, sont caractérisées par une bande large de diffusion.

Dans le cas des phyllosilicates, la valeur de la distance inter-réticulaire d_{001} permet de déterminer l'espacement interfoliaire, et de suivre ainsi l'intercalation d'espèces organiques ou minérales entre les feuillets ainsi que l'hydratation de l'espacement interfoliaire. La valeur de la distance d_{060}, renseigne sur l'occupation de la couche octaédrique, sa valeur détermine le caractère di-octaédrique, 2/3 des cavités octaédriques sont occupées par un élément trivalent ou tri-octaédrique, 3/3 des cavités octaédriques sont occupées par un élément divalent.

Les analyses sont effectuées avec un diffractomètre Bruker d8 Advanced équipé d'un détecteur linéaire Lynxeye XE. Les paramètres d'acquisition sont une tension d'accélération de 30 KV pour une intensité de 30 mA. Le balayage angulaire est réalisé en angle 2θ de 5 à 70°, par pas de 0,20° avec un temps de pas de 0,75 s. La durée d'une mesure est d'environ 30 minutes. La poudre est déposée et pressée avec une lame de verre afin d'avoir une surface plane sur un disque porte échantillon en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). L'avantage de la DRX est d'être une analyse non destructive et réalisable à température ambiante, elle peut être aussi adaptée afin d'être transportable.

2.4. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (en anglais : *ThermoGravimetric Analysis,* TGA) est une technique d'analyse qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique. Cette mesure peut être couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) qui consiste à mesurer le flux de chaleur lors du cycle thermique. La mesure de la masse est assurée par une balance de haute précision (précision de mesure à 10^{-4} mg), tandis que le cycle thermique est assuré par un four asservi à l'aide d'un thermocouple Platinum/Platinum-Rhodium de type R (gamme de température de l'ambiant à 1500°C).

La technique couplée TG-ATD renseigne sur tous les phénomènes qui induisent une perte ou un gain de masse (déshydratation, combustion, oxydation) ainsi que sur la nature de ces évènements qu'il s'agisse d'une perte ou d'un gain de chaleur. Par convention dans le cadre de la thèse, les pics vers le haut seront considérés exothermiques et ceux vers le bas, endothermiques.

Trois courbes sont alors habituellement interprétées, la variation de la masse (en mg ou en %), la dérivée de la masse (en mg/°C ou en %/°C), ainsi que le flux thermique (en mW) en fonction de la température en °C. Dans notre étude, cela permet en particulier de visualiser et de quantifier les groupements silanols de bord.

L'appareil TG-ATD utilisé est un SDT Q600 de TA Instruments. Les mesures sont effectuées entre 25 et 1000°C sous un air sec, avec un flux de 100 ml/min et avec une montée linéaire de température de 5°C/min. Un palier de 10 minutes à la température maximale est effectué avant d'entamer la redescente libre avec l'inertie du four.

L'échantillon est introduit dans un creuset en alumine sous forme d'une poudre fine et homogène. Le four contient une microbalance supportant deux bras porte-échantillons, l'un contenant le creuset avec l'échantillon, l'autre, un creuset vide de masse similaire. L'avantage d'avoir deux bras de pesée est de faire une correction instantanée de la valeur du flux thermique et de la perte de masse mesurée en soustrayant la contribution du bras de la balance et celle du creuset. Il n'est donc pas nécessaire de faire un cycle préliminaire pour faire un blanc et le soustraire ensuite, cela assure un gain de temps conséquent à la mesure.

Cette mesure présente deux principaux inconvénients : elle est destructive, la masse d'échantillon subi la rampe de température, et elle est peu précise aux très faibles pertes de masses, de l'ordre de 1 à 3 %.

2.5. Spectroscopies

2.5.1. Spectro-photocolorimétrie

Le spectre UV-visible et la couleur sont mesurés à l'aide d'un appareil portable.
Il est constitué d'une source de lumière blanche polychromatique, une lampe halogène HL-2000 de la marque Ocean Optics, et d'un détecteur Ocean Optics USB 4000 dont la gamme d'analyse est de 350 à 1050 nm. Les faisceaux lumineux incidents et réfléchis sont transmis à l'aide de fibres optiques Ocean Optics QP400-1-UV-VIS. L'analyseur est connecté à un ordinateur, le logiciel OceanView 1.5.0 en mode mesure de la couleur est utilisé afin de piloter la mesure.

Les mesures sont réalisées en réflexion avec un angle d'incidence de 30° entre la lumière incidente et le détecteur. Le temps d'exposition est de 5 ms et 300 scans du spectre de la lumière réfléchie sont moyennés. Un observateur à 2° et l'illuminant D65_1 sont choisis pour obtenir les coordonnés colorimétriques dans l'espace CIE 1976 *L*a*b**. Afin de s'affranchir de l'hétérogénéité de la surface des échantillons, ils sont pressés avec une lame en verre et trois points de la surface sont analysés et moyennés. Cette technique est transportable et permet de caractériser les bandes électroniques et de quantifier la couleur, ce qui permet d'être plus sensible aux nuances.

2.5.2. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) (FT-IR pour Fourier-Transformed-Infra-Red) est une technique d'analyse basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Les liaisons chimiques possèdent des fréquences spécifiques qui correspondent à des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires) pour lesquelles elles tournent ou vibrent. La quantité d'énergie absorbée à une longueur d'onde de vibration rend compte de la nature des éléments chimiques, de leur agencement intramoléculaire, et de leur interaction intermoléculaire.

Si l'énergie du faisceau incident, c'est-à-dire sa longueur d'onde, est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière adsorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise, est observée. Le domaine infra-rouge s'étend de 4000 à 400 cm^{-1}, ce qui correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, la théorie des groupes permet de déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge.

Moyen Infrarouge

Les mesures FT-IR sont réalisées en mode ATR (Attenuated Total Reflectance), cela signifie que la mesure est réalisée en réflexion, sur un domaine restreint de 4000 à 650 cm^{-1}, à l'aide du spectrophotomètre Cary 630 de la marque Agilent. Chaque mesure correspond à l'accumulation de 64 spectres avec une résolution de 4 cm^{-1}.
L'avantage de la méthode ATR est de pouvoir travailler en solide ou en liquide selon la nature de l'échantillon et cette méthode est non destructive, réalisée dans les conditions normales de température et de pression.

Proche Infrarouge

L'analyse en proche infrarouge (SWIR : Short-Wave Infra-Red en anglais) est réalisée grâce à une caméra hyperspectrale de Specim (Oulu, Finlande) de 1000 à 2500 nm avec 280 canaux de longueurs d'onde et un échantillonnage de spectres de 12 nm. Les pigments sont pressés en forme de pastille afin d'être analysés. L'avantage de cette mesure est qu'elle peut-être réalisée sur de grande surface et combine l'imagerie, dont nous ne nous servons pas ici.

2.5.3.Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion et non d'absorption contrairement à l'infra-rouge. Les photons Raman sont émis, lors de l'illumination d'un échantillon, par une source laser (UV-visible-IR) grâce au phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement donné en fréquence (ν_0- ν_i) correspondent à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée. Un spectromètre Renishaw équipé avec un objectif × 50 est utilisé, avec un laser d'excitation vert (532 nm) ou rouge (785 nm) correspondant à un réseau de 1800 l mm^{-1} ou 1200 l mm^{-1}, respectivement.
L'instrument utilisé pour les mesures est un spectromètre Raman de type Renishaw Invia couplé à un microscope Leica DMLM.

L'excitation monochromatique est obtenue avec un laser verts à 532 nm (Nd:YAG) ou une diode laser dans le proche infrarouge à 785 nm selon le type d'échantillon.
La raie du silicium à 521 cm^{-1} est utilisée pour la calibration spectrale.

La plupart de nos acquisitions sont faites avec le laser rouge pour limiter la fluorescence des échantillons, en mode étendu et avec un objectif × 50. La puissance du laser, la gamme spectrale, la durée de l'exposition et le nombre d'accumulations, sont adaptés en fonction de l'échantillon pour obtenir le meilleur rapport signal/bruit.

L'intérêt de l'analyse Raman est également que c'est une analyse non-destructive et qui peut-être portable.

2.5.4.Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'étude nucléaire basée sur l'émission et l'absorption d'un rayonnement gamma par des noyaux sans effet de recul[17]. Elle est découverte par Rudolf Mössbauer en 1958.

2.5.4.1. L'effet Mössbauer

Les photons γ sont produits par une source radioactive contenant des noyaux métastables qui passent d'un état excités (E_2) à l'état fondamental (E_1). Ces photons peuvent être absorbés par des noyaux du même isotope se trouvant à l'état fondamental. L'observation de ce phénomène peut être délicat selon l'effet de recul et la faible largeur des raies d'émission et d'absorption.

Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire lié à l'émission puis à l'absorption de photons γ sans effet du recul du noyau. Cette absence de recul ne s'observe que lorsque l'atome sondé appartient à une matrice rigide : par conséquent, cette technique

ne s'applique qu'au solide. Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques. Les sources d'excitation doivent être adaptées à l'isotope du composé étudié (^{57}Co pour ^{57}Fe).

L'effet de recul

Les énergies des photons γ sont très élevées (10 à 150 keV) et induisent un phénomène de recul des noyaux. Au cours d'une transition nucléaire entre un état excité d'énergie E_2 et l'état fondamental d'énergie E_1, un photon γ est émis avec l'énergie : $E= E_0-E_r$, avec $E_0= E_2-E_1$, l'énergie de la transition et E_r l'énergie de recul du noyau.

La loi de conservation de la quantité de mouvement est utilisée pour évaluer E_r : $0 = -Mv + \frac{E}{c}$ avec M la masse du noyau, v la vitesse du recul, E l'énergie du photon et c la célérité de la lumière dans le vide. La vitesse de recul s'écrit alors : $v = \frac{E}{Mc}$ et permet de calculer l'énergie cinétique de recul : $E_r = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{E^2}{2Mc^2}$ comme l'énergie de la transition est très supérieure à l'énergie de recul, l'énergie du photon équivaut à celle de la transition ainsi l'énergie de recul vaut $E_r = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$

Les largeurs spectrales

Les largeurs des raies observées dans le domaine nucléaire sont toujours inférieures à l'énergie de recul (10^{-3} à 10^{-1} eV) et de l'ordre de 10^{-5}à 10^{-17} eV. Au cours de ses expériences, R.L. Mössbauer observa un phénomène d'absorption résonante pour l'énergie E_0^2. Ce phénomène s'explique étant donné que dans un solide, chaque noyau émetteur ou absorbeur est lié à ses voisins. Ses mouvements ne sont doncpas indépendants de ces derniers et l'énergie de recul provoque alors une vibration sur l'ensemble du réseau qui conduit à l'excitation des phonons. La quantification des phonons implique qu'une probabilité est non nulle qu'un noyau ne subisse pas de recul et qu'un photon γ soit émis ou absorbé à l'énergie E_0. Cette probabilité est le facteur Lamb-Mössbauer (f) et s'exprime pour un cas simple : $f = \exp(-k^2\langle X^2\rangle)$

k est le vecteur d'onde du phonon et $\langle X^2\rangle$ le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Le facteur Lamb-Mössbauer augmente lorsque la température diminue puisque le déplacement quadratique moyen décroit avec la température.

2.5.4.2. Le dispositif expérimental

Appareillage

Pour réaliser une expérience de spectroscopie Mössbauer en transmission, une source de rayonnement, un dispositif de modulation de l'énergie, un absorbeur, un dispositif de comptage et un système de stockage de données sont nécessaires. Des raies d'émission très fines avec un rapport largeur/énergie de transition de l'ordre de 10^{-13} caractérisent les sources, cela constitue la grande sélectivité et l'intérêt de la spectroscopie Mössbauer.

L'effet Doppler permet de réaliser le balayage en énergie, en rapprochant ou en éloignant la source de l'échantillon absorbeur grâce à un système électromécanique. L'énergie de rayonnement reçue par l'échantillon est : $E_{reçue} = E_{transition}(1 + \frac{v}{c})$ avec v la vitesse du déplacement relatif source—absorbeur et c la célérité de la lumière dans le vide. Ainsi l'énergie reçue est directement reliée à la vitesse de la source. Cela justifie le fait que les spectres Mössbauer sont tracés en fonction de la vitesse et non de l'énergie. Un déplacement de quelques millimètres par seconde est suffisant dans la pratique, étant donné l'extrême finesse des raies d'émission, et des phénomènes observés. Cela correspond à une variation de l'énergie de l'ordre de 10^{-11} eV.

Le détecteur transforme les photons γ en impulsions électriques qui sont par la suite amplifiées. Un analyseur multicanaux est synchronisé avec les mouvements de la source et compte alors les photons et les classe selon leur énergie. Le profil de vitesse utilisé est triangulaire et la fréquence des oscillations de l'ordre de 5 à 10 Hz. Le spectre est enregistré au cours d'un aller—retour de la source, soit deux fois. Lors du signal, il est alors « plié », cela permet d'améliorer le rapport signal/bruit.

Les paramètres hyperfins

Le spectre Mössbauer obtenu est généralement le résultat de deux paramètres : le déplacement isomérique δ, l'éclatement quadrupolaire ΔE_Q

- Le déplacement isomérique δ

Il mesure le décalage d'énergie de la transition entre la source et l'absorbeur et dépend de l'environnement du noyau sonde : $\delta = \frac{1}{6\varepsilon_0} Ze^2 \Delta\langle R^2\rangle(\rho_a(0) - \rho_s(0))$

ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, Z le numéro atomique du noyau, *e* la charge élémentaire, $\Delta\langle R^2\rangle$ la variation du rayon quadratique moyen du noyau entre l'état fondamental et l'état excité, $\rho_a(0)$ et $\rho_s(0)$ sont les densités électroniques du noyau respectivement absorbeur et source.

Le déplacement isomérique est fortement lié à la structure électronique de la couche de valence, soit aux états d'oxydation, de spin et aux liaisons chimiques.

- L'éclatement quadrupolaire ΔE_Q

L'effet quadrupolaire provient de la présence d'un moment quadrupolaire non nul pour les noyaux de spin nucléaire I > 1/2, la distribution des charges est dans ce cas non sphérique. Ce paramètre renseigne sur l'environnement du noyau, son état d'oxydation et ses liaisons avec les atomes voisins. L'interaction de ce moment quadrupolaire avec un gradient de champ électrique créé par les charges environnantes s'écrit pour une transition1/2 →3/2 : $\Delta E_Q = \frac{1}{2} Q e V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$

Avec *Q* le moment quadrupolaire nucléaire de l'état excité (I=3/2), *e* la charge élémentaire, V_{zz} le gradient de champ électrique et η le paramètre d'asymétrie. Cette interaction a pour effet de partiellement lever la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire $|I, m_I\rangle$. Les règles de sélection de transition nucléaire ne permettent que deux transitions d'énergie différentes avec dédoublement de la raie observée dans le spectre.

2.6. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire[18] (RMN) découverte en 1945 par Bloch et Purcell est largement étudiée dans divers domaines d'une part parce qu'elle est non-destructive et d'autre part car elle est capable de sonder de nombreux composés à l'état solide ou liquide.

D'un point de vue historique, l'utilisation de la RMN s'est développée sur deux aspects : la spectroscopie et la relaxation qui a permis de réaliser de l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN). La RMN sonde les noyaux d'isotopes ayant un spin non nul.

La spectroscopie est réalisée dans des gammes de fréquences plutôt élevées (100 MHz – 1 GHz, fréquence pour le ^{1}H) afin d'avoir une bonne résolution. La transformée de Fourier du signal de précession permet d'accéder à l'environnement du noyau étudié et par conséquent à l'organisation

locale ; ceci correspond à la résolution de structure et explique son grand intérêt pour les chimistes et biochimistes.

La relaxométrie s'intéresse à la mesure de la relaxation de l'aimantation nucléaire qui permet de sonder la dynamique de la matière à l'origine de cette relaxation par le bruit magnétique qu'elle génère. Par exemple, les dynamiques de rotation ou de translation et diffusion des liquides y contribuent. C'est donc un outil puissant pour la physicochimie car elle permet d'explorer la dynamique de la matière sur de grandes échelles temporelles et spatiales.

C'est donc une technique de choix pour comprendre la dynamique au cœur de la peinture dans ses différents états : liquide et solide.

2.6.1.Principe

2.6.1.1. Le champ magnétique en RMN

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) dépend de l'existence d'une propriété quantique du noyau, le nombre de spin. Chaque noyau possède un spin auquel est associé un nombre quantique *I* appelé nombre de spin. La valeur de spin nucléaire dépend du nombre de masse *A* et de la charge *Z* du noyau considéré puisqu'elle est imposée par le nombre relatif de protons et de neutrons qui sont tous deux dotés d'un spin *I* = 1/2. Le spin nucléaire *I* est associé à un moment magnétique μ_I qui lui est colinéaire :

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} I \quad (4)$$

avec γ le rapport gyromagnétique caractéristique de l'élément considéré et *h*, la constante de Planck ($6{,}62 \times 10^{-34}$ J s^{-1}).

Dans une expérience de RMN, l'application d'un champ magnétique B_0 – effet Zeeman — (Figure 2.4) permet d'orienter les spins parallèlement ou antiparallèlement ce qui assure la levée de dégénérescence des 2*I*+1 niveaux d'énergie qui sont peuplés suivant la loi de Boltzmann et dont les valeurs sont :

$$E_I = \gamma_I B_0 m_I \quad (5)$$

Avec γ_I, le moment gyromagnétique du noyau et m_I le moment magnétique de spin, ces valeurs sont par incrément de 1 de $-I$ à $+I$.

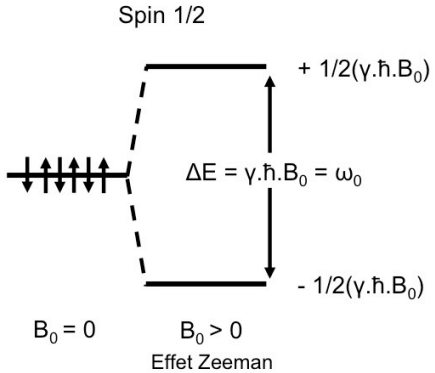


Figure 2.4 : levée de dégénérescence — effet Zeeman — pour un spin ½ comme celui du ^{1}H

2.6.1.2. Phénomène stimulé : l'impulsion RF

Lorsque l'échantillon solide est placé dans un champ magnétique B_0, tous les noyaux de spin I non nuls sont soumis à diverses interactions d'intensité variable (interaction Zeeman, interaction de déplacement chimique, interaction dipolaire, interaction de couplage scalaire, éventuellement interaction quadripolaire si $I > 1/2$) et s'oriente par rapport au champ magnétique.

Le spin peut s'orienter soit parallèlement : état le plus stable, correspondant au nombre quantique de spin, $m_I = +1/2$; soit antiparallèlement au champ magnétique : état le moins stable, $m_I = -1/2$. Ce phénomène de levée de dégénérescence est appelé effet Zeeman nucléaire, il est à la base de la spectroscopie RMN et la différence d'énergie entre les deux populations est donnée par :

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (6)$$

L'application d'une radiation électromagnétique de fréquence ν_0 correspond à la différence d'énergie :

$$\Delta E = h\nu_0 \quad (7)$$

$\nu_0 = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$ est la fréquence de Larmor et peut entraîner une transition entre les deux niveaux d'énergie, elle dépend à la fois du champ magnétique appliqué et du rapport gyromagnétique de l'élément considéré. Lors des mesures, une impulsion de radiofréquence est envoyée à la fréquence de Larmor, puis la réponse de l'échantillon est enregistrée (émission électromagnétique en fonction du temps) : cela correspond au signal de précession libre nommé usuellement FID pour *free induction decay*.

Si on impose un champ magnétique radiofréquence B_1, perpendiculaire à B_0, l'aimantation macroscopique M des spins nucléaires est écartée de l'axe z. L'aimantation est animée d'un mouvement de précession autour de l'axe z selon la fréquence de Larmor (ν_0). La composante de l'aimantation est mesurée dans le plan (x,y) ; le signal est maximum lorsque l'aimantation est basculée grâce à un angle $\pi/2$ par rapport à l'axe z.

2.6.2.Spectroscopie RMN

La transformée de Fourier de la FID donne le spectre en fréquence, indiquant les fréquences de résonance des divers noyaux présents dans l'échantillon. Comme le nuage électronique fait écran au champ B_0, la fréquence n'est plus ν_0, caractéristique du noyau nu mais la différence de fréquence est due à l'environnement chimique de chaque noyau, et se traduit par l'observation du déplacement chimique, noté δ.

Pour obtenir des spectres résolus d'échantillons solides, on utilise la technique MAS (*Magic Angle Spinning*), elle repose sur la rotation rapide de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle dit *magique* de $\theta = 54{,}74°$ par rapport à l'axe du champ statique B_0.

Contrairement au liquide où les molécules sont en mouvement constant, dans le solide, les interactions dipolaires ne sont pas naturellement moyennées par le mouvement brownien. Le signal observé sur un solide en poudre statique montre des pics très larges, dus aux interactions anisotropes dans les particules orientées de façon aléatoire.

Ainsi la technique MAS, en faisant tourner l'échantillon sur lui-même à très haute vitesse jusqu'à 100 kHz, et en l'inclinant de cet angle *magique*, moyenne une partie de ces interactions et donne le spectre RMN du noyau étudié comme pour un échantillon liquide. La valeur *magique* de l'angle de θ

annule la fonction $3\cos^2\theta - 1$ dont dépendent notamment les interactions dipôle-dipôle. Cette technique permet ainsi de sonder finement la structure de la matière. Elle reste néanmoins sensible aux atomes paramagnétiques.

2.6.2.1. RMN du ^{29}Si

Les spectres RMN du ^{29}Si sont acquis avec un spectromètre Bruker Avance III 500 (11,7 T) à une fréquence de 99,4 MHz équipé d'une sonde H-X MAS de 4 mm. Les échantillons sont introduits dans un rotor en zircone de 4 mm et fermé avec un bouchon en Kel-F.

Les spectres du 29Si sont acquis avec une séquence HPdec aves les paramètres suivants : une vitesse de rotation à l'angle magique de 14 kHz, un délai de recyclage de 10 s, 5120 scans. Les FID sont traitées avec une apodisation exponentielle de largeur spectrale $L_b = 50$ Hz.

Les déplacements chimiques sont étalonnés en utilisant le signal du Cube V (-79.72 ppm) comme étalon externe.

2.6.2.2. RMN du ^{1}H : titrage H/D

Le titrage de l'échange proton/deutérium[19] (H/D) est réalisée dans un réacteur[20] en forme de U. Le flux de gaz est régulé avec un contrôleur de masse de flux Brooks 5850E. 100 mg d'échantillon sont activés sous un flux de N_2 sec à un débit de 40 ml min^{-1}, à 723 K pendant une heure afin de désorber l'eau présente sur la surface externe et interne des phyllosilicates. La température du catalyseur est ensuite baissée jusqu'à 473 K pour échanger les protons par des deutériums (Figure 2.5, (1)) pendant 30 min en faisant circuler un débit de N_2 sec à 40 ml min^{-1}, dans le réacteur de D_2O. L'excès de D_2O est retiré par un flux de N_2 sec pendant 30 min. Le titrage des sites acides O-D est réalisée par l'échange des deutériums présents sur les phyllosilicates par de l'eau distillée (Figure 2.5, (2)) et H_xOD_y est piégé par l'anhydre trifluoroacétique en excès (Figure 2.5, (3)). Comme ce dernier ne contient pas d'hydrogène, cela facilite l'analyse RMN ^{1}H.

$$\text{Phyllosilicate—OH} \xrightarrow[\text{excès}]{D_2O} \text{Phyllosilicate—OD} + H_2O + HDO + D_2O + H_{x'}OD_{y'}\ (x'<<y') \quad (1)$$

$$\text{Phyllosilicate—OD} \xrightarrow[\text{excès}]{H_2O} \text{Phyllosilicate—OD} + H_2O + HDO + D_2O + H_xOD_y\ (x>>y) \quad (2)$$

$$H_xOD_y \xrightarrow[\text{excès}]{(CF_3CO)_2O} x\,CF_3COOH + y\,CF_3COOD \quad (3)$$

Figure 2.5 : Réactions de la titration H/D des phyllosilicates.

Les spectres ^{1}H et ^{2}H de la solution acide sont obtenus grâce à un spectromètre Bruker à 400 MHz, seuls deux pics fins sont présents celui de l'acide trifluoroacétique ($\delta = 11,6$ ppm) et la référence qui est du chloroforme ($\delta = 7,26$ ppm).

Néanmoins, l'anhydre trifluoroacétique est très réactif vis-à-vis de l'eau et nécessite une protection extrême contre l'humidité. Généralement, il contient environ 0,11 mmol d'acide trifluoroacétique par gramme d'anhydre. C'est pourquoi, il est préférable d'appliquer la méthode de l'anhydride au titrage de H_2O partiellement échangé obtenu à l'étape (2), plutôt qu'au D_2O partiellement échangé à l'étape

(1). L'intégration des pics ^1H et ^2H des composés $CF_3COOH(D)$ et $CH(D)Cl_3$ donne une quantification précise de la teneur de H/D dans l'échantillon. La densité des sites acides est calculée à partir du ratio H/D et de la masse de H_xOD_y mesurée.
Cette technique permet un comptage précis des sites acides de nos échantillons, néanmoins cette technique altère les échantillons.

2.6.3.Relaxométrie RMN

La relaxométrie RMN du proton est réalisée dans cette étude afin de caractériser la dynamique des molécules d'eau et des composants du jaune d'œuf au sein de la peinture. Dans le chapitre 4, la dynamique de l'eau est suivie dans les suspensions aqueuses dans une première partie, puis la dynamique au sein du jaune d'œuf, dans une deuxième partie afin d'aborder dans une troisième partie, la dynamique au sein de la peinture *a tempera*. Dans le chapitre 5, la dynamique des protons est à nouveau étudiée pour suivre l'influence du broyage de la terre verte sur la formulation des dispersions aqueuses et peintures *a tempera*.

Cette partie se propose d'introduire les notions essentielles afin d'utiliser la relaxométrie dans nos systèmes avec profit.

2.6.3.1. Relaxation des spins

L'application d'un champ radiofréquence permet de perturber les spins hors de leur état d'équilibre afin d'observer leur retour à l'état d'équilibre par relaxation de l'aimantation nucléaire[21–23]. Ce retour à l'équilibre est caractérisé par deux temps : T_1, le temps de relaxation longitudinale et T_2, le temps de relaxation transversale. L'inverse de ces temps est appelée la vitesse de relaxation, et est respectivement notée R_1 et R_2.

2.6.3.2. Temps de relaxation longitudinale, T_1

Le temps de relaxation longitudinale[24], T_1, rend compte du retour des populations des niveaux d'énergie à leur état d'équilibre ce qui se traduit macroscopiquement par le retour de l'aimantation globale selon l'axe du champ magnétique B_0 (par convention, l'axe z). La dépendance temporelle s'écrit selon l'équation de Bloch[25] :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \quad (8)$$

Il est généralement mesuré grâce à des séquences d'inversion-récupération (*inversion-recovery*) ou saturation-récupération (*saturation-recovery*) décrites ultérieurement (2.6.4.2, page 43). Pour les liquides, les temps de relaxation longitudinale T_1 des protons sont au maximum de quelques secondes.

2.6.3.3. Temps de relaxation transversale, T_2

Le temps de relaxation transversale[24], T_2, correspond macroscopiquement à la disparition de l'aimantation dans le plan transverse (perpendiculaire à l'axe du champ magnétique B_0). Il s'agit du temps caractéristique de perte de cohérence de l'aimantation transversale. La dépendance temporelle s'écrit selon l'équation de Bloch[25] :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{1}{T_2}M_{x,y} \quad (9)$$

T_2 est mesuré grâce à une séquence basée sur une succession d'échos de Hahn appelée CPMG[26,27] (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) décrite section 2.6.4.3, page 44. Le T_2 est toujours inférieur ou égal à T_1.

Dans les liquides, le T_2 est proche du T_1 soit au maximum de quelques secondes. Dans les solides, le T_2 peut être très court, voire plus court que la milliseconde.

Comme nos matériaux contiennent des ions fer qui sont paramagnétiques, les temps de relaxation sont très courts rendant leur mesure parfois difficile. Par ailleurs, le T_1 sera mesuré à un grand nombre de fréquences de Larmor pour accéder la dispersion de relaxation.

2.6.3.4. Interprétation moléculaire des paramètres de relaxation

Du fait de l'agitation thermique, les mouvements moléculaires sont aléatoires et conduisent à des fluctuations des interactions entre spins nucléaires[21], que l'on désigne comme le bruit magnétique. Comme tout processus stochastique, il peut être caractérisé à l'équilibre par une fonction d'autocorrélation G qui compare deux instants différents (t_1 et t_2) la valeur du champ magnétique, ici dû aux autres spins proches du noyau sonde ce que le spin étudié ressent. À l'équilibre, cette valeur ne dépend que de l'intervalle entre ces deux instants et peut être moyennée sur l'ensemble de l'échantillon et dans le temps. Ainsi :

$$G(\tau) = < B(t_2)B(t_1) > = < B(t+\tau)B(t) > \quad (10)$$

Une première approche est de considérer $G(\tau)$ comme une simple décroissance exponentielle faisant apparaître un temps de corrélation caractéristique du mouvement τ_c :

$$G(\tau) = G(0)\exp(-|\tau|/\tau_c) \quad (11)$$

Dans l'expression précédente $G(0)$ représente la variance du processus stochastique. Dans le cas général, la fonction d'autocorrélation est inconnue et complexe. En revanche pour les réorientations moléculaires dans un liquide, on peut montrer qu'elle est bien exponentielle et τ_c est alors le temps nécessaire pour une molécule de se réorienter d'un radian[21].

Afin de quantifier l'efficacité de ces fluctuations sur la relaxation de l'aimantation à une fréquence de Larmor donnée, il est pertinent de recourir à la transformée de Fourier de cette fonction appelée la densité spectrale qui est précisément définie comme le double de la partie positive de la fonction du temps de corrélation (pas de temps négatif dans la fonction de corrélation) :

$$J(\omega) = 2\int_0^\infty G(\tau)e^{-i\omega\tau}\,d\tau \quad (12)$$

D'après le théorème de Wiener-Khinchin sur la théorie des processus stochastiques, la densité spectrale a une interprétation physique simple : elle rend compte de la distribution des fluctuations des processus stochastiques aux différentes fréquences et donc de l'amplitude disponible du bruit magnétique source de relaxation à ces fréquences. La densité spectrale associée à la décroissance exponentielle de la fonction de temps de corrélation est une Lorentzienne :

$$J(\omega) = G(0)\frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \quad (13)$$

Pour le ^{1}H, soit le noyau d'intérêt dans ce manuscrit, la dépendance en fréquence peut s'observer sur une gamme très large, c'est-à-dire de quelques kHz, soit quelques fois le champ terrestre) à plusieurs centaines de MHz. La relaxométrie RMN, soit l'étude de la relaxation du spin, présentée ci-dessus, est

essentielle pour comprendre les mouvements moléculaires car elle sonde directement la dynamique au sein des formules de peinture.

Interaction dipolaire

Dans le cas de cette étude, la relaxation du ^{1}H est étudiée, son spin est $I = 1/2$ et son mode de relaxation est l'interaction dipolaire, que ce soit avec d'autres spins nucléaires ou des spins électroniques portés par des ions paramagnétiques.

Pour comprendre comment cela se traduit, considérons un système à deux spins ½, A et B en interaction. C'est-à-dire que les spins A et B ne sont pas nécessairement couplés entre eux mais ils sont suffisamment proche pour s'influencer : chaque spin est à l'origine d'un champ magnétique qui influence l'autre spin. Quatre niveaux d'énergie sont à considérer et les densités spectrales dépendent des fréquences correspondant à ces transitions : ω_A et ω_X pour les transitions à un quantum, $(\omega_A - \omega_B)$ pour les transitions à zéro quantum et $(\omega_A + \omega_B)$ pour celles à deux quanta. La Figure 2.6 représente le diagramme énergétique de ce système.

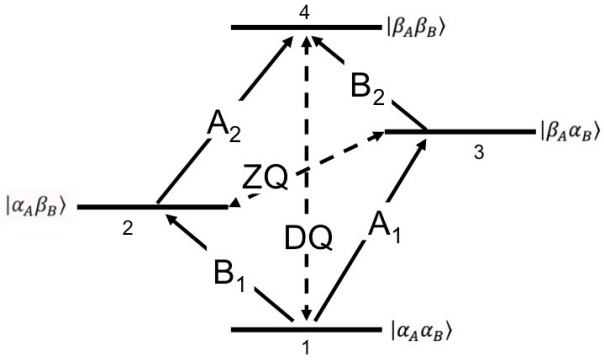


Figure 2.6 : Diagramme énergétique d'un système à deux spins A et B ,½ ; les fonctions de spins sont représentées par α et β, les flèches pleines représentent les transitions physiquement observées à un quantum, ZQ : celles à zéro quantum et DQ à deux quanta.

L'interaction dipolaire directe entre les deux dipôles magnétiques μ_A et μ_B qui sont respectivement associés aux spins A et B, est associée à l'énergie E_{DD} :

$$E_{\mathrm{DD}} = \frac{\mu_A \cdot \mu_B}{r^3} - 3\,\frac{(\mu_A \cdot r)\cdot(\mu_X \cdot r)}{r^5} = \frac{\mu_A \cdot \mu_X}{r^3}(3\cos^2\theta - 1) \qquad (14)$$

avec r, la distance entre les deux dipôles et θ, l'angle définissant l'orientation de $\vec{r}$ par rapport au champ magnétique statique B_0 (Figure 2.7).

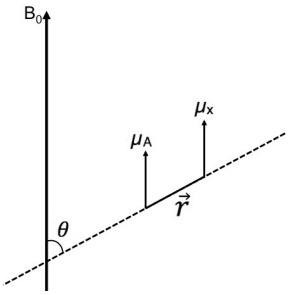


Figure 2.7 : Interaction dipolaire entre les moments magnétiques μ_A et μ_x séparés d'une distance r et θ l'angle de $\vec{r}$ par rapport au champ B_0[21]

L'équation (4) montre que pour chaque spin, dans le cas d'une modulation par les mouvements intramoléculaires, l'interaction dipolaire est en $1/r^3$ pour une molécule rigide. Les fonctions de corrélation et par extension les vitesses de relaxation dépendent a priori de $1/r^6$.

Ainsi dans le cas d'interactions dipolaires entre les spins A et X, il faut introduire le terme de relaxation croisée entre les aimantations I_z^A et I_z^X dans les équations de Bloch car les aimantations de A et de X sont couplées. Solomon décrit ce phénomène de couplage par les équations suivantes[28] :

$$\frac{dI_z^A}{dt} = -R_1^A\left(I_z^A - I_{éq}^A\right) - \sigma\left(I_z^X - I_{éq}^X\right) \quad (15)$$

$$\frac{dI_z^X}{dt} = -R_1^X\left(I_z^X - I_{éq}^X\right) - \sigma\left(I_z^A - I_{éq}^A\right) \quad (16)$$

avec σ la vitesse de relaxation croisée et $I_{éq}$ l'aimantation à l'équilibre de chaque spin. R_1^A et R_1^X sont les vitesses de relaxation longitudinale des spins A et X et peuvent être définies comme :

$$R_1^A = (R_1^A)_{DD} + (R_1^A)_{autres} \quad (17)$$

$$(R_1^A)_{DD} = K_{AX}[6J(\omega_A + \omega_X) + 3J(\omega_A) + J(\omega_A - \omega_X)] \quad (18)$$

avec $J(\omega_A + \omega_X)$ qui correspond à la densité spectrale de l'interaction à deux quanta (DQ), $J(\omega_A)$ qui correspond à celle de l'interaction à un quantum (1Q) et $J(\omega_A - \omega_X)$ à zéro quantum (ZQ). Nous voyons donc comment la mesure de vitesse de relaxation de l'aimantation nucléaire permet d'accéder à la dynamique moléculaire des molécules portant ces spins via la densité spectrale de ces mouvements.

La vitesse de relaxation croisée longitudinale, σ, s'écrit:

$$\sigma = K_{AX}[6J(\omega_A + \omega_X) - J(\omega_A - \omega_X)] \quad (19)$$

avec K_{AX} , un coefficient qui reflète la nature de l'interaction dipolaire et qui lorsqu'elle est intramoléculaire, peut s'écrire :

$$K_{AX} = \left(\frac{1}{20}\right)\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\left(\frac{\gamma_A\gamma_X\hbar}{r_{AX}^3}\right)^2 \quad (20)$$

avec μ_0, la permittivité du vide, ħ, la constante de Planck divisée par 2π, γ le rapport gyromagnétique et r la distance entre les spins A et X.

De la même manière, la contribution dipolaire de la vitesse de relaxation transversale peut être définie par :

$$(R_2^A)_{DD} = K_{AX}\left[3J(\omega_A + \omega_X) + \frac{3}{2}J(\omega_A) + \frac{1}{2}J(\omega_A - \omega_X) + 2J(0)\right] \quad (21)$$

Les relaxations longitudinale comme transversale s'écrivent comme des combinaisons linéaires de densité spectrale évaluée pour différentes combinaisons de fréquences de Larmor. La relaxation transverse fait apparaître un terme à fréquence nulle (phénomène de *flip-flop*) et est donc sensible à la dynamique lente. Par ailleurs, comme annoncé précédemment, la mesure de la relaxation longitudinale pour une grande gamme de fréquence permet d'accéder à l'ensemble de la dynamique contenue dans la densité spectrale et permet de s'exonérer de la mesure de la relaxation transversale.

- Interaction dipolaire homonucléaire

Si un système homonucléaire soumis à des impulsions non sélectives est considéré, les spins A et X sont dits équivalents et $\omega_A = \omega_X = \omega_0$. Par convention, $J(\omega_0)$ est alors noté $I(\omega_0)$. La vitesse de relaxation longitudinale homonucléaire R_1^{homo} est d'après les équations de Solomon, la somme de $(R_1)_{DD}$ et de σ :

$$R_1^{homo} = 3K_{AX}[4I(2\omega_0) + I(\omega_0)] + R_1^{autres} \quad (22)$$

de même pour la vitesse de relaxation transversale R_2^{homo} :

$$R_2^{homo} = K_{AX}\left[3I(2\omega_0) + \frac{9}{2}I(\omega_0) + \frac{5}{2}I(0)\right] + R_2^{autres} \quad (23)$$

- Interaction dipolaire pour les paramagnétiques

La relaxation paramagnétique rend compte des interactions dipolaires intermoléculaires entre le spin d'un noyau et celui d'un ou plusieurs électrons non appariés. En utilisant le fait que le rapport gyromagnétique de l'électron est 658 fois supérieur à celui du proton, il est possible d'approximer $\omega_e + \omega_H$ et $\omega_e - \omega_H$ à ω_e. Les vitesses de relaxation peuvent alors s'écrire à partir des équations (18) et (21) comme :

$$(R_1^H)_{para} = K_{He}[7J(\omega_e) + 3J(\omega_H)] \quad (24)$$

$$(R_2^H)_{para} = K_{He}[13J(\omega_e) + 3J(\omega_H) + 2J(0)] \quad (25)$$

La constante K_{He} fait intervenir le rapport gyromagnétique de l'électron dont la valeur est significativement plus élevée que celui du proton, ce qui induit que cette relaxation d'origine paramagnétique masque en général les autres contributions.

2.6.3.5. Interprétation dynamique des densités spectrales

Les densités spectrales donnent accès à un grand nombre d'information sur les mouvements moléculaires puisqu'elles contiennent les mêmes informations que la fonction de corrélation (équation 11). Comme nous venons de le montrer les vitesses de relaxation (R_1 et R_2) peuvent être décrites comme des combinaisons linéaires de densités spectrales. Ainsi la relaxométrie RMN par la mesure des vitesses de relaxation (R_1) en fonction de la fréquence (ω) de Larmor grâce à des courbes de dispersions, parfois également appelées profils permet d'accéder à la dynamique moléculaire sur une large gamme de fréquences. De nombreux modèles[29] sont développés afin de caractériser les courbes de dispersions (NMRD) mesurées. Cette mesure permet d'accéder à la dynamique à différentes échelles.

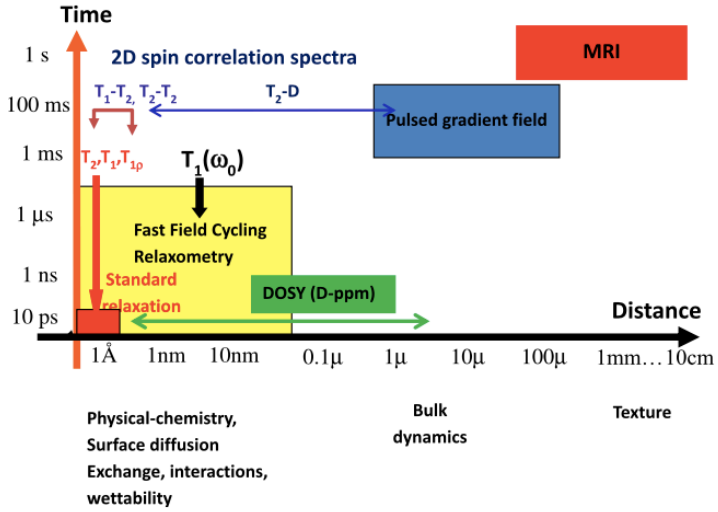


Figure 2.8 schéma montrant l'échelle de temps et de longueurs des différentes techniques RMN existantes pour sonder la dynamique des liquides en *bulk* ou en milieu confiné. La dispersion RMN (NMRD) peut suivre la dynamique de liquide de la taille moléculaire à submicronique, d'après Korb, 2018.[29]

2.6.4. Appareils et méthodes

2.6.4.1. Appareils

Minispec Bruker

Les courbes d'aimantation sont mesurées avec un aimant permanent à 0.47 T (20 MHz, fréquence ^{1}H). Pour réaliser le T_1, une mesure par inversion-récupération est réalisée, et pour mesurer le T_2, une séquence CPMG, ces séquences sont décrites dans la partie suivante. Les courbes d'aimantation sont modélisées par des lois mono ou bi-exponentielle afin d'obtenir les valeurs de T_1 ou T_2.
Les échantillons sont conditionnés dans des tubes RMN de 10 mm de diamètre et de 3 cm de hauteur.

Relaxomètre à champ cyclé, le FFC

Les courbes de dispersions sont mesurées avec un relaxomètre à champ cyclé : le Spinmaster 2000 Duo de Stelar. Ce relaxomètre mesure des R_1 sur une gamme de fréquences du ^{1}H de 10 kHz à 40 MHz. Contrairement à un spectromètre de RMN plus classique, le champ B_0 évolue au cours de la séquence. Aux plus faibles fréquences (inférieures à 12 MHz), afin de pallier la faiblesse de l'aimantation conduisant à un signal trop faible pour être mesuré, l'échantillon est préalablement polarisé au cours d'une séquence PP pour *pre-polarized*. Pour les fréquences supérieures à 12 MHz, la séquence NP pour *non-polarized* est utilisée. Les différents champs magnétiques sont générés par un électroaimant qui bascule de 0 à 1 tesla en moins de 3 ms, pour cela un circuit de refroidissement est nécessaire ainsi que des transistors de puissance afin de réaliser une coupure de courant brutale (400 A).

- La séquence PP

Pendant un temps (t_{Pol}) de l'ordre de cinq fois T_1 (Figure 2.9, a), l'échantillon est polarisé dans un champ de polarisation B_{Pol} puis le champ est rapidement (3 ms) basculé dans le champ de relaxation B_{Relax}. L'aimantation relaxe alors vers sa valeur d'équilibre pour le champ B_{Relax} avec une vitesse directement reliée à $T_1(B_{Relax})$. Le système est laissé dans ce champ pendant une durée τ variable puis un champ de mesure B_{Detec} est imposé à l'échantillon. La sonde radiofréquence est accordée à ce champ de mesure (B_{Detec}) ce qui permet de basculer l'aimantation dans le plan transverse et de mesurer le signal à cette valeur de champ.

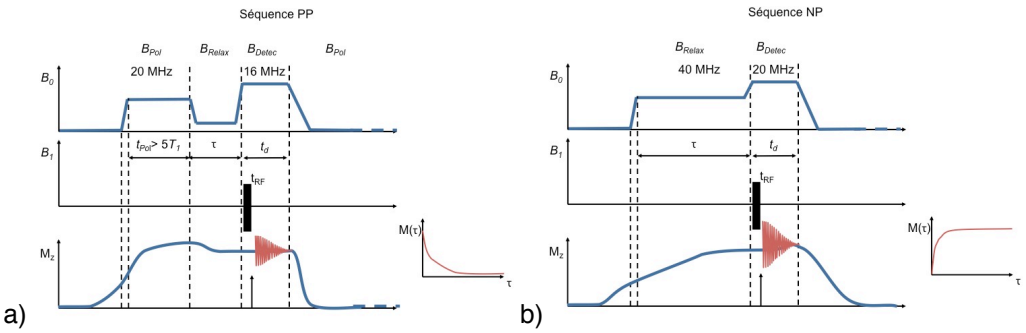


Figure 2.9 : représentation schématique des séquence (a) PP et (b) NP pour un relaxomètre à champ cyclé.

- La séquence NP

La séquence NP comme son nom l'indique est réalisée sans polarisation de l'échantillon (Figure 2.9, b), il est directement placé dans le champ de relaxation B_{Relax}. Comme dans le cas précédent, l'aimantation évolue dans ce champ avec une vitesse reliée à $T_1(B_{Relax})$. Le système est laissé dans le

champ B_{Relax} pendant un temps τ variable puis l'aimantation est mesurée grâce à une impulsion radiofréquence pour être dans le plan transverse et en étant basculée dans le champ B_{Detec}.

- Paramètres de mesure

Les échantillons sont conditionnés dans des tubes RMN de 10 mm de diamètre et 3 cm de hauteur. Les mesures sont réalisées à 25°C de 10 kHz à 12 MHz avec la séquence PP et de 12 à 30 MHz avec la séquence NP. Pour chacune, les paramètres suivant sont utilisés 1 scan et des délais τ variant de 3 ms à 4 fois T_1, avec 16 ou 32 incréments afin de construire la courbe d'aimantation en fonction de τ qui dans ce cas est décroissante et d'en déduire le T_1.

Relaxomètre portable à champ inhomogène, la RMN MOUSE®

La RMN MOUSE® (Magritek) est le premier petit capteur RMN facilement transportable. Dans sa forme originale, il était composé de quatre aimants avec une bobine radio-fréquence (RF) dans le trou entre les pôles. Cette organisation des aimants et de la bobine crée un volume sensible externe au système, où le signal est collecté (Figure 2.10). Pour des aimants simples, ce volume présente une forme complexe, il est incurvé et varie en épaisseur. Une avancée majeure fût réalisée en modifiant la géométrie des aimants permanents pour obtenir un volume sensible en forme de tranche fine et plate, parallèle à la surface du capteur. Grâce à cela, des profils de profondeur peuvent être obtenu avec la RMN MOUSE® avec une haute résolution (dizaine de microns) en déplaçant pas à pas la tranche sensible dans la profondeur.

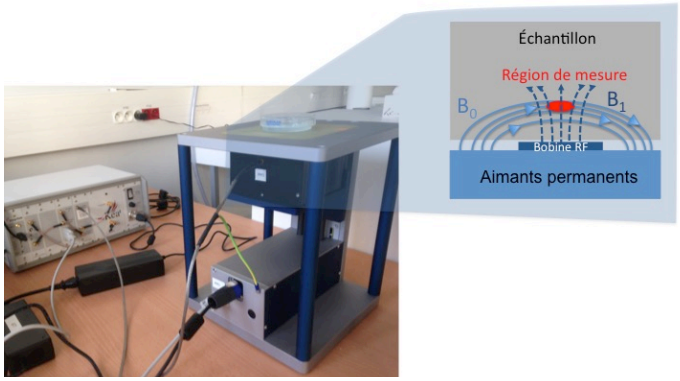


Figure 2.10 : relaxomètre portable à champ inhomogène, RMN MOUSE®, avec schéma représentatif de la zone de mesure dans l'échantillon.

Ce relaxomètre portable est utilisé pour mesurer le T_1 à la fréquence de 20 MHz, des formulations directement dans leur contenant, sur plusieurs épaisseurs. Ceci permet de s'assurer de la stabilité de la formulation et une moyenne des mesures est réalisée. La mesure d'un signal de précession dans un champ inhomogène représente un défi. Ce défi est relevé à l'aide d'une acquisition basée sur un train d'échos de Hahn (CPMG) qui refocalise les effets d'inhomogénéité[30].

Cet appareil permet aussi de réaliser des mesures in-situ des temps de relaxation, cela est notamment très intéressant pour les matériaux du patrimoine, qui ne peuvent être échantillonnés[30–36] .

2.6.4.2. Mesure du temps de relaxation T_1

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer T_1, les deux standards sont l'inversion récupération ou la saturation récupération.

- Inversion — récupération

Cette méthode est utilisée par le Minispec de Bruker pour réaliser la mesure du T_1.

L'inversion récupération, dont la séquence RMN est décrite sur la Figure 2.11 (a), consiste à basculer l'aimantation à l'opposé de son état d'équilibre ($M_z(0) = -M_0$) et mesurer son retour à l'équilibre (M_0). Pour réaliser cela l'équilibre est d'abord inversé par un pulse de 180°. Chaque expérience est répétée pour différents temps de récupération τ dans une plage de $0 < \tau < 5T_1$ et l'amplitude initiale du signal enregistré est tracée en fonction de τ afin d'obtenir la courbe de relaxation longitudinale. Cette méthode enregistre deux fois la plage dynamique, mais prend du temps car il faut veiller à ce que l'aimantation longitudinale soit complètement récupérée (situation d'équilibre) entre les scans, pour cela un temps de recyclage t_R, suffisamment long doit être estimé afin que tous les composants de l'aimantation soient récupérés.

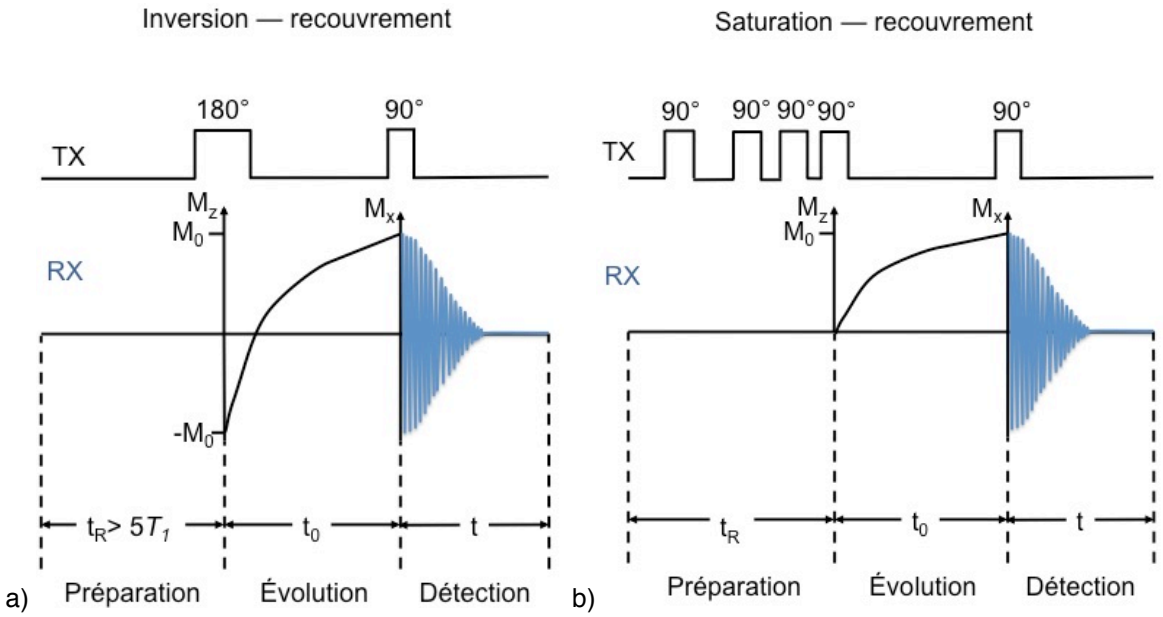


Figure 2.11 : séquences de pulses RMN pour mesurer l'aimantation longitudinale, TX : émetteur ; RX : receveur. (a) séquence d'inversion — récupération (b) saturation — recouvrement

- Saturation — récupération

La saturation — récupération (Figure 2.11, b), quant à elle, commence avec une aimantation nulle ($M_z(0) = 0$) pour revenir à l'aimantation d'équilibre (M_0). Cette méthode est utilisée par la RMN MOUSE pour mesurer le T_1.

Une série d'environ cinq pulses de 90° avec des délais décroissant logarithmiquement entre eux est appliquée. Cette méthode ne mesure que la moitié de la plage de dynamique mesurée par l'inversion — récupération mais elle est plus simple et plus rapide car aucun temps de recyclage n'est nécessaire entre les sous-séquences de scans car l'état de départ n'est plus l'état d'équilibre mais un état où les populations des deux niveaux de spins sont égalisés par la saturation initiale.

2.6.4.3. Mesure du temps de relaxation T_2

Le T_2 mesure la perte de cohérence des spins dans le plan (x,y). Pour cela, une séquence CPMG est réalisée, c'est-à-dire une suites d'échos de Hahn, soit des impulsions de 180° séparées par un temps τ.

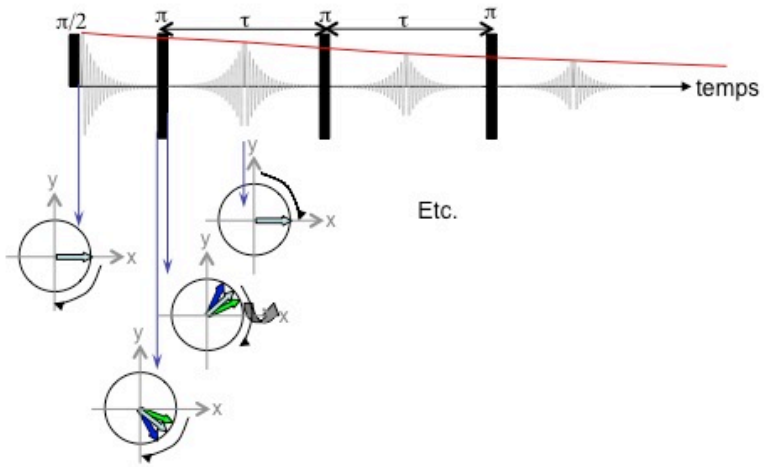


Figure 2.12 : séquence CPMG pour mesurer l'aimantation transversale et calculer le T_2

L'idée est de refocaliser les spins à l'aide d'impulsions 180° par rapport à x dans le cas présenté ci-dessus. Sur la Figure 2.12, la défocalisation des spins n'est représentée que par 3 flèches pour simplifier, mais lorsque la FID atteint 0, des flèches devrait être déphasées sur tous le disque. Au moment où la FID atteint 0, une impulsion à 180° est appliquée : les spins qui précessent plus vite et qui étaient « devant » (flèche bleue) se retrouvent en dernier; comme ils précessent toujours plus vite ils récupèrent le retard petit à petit et la FID se reconstruit puis à nouveau disparaître quand les plus rapides dépassent les plus lents. Le nombre d'échos est choisi de manière à observer la perte complète du signal vraiment dû aux phénomènes de relaxation.

2.7. Rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie l'écoulement et les déformations des matériaux sous l'action de contraintes.

2.7.1.Principe

Un mouvement de cisaillement est un mouvement au cours duquel un échantillon est placé entre deux surfaces planes parallèles : l'une est immobile et l'autre animée d'une vitesse de déplacement. Sous l'effet du cisaillement continu ou sinusoïdal, le matériau s'écoule en couches planes parallèles entre elles, animées de vitesses différentes. L'échantillon répond par une contrainte continue ou sinusoïdale selon le mode de sollicitation[37,38].

2.7.2.Ecoulement

Afin de caractériser un écoulement il est nécessaire de définir quelques grandeurs utilisées par les rhéologues :

- La déformation, γ et vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$

La déformation notée γ, est définie comme la variation du déplacement dans l'espace. La vitesse de cisaillement est la variation de la déformation dans le temps. Elle est notée $\dot{\gamma}$ et s'exprime en s^{-1}, elle correspond au rapport : $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{V_{max}}{e}$

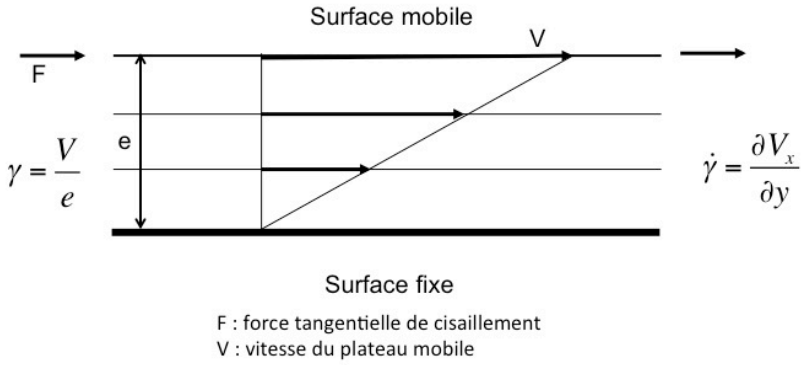


Figure 2.13 : schéma d'un écoulement à cisaillement simple

- La contrainte de cisaillement τ

Sous l'effet du déplacement, les couches voisines n'ont pas la même vitesse (Figure 2.13), elles exercent les unes sur les autres des forces. La contrainte, τ est obtenue en divisant ces forces tangentielles (F) par l'aire de la surface (A) concernée et est donc exprimée en Pa : $\tau = \frac{F}{A}$

- La viscosité η

La viscosité d'un fluide caractérise sa résistance à l'écoulement soit le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement. Elle est définie par la relation suivante : $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

Différents comportements rhéologiques existent (Figure 2.14, a).

- Les fluides newtoniens dont la viscosité est indépendante de la contrainte appliquée. Ces fluides sont donc uniquement visqueux et la contrainte est une mesure de la dissipation.
- Les fluides non newtoniens dans lesquels on distingue différents comportements :
  - Comportement rhéofluidifiant : la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente.
  - Comportement rhéoépaississant : la viscosité augmente lorsque le taux de cisaillement augmente.

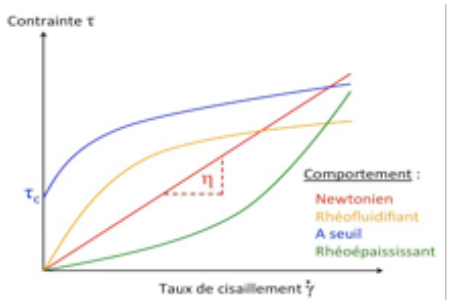


Figure 2.14 : différents types de comportement rhéologiques sous écoulement

2.7.3.Viscoélasticité

Les fluides complexes sont caractérisés par leurs modules élastique et visqueux, c'est à dire qu'il présente une réponse intermédiaire entre un solide élastique où la contrainte est proportionnelle à la déformation et un liquide visqueux où elle est proportionnelle à la vitesse de cisaillement.

Le principe de ces mesures est de soumettre l'échantillon à une contrainte sinusoïdale $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$ et de mesurer la déformation sinusoïdale résultante $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta)$ où δ est le déphasage entre la contrainte et la déformation (Figure 2.15).

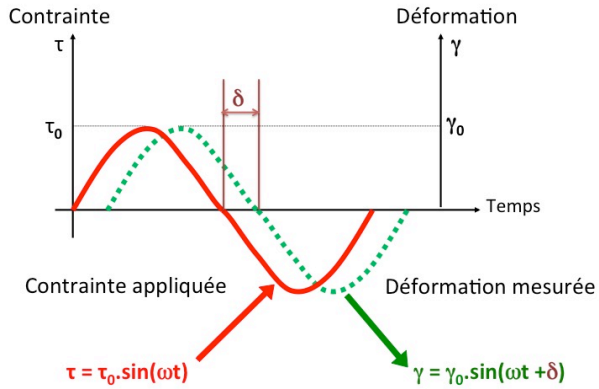


Figure 2.15 : mesure en dynamique de la déformation en fonction du contrainte de cisaillement imposée.

Le module élastique *G'* représente l'énergie emmagasinée par le matériau lors de la sollicitation et est donc parfois appelé module de conservation : $G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta$.

G' est lié aux contacts entre les particules élémentaires de la formulation.

Le module visqueux représente l'énergie dissipée par le matériau et est parfois appelé module de perte : $G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta$.

Dans le cas de la viscoelasticité, deux comportements limites existent : une réponse en phase de la déformation avec la contrainte ($\delta = 0°$), le comportement est élastique sans dissipation, la déformation est proportionnelle à la contrainte (G' > G"); à l'opposé, si la réponse est totalement déphasée ($\delta = 90°$), le comportement est purement dissipatif et alors la contrainte n'est plus proportionnelle à la déformation mais à sa dérivée, le taux de cisaillement alors le caractère visqueux du matériau prédomine (G" > G').

2.7.4.Instruments de mesure : rhéomètre et géométrie

2.7.4.1. Rhéomètres

Les mesures rhéologiques sont réalisées sur deux rhéomètres rotatifs à contrainte imposée.

Le rhéomètre Haake RS600 été principalement utilisé. Il est équipé de géométries cône/plan sablé (diamètre 35 mm, angle 2°, gap 103 μm) ou plan/plan quadrillé (diamètre 35 mm ou 20 mm, gap fixé à 1 mm). Selon le mode de fonctionnement en dynamique ou en écoulement, ce rhéomètre impose une contrainte oscillatoire ou continue et mesure la déformation oscillatoire ou continue résultante.

De plus, afin de limiter les effets de séchage, la géométrie supérieure est surmontée d'un petit réservoir à eau et que l'ensemble (géométrie + échantillon) est protégé par un couvercle en acier spécialement réalisé par l'atelier du SIMM. Avec ce dispositif, nous avons vérifié que la durée de vie des formulations (une dizaine d'heures) est très supérieure à la durée de mesure.

Le mode de fonctionnement du rhéomètre TA Instruments DHR3 est similaire, il et est équipé de géométries cône/plan sablé (diamètre 40 mm, angle 2°, gap 54 μm) ou plan/plan quadrillé (diamètre 40 mm, gap fixé à 1 mm). Il a principalement été utilisé pour les échantillons fluides car ses

spécifications permettent des mesures plus fiables aux faibles contraintes/couples. Le rhéomètre DHR3 est équipé d'un dispositif commercial pour éviter l'évaporation de l'eau. Les expériences sont généralement assez courtes, moins de 30 minutes.

2.7.4.2. Géométries

- Géométrie cône/plan

La formulation étudiée est emprisonnée entre le plateau est le cône de rayon R, dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau (Figure 2.16).

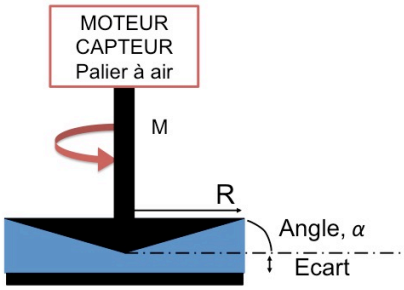


Figure 2.16 : géométrie cône-plan

Le cône est soumis à un couple de rotation M, le capteur de déplacement mesure la vitesse angulaire correspondante. La surface de la géométrie est sablée pour limiter les éventuels phénomènes de glissement à la paroi. La contrainte de cisaillement σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ s'expriment par les relations suivantes[37] :

$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3}$ et $\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha}$

avec M, le couple de rotation (N.m) ; R, le rayon du cône (m) ; Ω la vitesse angulaire de rotation (rad/s) et α, l'angle du cône (radian ou degré).

Le très grand avantage du cône/plan réside dans le fait que pour un angle faible, l'écoulement est homogène dans cette géométrie car σ et $\dot{\gamma}$ sont constants en tout point de l'échantillon. L'utilisation du cône/plan est limitée aux échantillons fluides et viscoélastiques moyennement concentrés. L'étude de formulations pâteuses nécessite l'utilisation de géométrie plan/plan car leur mise en place est impossible en cône/plan.

- Géométrie plan/plan

La formulation se situe entre deux plans parallèles, la surface quadrillée (Figure 2.17) assure une meilleure adhésion des formulations pâteuses à la paroi et limite ainsi le glissement.

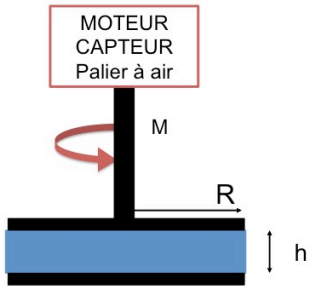


Figure 2.17 : géométrie plan-plan

L'épaisseur entre les deux plateaux est ajustée en fonction de la quantité d'échantillon utilisée. Cette distance est généralement 1 mm pour notre étude. La contrainte de cisaillement σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ au bord s'expriment par les relations suivantes[37] où h est la distance entre les plateaux : $\sigma = \frac{2M}{\pi R^3}$ et $\dot{\gamma} = \frac{R\Omega}{h}$

avec M, le couple de rotation (N.m) ; R, le rayon du plan (m) ; Ω la vitesse angulaire de rotation (rad/s) et h, la distance entre les plateaux (m).

2.7.5.Protocoles expérimentaux des mesures

2.7.5.1. Les suspensions avec et sans liant en dynamique

Les mesures sont d'abord effectuées à faibles contraintes afin de déterminer le domaine viscoélastique linéaire du matériau *G*', *G*'' = f(σ) à une fréquence de 1 Hz.

Ensuite le matériau est soumis à une rampe de fréquence dans le domaine linéaire *G*', *G*'' = f(ω) afin de déterminer le comportement viscoélastique en fonction de la fréquence.

Ces deux premiers tests ne sont pas destructifs, la structure du matériau n'est pas affectée.
La troisième étape consiste à reprendre la rampe initiale de contrainte avec *G*', *G*'' = f(σ) et à dépasser largement le plateau viscoélastique linéaire afin d'observer l'écoulement du matériau. Ce test destructif permet de mettre en évidence la contrainte seuil du matériau étudié, c'est-à-dire sa transition solide/liquide. Cette contrainte seuil est déterminée en traçant la déformation en fonction de la contrainte, γ = f(σ).

Lors de la mise au point des protocoles expérimentaux, nous avons observé que les propriétés rhéologiques des formulations avec les terres vertes sont fortement liées à l'histoire de l'échantillon, notamment à son mode de préparation, la qualité de sa dispersion, son âge et aux différentes sollicitations qu'elle a subies.

Il était impératif de mettre en place un protocole expérimental permettant d'effacer l'histoire de l'échantillon afin d'obtenir des résultats reproductibles. Ce protocole expérimental a été modulé selon la consistance des échantillons de manière à les déstructurer sans qu'ils soient éjectés de la géométrie. Les protocoles ont été vérifiés sur plusieurs formulations (au minimum 3) fraichement préparées de même fraction volumique. Tous les échantillons ont été soumis à un précisaillement constant pendant 3 min, ce précisaillement ajusté entre 50 et 500 s^{-1} selon la nature de la formulation est suivi d'un temps de repos laissant l'échantillon se restructurer. Différents temps de repos, entre 5 et 30 min sont testés, nous avons finalement choisi 10 min pour toutes les formulations car nous avons observé une bonne stabilité de la mesure.

Les formulations ont été soumises aux expériences successives suivantes :

- Une rampe courte en contraintes sinusoïdales dans le domaine linéaire : *G*', *G*'' = f(σ) à une fréquence de 1 Hz
- Une rampe en fréquences *G*', *G*'' = f(ω) à une contrainte σ_0 située dans le domaine linéaire
- Une rampe en contraintes sinusoïdales *G*', *G*'' = f(σ) à une fréquence de 1 Hz, qui va au-delà du domaine linéaire afin de déterminer la contrainte seuil.

2.7.5.2. Les suspensions avec et sans liant en écoulement

Après un précisaillement de 3 min, à un taux de cisaillement élevé et ajusté pour éviter l'éjection comme indiqué ci-dessus, l'échantillon est alors déstructuré et fluide. L'échantillon est ensuite soumis à une rampe de contraintes décroissantes pendant 30 min. L'expérience est arrêtée lorsque le taux de cisaillement atteint 0.01 s^{-1}. Au cours de cette expérience, la structuration de l'échantillon est observée via la mesure de la viscosité $\eta = \dot{f}(\gamma)$

De plus, les tracés $\sigma = \dot{f}(\gamma)$ mettent en évidence la contrainte seuil. Pour comparaison, nous avons convenu de prendre la valeur de contrainte correspondant à un taux de cisaillement de 1 s^{-1}.

2.7.5.3. L'œuf sous écoulement

L'œuf est fluide et ne présente pas de propriété élastique. Nous avons mesuré sa viscosité en fonction du taux de cisaillement sur le rhéomètre DHR3.
Les échantillons sont préalablement agités avec un agitateur magnétique pendant 10 min.

L'échantillon est précisaillé à 100 s^{-1} pendant 3 min puis est soumis à une rampe de vitesses de cisaillement décroissantes de 100 à 0,01 s^{-1} pendant 15 min.

3. Bibliographie

1. *Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol. 1: ...* (National Gallery of Art [u.a], 2012).
2. Colour Index published online by Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists. Available at: https://colour-index.com/. (Accessed: 2nd May 2019)
3. TV-Bohème_K40810_MSDS.pdf.
4. TV-Chypre_K17400-MSDS.pdf.
5. TBV-Chypre_K17410_MSDS.pdf.
6. TV-Russie_K11110_MSDS.pdf.
7. TV-Vérone_K11000_MSDS.pdf.
8. Terre verte de Vérone, standard | Pigments propres et historiques | Pigments | Kremer Pigmente GmbH & Co.KG. Available at: https://www.kremer-pigmente.com/fr/pigments/pigments-propres-et-historiques/92/terre-verte-de-la-verone-standard. (Accessed: 10th May 2019)
9. TERRE VERTE BRENTONICO Boite Petit Modèle 100Gr. *Laverdure* Available at: https://www.laverdure.fr/pigments-verts/2043-bte-pm-terre-verte-brentonico-100gr.html. (Accessed: 18th April 2019)
10. TERRE VERTE DE NICOSIE Boite Petit Modèle 100Gr. *Laverdure* Available at: https://www.laverdure.fr/pigments-verts/3878-346379.html. (Accessed: 18th April 2019)
11. Sennelier Livret Pigments purs et produits de mise en oeuvre -FR-2015.pdf.
12. Fiche technique Jaune d'oeuf déshydraté, Toque d'Azur, 14/03/2017. 1
13. Laurie, A. P. *The painter's methods & materials: traditional techniques and materials for practicing artists, oil, watercolor, tempera*. (Dover Publ, 1988).
14. L'isotherme d'adsorption [Sciences et Technologies des Poudres]. Available at: https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_IsothermeAdsorption.html#footnotesN446. (Accessed: 20th June 2019)
15. Sing, K. S. W. *et al.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (eds. Ertl, G., Kn□□zinger, H., Sch□□th, F. & Weitkamp, J.) hetcat0065

(Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0065

16. PDF-4/2018. (2018).

17. EYMERY, J.-P. & TEILLET, J. Spectrométrie Mössbauer. *Ref : TIP630WEB - 'Techniques d'analyse'* (1994). Available at: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42389210-methodes-nucleaires-d-analyse/download/p2600/spectrometrie-mossbauer.html. (Accessed: 29th July 2019)

18. Bakhmutov, V. I. *Practical NMR relaxation for chemists*. (Wiley, 2004).

19. Louis, B., Walspurger, S. & Sommer, J. Quantitative Determination of Brönsted Acid Sites on Zeolites: A New Approach Towards the Chemical Composition of Zeolites. *Catalysis Letters* **93**, 81–84 (2004).

20. Olindo, R., Goeppert, A., Habermacher, D., Sommer, J. & Pinna, F. New Methods for Quantitative Determination of Brønsted Acid Sites on Solid Acids: Applicability and Limits for Al2O3-Promoted SO42−/ZrO2 Catalysts. *Journal of Catalysis* **197**, 344–349 (2001).

21. Kowalewski, J. & Mäler, L. *Nuclear spin relaxation in liquids: theory, experiments, and applications*. (Taylor & Francis, 2006).

22. Canet, D., Boubel, J.-C. & Canet-Soulas, E. *La RMN: Concepts, méthodes et applications*. (Dunod, 2002).

23. Blümich, B., Haber-Pohlmeier, S. & Zia, W. *Compact NMR*. (de Gruyter, 2014).

24. Blümich, B., Haber-Pohlmeier, S. & Zia, W. *Compact NMR*. (de Gruyter, 2014).

25. Bloch, F. Nuclear Induction. *Phys. Rev.* **70**, 460–474 (1946).

26. Carr, H. Y. Steady-State Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance. *Phys. Rev.* **112**, 1693–1701 (1958).

27. Meiboom, S. & Gill, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. *Review of Scientific Instruments* **29**, 688–691 (1958).

28. Solomon, I. Relaxation Processes in a System of Two Spins. *Phys. Rev.* **99**, 559–565 (1955).

29. Korb, J.-P. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **104**, 12–55 (2018).

30. Blümich, B. *et al.* Noninvasive Testing of Art and Cultural Heritage by Mobile NMR. *Acc. Chem. Res.* **43**, 761–770 (2010).

31. Proietti, N., Capitani, D., Rossi, E., Cozzolino, S. & Segre, A. L. Unilateral NMR study of a XVI century wall painted. *Journal of Magnetic Resonance* **186**, 311–318 (2007).

32. Blümich, B., Anferova, S., Sharma, S., Segre, A. L. & Federici, C. Degradation of historical paper: nondestructive analysis by the NMR-MOUSE. *Journal of Magnetic Resonance* **161**, 204–209 (2003).

33. Haber, A., Blümich, B., Souvorova, D. & Federico, E. D. Ancient Roman wall paintings mapped nondestructively by portable NMR. *Anal Bioanal Chem* **401**, 1441 (2011).

34. Capitani, D., Di Tullio, V. & Proietti, N. Nuclear Magnetic Resonance to characterize and monitor Cultural Heritage. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **64**, 29–69 (2012).

35. Fife, G. R. *et al.* Characterization of aging and solvent treatments of painted surfaces using single-sided NMR. *Magn. Reson. Chem.* **53**, 58–63 (2015).

36. Blümich, B. *et al.* Advances of unilateral mobile NMR in nondestructive materials testing. *Magnetic Resonance Imaging* **23**, 197–201 (2005).

37. Couarraze, G., Grossiord, J.-L. & Huang, N. *Initiation à la rhéologie: bases théoriques et applications expérimentales*. (2014).

38. Coussot, P. *Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*. (2002).

Caractérisation de la terre verte

La terre verte est un pigment utilisé depuis l'Antiquité par les artistes. Elle est surtout utilisée en sous-couches des zones de carnation et des dorures, comme l'explique dans son traité, Cennino Cennini1.

Néanmoins, malgré une utilisation fréquente de la terre verte dans les œuvres, son identification reste controversée. Celle-ci est parfois effectuée sur la base de la couleur ou de la composition chimique (très souvent limitée à l'analyse élémentaire) observée dans les zones vertes. Étant donné les pratiques picturales mettant en œuvre des mélanges de pigments, la composition chimique et la couleur ne suffisent pas pour une identification rigoureuse.

Cette étude cherche, dans une première partie, à établir des critères objectifs d'identification, déterminés grâce à la littérature minéralogique et des caractérisations effectuées sur des prélèvements géologiques.

Dans une seconde partie, des terres vertes commercialisées de nos jours sont caractérisées par une approche multi-technique.
Les matériaux analysés et les techniques employées sont décrits dans le chapitre 2.

1. IDENTIFICATION DE LA CELADONITE ET DE LA GLAUCONITE 54

1.1. GENERALITES SUR LES PHYLLOSILICATES 54
1.1.1. LEUR STRUCTURE 54
1.1.1. DES PHYLLOSILICATES CHARGES NEGATIVEMENT : LES MICAS 56
1.1.2. LES PRINCIPAUX MINERAUX DE LA TERRE VERTE: CELADONITE & GLAUCONITE 59
1.1.2.1. Leur formation géologique 59
1.1.2.2. La couleur des minéraux 60
1.1.2.3. La composition chimique des céladonites et glauconites 60
1.2. CARACTERISATION DE REFERENCES MINERALOGIQUES 63
1.2.1. MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) 63
1.2.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 64
1.2.3. ÉTUDE DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES MINERAUX 65
1.2.3.1. Composition chimique (EDS) 65
1.2.3.2. Diffractions des rayons X (DRX) 66
1.2.3.3. Spectroscopie infra-rouge (IR) 68
1.2.3.4. Spectroscopie UV-Visible 69
1.2.3.5. Spetroscopie Mössbauer 69

2. TERRES VERTES COMMERCIALES 72

2.1. OBSERVATIONS 72
2.1.1. MICROSCOPE OPTIQUE (MO) 72
2.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 73
2.1.3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) 74
2.2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES 75
2.2.1. DIFFRACTION DES RAYONS X 75
2.2.2. MEB-EDX 77
2.2.3. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE, IR 79
2.2.4. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET COLORIMETRIE 85
2.2.5. SPECTROSCOPIE RAMAN 86
2.2.6. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER 89
2.3. ATTRIBUTION DE LA CELADONITE ET GLAUCONITE DANS LES PIGMENTS 90
2.4. PROPOSITION D'UNE METHODE ANALYTIQUE 92

3. BIBLIOGRAPHIE 94

1. Identification de la céladonite et de la glauconite

La terre verte est composée majoritairement de céladonite et de glauconite.
Dans une première partie, un état de l'art autour de ces deux minéraux est réalisé : la famille à laquelle ces minéraux appartiennent, les phyllosilicates, est d'abord décrite, puis plus particulièrement le sous-groupe des micas, pour enfin comprendre la structure et les propriétés de la céladonite et de la glauconite.
Dans une deuxième partie, quatre céladonites et quatre glauconites de galeries minéralogiques sont analysées afin de confronter les critères de la littérature à des réalités géologiques.

1.1. Généralités sur les phyllosilicates

1.1.1. Leur structure

Les minéraux principaux de la terre verte appartiennent à la famille des phyllosilicates et plus particulièrement au groupe des micas. Ainsi, il est important de connaître les caractéristiques de cette famille et de ce groupe afin de comprendre la structure et les propriétés des minéraux présents dans les terres vertes.
La classification des phyllosilicates est rappelée puis le groupe des micas sera étudié afin de présenter la céladonite et la glauconite.

Les minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates. Ces derniers correspondent à l'empilement de feuillets. Chaque feuillet est constitué de couches tétraédrique (T) et octaédrique (O). On distingue trois types de phyllosilicates:

- Les phyllosilicates 1:1 dont le feuillet (7 Å) est constitué d'une couche tétraédrique et octaédrique comme pour la famille des kaolins et serpentines.
- Les phyllosilicates 2 :1 dont le feuillet (10 Å) est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques comme pour les familles des micas et des smectites.
- Les phyllosilicates 2 :1 :1 dont le feuillet (14 Å) correspond à une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques avec une couche octaédrique interfoliaire différente, comme pour la famille des chlorites.

Leur classification est réalisée selon différents critères :

1) la nature du feuillet
2) la localisation de la charge *x* par demi maille qui correspond à une unité $O_{10}(OH)_2$ et qui est égal au bilan des substitutions isomorphiques dans le feuillet.
3) l'occupation de la couche octaédrique[2] par des cations di- ou trioctaédriques.

Le Tableau 3.1 résume et présente la classification des différents phyllosilicates. La terre verte étant majoritairement composée de micas avec souvent une part de montmorillonite, ce manuscrit se focalisera majoritairement sur ces deux phases.

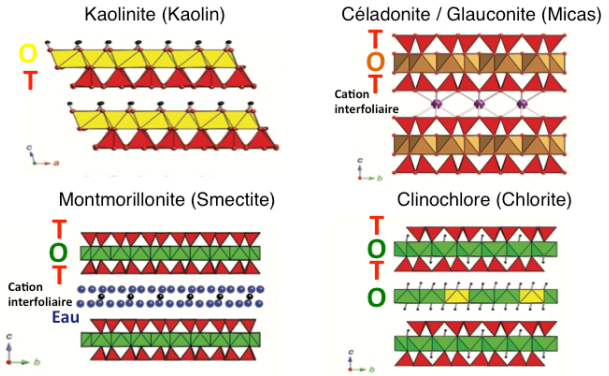


Figure 3.1 : schéma de différentes structures de phyllosilicates : une kaolinite (1 :1), un micas, la céladonite/glauconite (2 :1), une smectite, la montmorillonite (2 :1) et une chlorite, la clinochlore, (chlorite) d'après la publication de Bishop[3] *et al.*, 2007.

Tableau 3.1 : classification des phyllosilicates[2]

Groupe		Nature du feuillet	Nature de la couche octaédrique	Charge du feuillet par unité $O_{10}(OH)_2$	Exemples
1-	Kaolin Serpentine	1:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0$	Kaolinite, dickite, nacrite, Chrysotile, amésite, cronstedtite
2-	Pyrophillite Talc	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0$	Pyrophiliite Talc, willemseite
3-	Micas	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 1$	Muscovite, paragonite Phlogopite, biotite, lépidolite
	Micas dur	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 2$	Margarite Clintonite, anandite
4-	Chlorite	2:1	dioctaédrique di-trioctaédrique Trioctaédrique	x variable	Donbassite Cookeite, sudoite Clinochlore, chamosite, nimite
5-	Smectite	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0.2$ - 0.6	Montmorillonite, beidellite, Nontronite Saponite, hectorite, sauconite
	Vermiculite	2:1	dioctaédrique trioctaédrique	$x \sim 0.6$ - 0.9	Vermiculite dioctaédrique Vermiculite trioctaédrique
6-	Palygorskite Sepiolite	2:1 rubans		x variable	Palygorskite Sépiolite

1.1.1.Des phyllosilicates chargés négativement : les micas

Les micas sont des feuillets négativement chargés avec une structure 2:1 (Figure 3.2), c'est-à-dire que la couche octaédrique (O) est comprise entre deux couches tétraédriques (T). La substitution d'un élément par un autre de valence inférieure dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques génèrent un déficit de charges positives compensées par des cations interfoliaires souvent du potassium[4] peu hydraté (Figure 3.2).

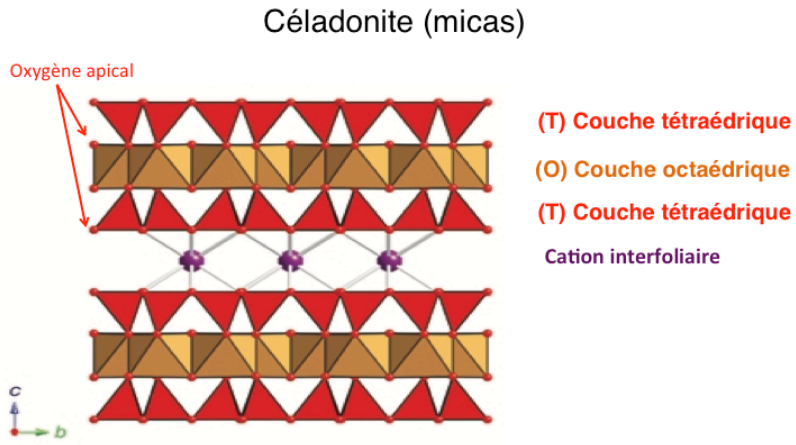


Figure 3.2 : schéma d'un micas, la céladonite ; la couche octaédrique (O) est comprise entre deux couches tétraédriques d'après la publication de Bishop[3] *et al.*, 2007.

- La charge du feuillet

Les micas diffèrent entre autres par les cations qui les composent et peuvent être classés en sous-groupe en fonction de la charge du feuillet par unité de maille (x). Cette charge est idéalement de $x = 1$ pour les micas qualifiés de vrais ou flexibles dont la compensation est réalisée par des cations interfoliaires monovalents. Pour les micas cassants, $x = 2$, la compensation principale est assurée des cations interfoliaires divalents. Dans la pratique, beaucoup de déviations de ces charges idéales sont observées.

- La couche tétraédrique

Chaque couche tétraédrique est constituée d'un motif $T_2O_5^{2-}$ composé de deux tétraèdres partageant un sommet avec T, le cation tétraédrique. Chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec des tétraèdres de la couche formant ainsi un maillage hexagonal représenté sur la Figure 3.3. Le quatrième sommet du tétraèdre, soit l'oxygène apical est lié à la couche octaédrique adjacente dans laquelle les octaèdres sont liés les uns aux autres par les arêtes.

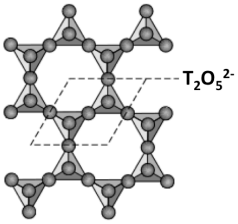


Figure 3.3 : plan tétraédrique d'après le schéma du Stephen A. Nelson[5], 2015

Dans un feuillet 2:1, les plans d'anions inférieurs et supérieurs de la couche octaédrique (Figure 3.4) sont les plans de jonction avec les couches tétraédriques qui sont placés de manière symétrique par rapport au plan que forme la couche octaédrique. Ces plans de jonctions sont composés des

oxygènes apicaux et des groupes OH non partagés qui sont au centre des anneaux à six cotés formés par les tétraèdres ; ils sont dans le même plan *z* que les oxygènes apicaux.

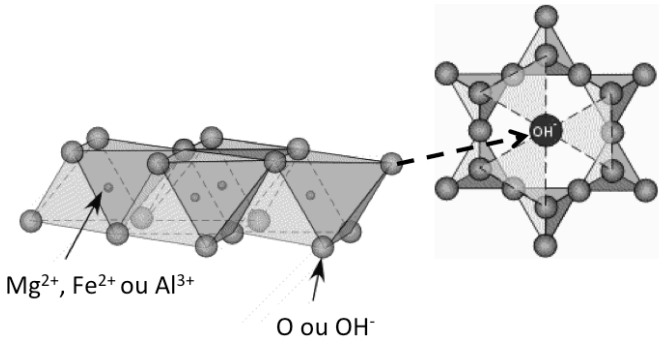


Figure 3.4 : à gauche schéma de la couche octaédrique avec le positionnement du groupe OH non partagé au centre des anneaux formés par les tétraèdres de la couche tétraédrique adjacente, d'après les schémas du Prof. Stephen A. Nelson[5], 2015

- Occupation de la couche octaédrique

Ces deux groupes sont divisés en deux sous-groupes selon si la couche est trioctaédrique ou dioctaédrique comme présenté sur la Figure 3.5. La plus petite unité de structure contient trois octaèdres.

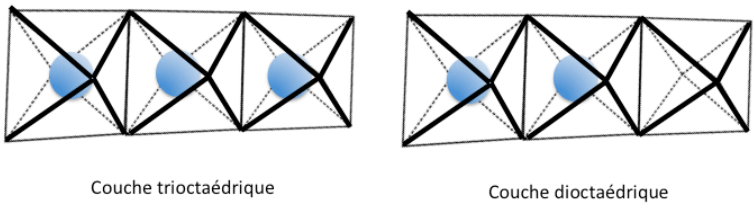


Figure 3.5 : schéma d'occupation de la couche octaédrique

Si toutes les cavités octaédriques sont occupées par un élément divalent, le phyllosilicate est dit trioctaédrique. Si seulement deux octaèdres sur trois sont occupés par un élément trivalent, le phyllosilicate est considéré dioctaédrique.

Dans la pratique, la plupart des micas ne contiennent pas exactement trois ou deux cations octaédriques mais la limite entre les deux sous-groupes est généralement 2,5, car peu de micas homogènes ont le total de leur cation octaédrique proche de cette valeur. En diffraction des rayons X (DRX), la valeur de la d_{060} permet de déterminer si le minéral est di- ($d_{060} < 1{,}523$ Å) ou trioctaédrique ($d_{060} > 1{,}523$ Å).

Dans les couches octaédriques trois sites cationiques indépendants d'un point de vue translationnel existent : le site M1, sur le plan miroir, et une paire de sites M2 relié par le plan miroir.

Les sites M1 correspondent aux octaèdres avec les groupes hydroxyles localisés dans les coins opposés (position trans). Ils sont plus symétriques et capable de recevoir des cations plus gros que les sites M2. Les sites M2 ou sites-cis, ont leurs groupes hydroxyles localisés dans les coins adjacents des octaèdres. Un certain ordre peut être attendu entre ces deux sites en raison de leur nature différente.

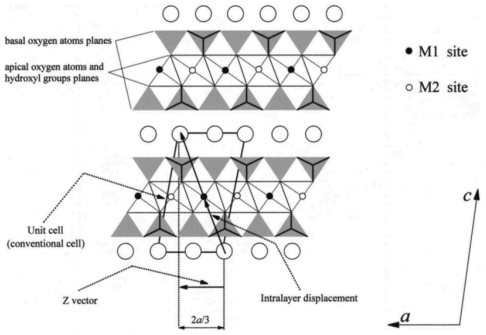


Figure 3.6 : projection selon l'axe *b* d'un mica 1M avec deux couches de même orientation. Les sites cationiques M1 et M2 occupent des positions différentes dans la couche octaédrique. L'axe c est compressé, schéma de Nespolo et al (2000)[6].

- La composition chimique des micas

La classification de chaque phyllosilicate est réalisée sur la base de sa composition finale comme le montre le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : classification des micas[4]

Groupe	Sous-groupe	Espèces	Unité de maille idéale
Vrais Micas ($x \sim 1,0$)	trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
		Biotite	$K(Mg_{0.6\text{-}1.8}Fe_{2.4\text{-}1.2})(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
	dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
		Illite	$\sim K_{0.75}(Al_{1.75}R^{2+}_{0.25})(Si_{3.50}Al_{0.50})O_{10}(OH,F)_2$
		Céladonite	$K(Mg, Fe^{2+})(Fe^{3+}Al)Si_4O_{10}(OH)_2$
		Glauconite	$K\sim(R^{3+}_{1.33}R^{2+}_{0.67})(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
Micas cassants ($x \sim 2,0$)	trioctaédrique	Clintonite	$Ca(Mg_2Al)(SiAl_3)O_{10}(OH,F)_2$
	dioctaédrique	Margarite	$CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH,F)_2$

Pour les micas d'origine naturelle, les cations tétraédriques sont normalement Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+} (rarement Be^{2+}) et les cations octaédriques : Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+} ou Fe^{3+}, mais des cations de taille moyenne comme Li^{+}, Ti^{4+}, V^{x+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} et Zn^{2+} peuvent être présents dans certains sous-groupes.

Les cations interfoliaires sont généralement K^{+} ou Na^{+} dans les vrais micas et Ca^{2+} ou Ba^{2+} dans les micas cassants.

Dans la littérature ancienne, des noms de variété tels que fuchsite, mariposite, alurgite, manganophyllite existent ; ils sont basés sur la couleur et moins sur les différences de composition. L'usage de ces noms est aujourd'hui découragé dans la littérature scientifique.

- La charge du feuillet

Les charges des feuillets dans un mica sont déterminées par la combinaison de quatre mécanismes primaires[4] :

- substitution de Si^{4+} par R^{3+} (souvent Al^{3+} ou Fe^{3+}) ou R^{2+} (Be^{2+}) en position tétraédrique

- substitution d'un élément hexacoordiné par un autre d'une valence égale ou inférieure en position octaédrique
- espace vacant en position octaédrique
- déshydroxylation des hydroxyles de bords

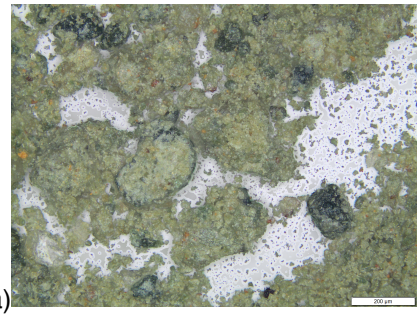
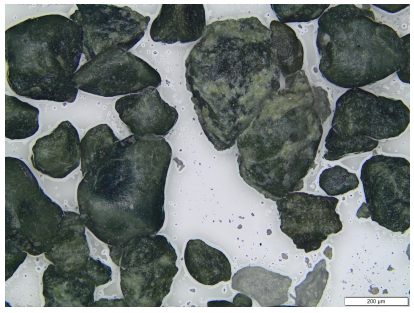
Ainsi la charge résultante est due à un excès de charges négatives des anions par rapport à la charge positive des cations. Cela peut provenir entièrement de la couche tétraédrique ou octaédrique pour certains micas et dans d'autres cas, partiellement des deux.

- Le polytipisme

En raison de la similitude des feuillets et de leur symétrie hexagonale ou quasi-hexagonale, L'empilement des feuillets et des couches atomiques, peuvent être expliquer par des opérations de cristallographie, telles que la translation, un décalage ou la rotation, distinguant les phyllosilicates en polymorphe. Les polytypes correspondent à la variété des structures résultant des différentes séquences d'empilement d'une composition chimique fixe. Divers polytypes sont présents dans les micas, les plus courants sont les polytypes monocliniques à une couche ordonnée, désigné 1M dans la notation abrégée de Ramsdell[7] ou désordonnée 1Md, Dans ces deux cas, l'angle d'empilement est de 0° et réalisé selon un seul axe. Si les décalages sont considérés selon deux axes différents, alors une alternation continue d'angle d'empilement de ±120° donne lieu à un polytype monoclinique à deux couches, désigné 2M$_1$. La dérivation des polytypes standards pour les micas, accentue les variations de la position des cations octaédriques et les directions des espaces à l'intérieur des feuillets.

1.1.2.Les principaux minéraux de la terre verte: céladonite & glauconite

Les principaux constituants de la terre verte sont la céladonite et glauconite (Figur 3.7).

a)  b) 

Figur 3.7 : a) céladonite de Monte Baldo, b) glauconite de Villers-sur-mer, minéraux de la galerie minéralogique du MNHN, Paris

Ce sont des aluminosilicates de la famille des micas qui se distinguent des autres phyllosilicates de ce groupe par leur composition. En effet, leur teneur en ions fer et magnésium dans la couche octaédrique[4] est plus importante tout comme celles en ion potassium dans les espaces interfoliaires.

1.1.2.1. Leur formation géologique

La céladonite et la glauconite sont deux minéraux différents car leur formation géologique se produit dans des conditions et un environnement distincts[8].

En effet, la céladonite est trouvée en petite quantité et quasi pure dans des cavités vésiculaires (amygdules) ou des fractures dans des roches volcaniques, associée aux zéolites.

La glauconite est souvent moins pure mais plus largement distribuée. Elle se forme dans un environnement marin et fait partie des roches sédimentaires qualifiées aussi de sable vert, elle est trouvée sous forme de petites granules vertes.

Une autre évidence de la complexité minéralogique des sédiments marins et des produits d'altérations des roches volcaniques est le nombre croissant de découvertes de structure avec des couches mélangées, typiquement des glauconite/nontronite et céladonite/saponite. Des mélanges de smectites et de terres vertes[9] sont souvent observés.

1.1.2.2. La couleur des minéraux

Les terres vertes étaient souvent utilisées pour leur pouvoir colorant, leur stabilité et leur disponibilité. La couleur[10] des céladonites et des glauconites varie du bleu-vert froid aux teintes chaudes jaune et olive en fonction de leur ratio de fer divalent et trivalent.

La céladonite a une nuance bleue due à la présence majoritaire de Fe^{2+} dans sa structure, alors que la couleur plutôt jaune de la glauconite peut s'expliquer par la présence de fer dans son état oxydé[11]. La distribution dans la structure de fer divalent et trivalent est responsable de la couleur verte.

L'augmentation de la quantité de smectite[12] influence la couleur du bleu-vert au vert forêt, typique des céladonite/smectite, et évolue vers le vert olive lorsque la quantité de smectite augmente dans la matière première.

En outre, des céladonites et glauconites, les minéraux tels que les smectites, chlorites et serpentines peuvent également donner la couleur verte au pigment. Dans le cas des smectites et des chlorites, de faibles adjuvants de goethites peuvent altérer la teinte[8,13].

1.1.2.3. La composition chimique des céladonites et glauconites

Les deux minéraux ont des unités de structures identiques qui sont similaires à l'illite et au groupe des argiles illite-smectite interstratifiées. Les géologues et certains minéralogistes, grâce à leurs caractéristiques structurelles, chimiques et morphologiques ainsi que leurs origines géologiques, les considèrent facilement différentiables l'une de l'autre et du groupe des illites. Néanmoins, il apparaît qu'en l'absence d'information sur leur origine géologique cette distinction semble moins évidente[14] lorsque ces minéraux sont broyés en pigment voire mélangés avec d'autres pigments et dans une matrice organique.

La céladonite et glauconite sont caractérisées chimiquement au cours du XIX^{e} siècle. Le terme *glauconie*, inspiré du grec et signifiant bleuâtre ou vert pâle, est employé pour la première fois par Brongniart en 1823, puis en 1828, Keferstein[15] propose *glauconite*. Bien que le suffixe *ite* implique un sens minéralogique, cela n'est pas connu si Keferstein utilisait *glauconite* comme terme morphologique ou minéralogique. Quant au terme *céladonite*, il est issu du mot céladon, qui désigne une couleur vert d'eau/vert pâle, il fût employé pour la première fois par Glocker en 1847 pour un minéral silicaté K-Mg-Fe hydraté.

De la fin du XIX^{e} au début du XX^{e} siècle, la science des minéraux s'est largement développée[15]. La glauconite fut l'objet d'attention de beaucoup de chercheurs à cette époque car elle est très répandue avec des occurrences difficilement reconnaissables dans les roches sédimentaires et des

caractéristiques chimiques inhabituelles. Néanmoins, le manque d'instruments analytiques, a créé une confusion sur le terme *glauconite*, qui avait différentes définitions jusque dans les années 1940. Le mot *glauconite* servait à décrire quasi tous les types de grains verts jusqu'aux argiles de couleur verte dans les sédiments et en même temps l'espèce minérale[16].

Ainsi dans les années 1950, différents chercheurs suggérèrent de définir quatre classes minéralogiques des glauconites selon leur structure :

(1) Structure avec un empilement ordonné/régulier de feuillets[a] (1 nm)
(2) Structure avec un empilement turbostratique de feuillets[b] (1 nm)
(3) Structure avec des feuillets interstratifiés
(4) Structure avec n mélange de minéraux contenant la glauconite.

En 1965, Bentor et Kastner condensent les classes (1) et (2) en une seule qu'ils nomment *glauconite minérale* et ils ajoutent une quatrième classe réservée aux grains verts ne contenant pas de *glauconite minérale*.

Enfin en 1978, le comité de nomenclature AIPEA[17] (*Association Internationale Pour l'Étude des Argiles*) donne les recommandations suivantes pour la nomenclature de la glauconite et de la céladonite d'après les travaux de Buckley[18]:

- la céladonite est définie comme un mica dioctaédrique de composition idéale, $KMgFe^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2$ mais autorisant une gamme d'Al^{3+} tétraédrique ou Fe^{3+} entre 0 et 0,2 ions par demi-maille. Ainsi, en fonction de la composition des différentes couches, des céladonites alumineuses (*aluminian* celadonite) ou céladonites ferreuses (*ferroan celadonite) sont décrites*. Les autres caractéristiques structurales de la céladonite sont : (1) en diffraction de rayons X: $d_{060} < 1{,}510$ Å, ce qui correspond à un phyllosilicate dioctaédrique et (2) un spectre infrarouge résolu, c'est-à-dire avec des pics bien définis qui rend compte de l'organisation structurée du minéraux.

- La glauconite est quant à elle, définie comme un mica dioctaédrique de formule générale : $K(R^{3+}_{1,33}R^{2+}_{0,67})(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$ avec $Fe^{3+} \gg Al^{3+}$ et $Mg^{2+} > Fe^{2+}$, sauf si la glauconite est altérée. Ce minéral est riche en fer avec une quantité d'Al^{3+} tétraédrique et de Fe^{3+} supérieure à 0,2 ions par demi- maille. Les caractéristiques complémentaires de la glauconite sont en diffraction des rayons X, $d_{060} > 1{,}510$ Å et son spectre infrarouge est bien moins résolu que celui de la céladonite, c'est-à-dire que les bandes sont plus larges.

Les mélanges contenant un mica riche en fer comme composant majoritaire peuvent être appelés glauconitique. Les échantillons avec des feuillets gonflants peuvent être décrits comme des glauconites-smectites aléatoirement interstratifiées.

[a] Structure ordonnée : une séquence qui se répète peut-être trouvée au sein d'une couche
[b] Structure désordonnée : aucune séquence de répétition ne peut-être trouvée au sein d'une couche

Lorsque la proportion d'ions aluminium tétraédriques est entre 0,17 et 0,2, il est difficile de reconnaître si le minéral étudié est l'un ou l'autre des deux minéraux. Pour les échantillons avec cette proportion en aluminium, il faut considérer les impuretés et les erreurs d'analyses.

Le comité de nomenclature AIPEA ne considère pas la provenance du minéral comme un critère : un minéral vert dans des sédiments marins ou continentaux, ou dans une roche métamorphique ou ignée, auquel la définition de céladonite ou de glauconite s'applique doit être appelé selon sa composition chimique et son organisation.

En 1986, le comité de nomenclature AIPEA ajoute des précisions[19] à la caractérisation des deux minéraux, la séparation entre la céladonite et la glauconite est réalisée par la quantité d'ion R^{3+} dans les feuillets ,dans la couche tétraédrique, 0,2 atomes correspondent à des R^{3+}, et dans la couche octaédrique, 1,2 atomes correspondent à des R^{3+}. Lorsque les valeurs sont inférieures, le minéral est une céladonite et à l'inverse, lorsqu'elles sont supérieures, il est une glauconite.

Les diverses formes morphologiques des céladonites et glauconites ne peuvent être définies par ces seuls termes et doivent être précisées par un nom complémentaire comme film de glauconite, sédiments glauconitiques comme décrits par Triplehorn en 1966 ou Odin et Matter en 1981.

En 1998, un document sur la nomenclature des micas[20] est édité par un groupe de la IMA-CNMMN (*International Mineralogical Association - Commission on New Minerals and Mineral Names*) qui classe la céladonite dans les micas vrais dioctaédriques avec comme formule générale $K\ Fe^{3+}(Mg,Fe^{2+})\square\ Si_4O_{10}(OH)_2$ avec $^{VI}R^{2+}/(\ ^{VI}R^{2+}+\ ^{VI}R^{3+}) \geq 0{,}25$; $^{VI}Al/(^{VI}Al+\ ^{VI}Fe^{3+}) < 0{,}5$ et $Mg/(Mg+\ ^{VI}Fe^{2+}) > 0{,}5$. La glauconite dans cette classification est considérée comme une série de mica avec une couche interfoliaire déficitaire, sa formule générale est $K_{0,8}\ R^{3+}_{1,33}R^{2+}_{0,67}\square\ Al_{0,13}Si_{3,87}O_{10}(OH)_2$ avec $^{VI}R^{2+}/(\ ^{VI}R^{2+}+\ ^{VI}R^{3+}) \geq 0{,}15$; $^{VI}Al/(^{VI}Al+\ ^{VI}Fe^{3+}) \leq 0{,}5$.

Selon Salvadó[10], la principale différence entre la glauconite et la céladonite est le nombre total de cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}) dans la couche octaédrique : pour la céladonite ce nombre est équivalent à celui des cations divalents.

Ces critères d'attribution présentés dans le Tableau 3.3 sont confirmés par des études récentes : Huggett (2005)[21], Zviagina (2017)[22].

Tableau 3.3 : caractéristiques de la céladonite et de la glauconite[17,18,23]

Céladonite	Glauconite
Vrais micas dioactédrique 1M	 dioactédrique 1M, 2M, 1Md
$K\ Fe^{3+}(Mg,Fe^{2+})\square Si_4O_{10}(OH)_2$ $^{VI}R^{2+}/(\ ^{VI}R^{2+}+\ ^{VI}R^{3+}) \geq 0,25$ $^{VI}Al/(^{VI}Al+\ ^{VI}Fe^{3+}) < 0,5$ $Mg/(Mg+\ ^{VI}Fe^{2+}) > 0,5$	$K_{0,8}\ R^{3+}_{1,33}R^{2+}_{0,67}\square Al_{0,13}Si_{3,87}O_{10}(OH)_2$ Avec R^{3+} : Fe^{3+}, Al^{3+} et R^{2+} : Fe^{2+}, Mg^{2+} $^{VI}R^{2+}/(\ ^{VI}R^{2+}+\ ^{VI}R^{3+}) \geq 0,15$ $^{VI}Al/(^{VI}Al+\ ^{VI}Fe^{3+}) \leq 0,5$
peu de substitution Al^{3+} tétraédrique ou Fe^{3+} entre 0 et 0,2 ions	Nombreuses substitutions Aluminium dans la couche octaédrique
DRX : $d_{060} < 1,510$ Å Spectre IR résolu, bandes fines	DRX : $d_{060} > 1,510$ Å spectre IR peu résolu, bandes larges

1.2. Caractérisation de références minéralogiques

Huit échantillons, quatre céladonites et quatre glauconites, obtenus auprès des collections minéralogiques sont reçus sous forme de cailloux plus ou moins gros, millimétriques à centimétriques. Leur description est réalisée dans le chapitre 2. Afin de les analyser, ils sont broyés dans un mortier en agate. De manière empirique, les échantillons identifiés comme de la glauconite semble plus tendre et plus facile à broyer que les échantillons identifiés comme de la céladonite. Les céladonites ont globalement une couleur plutôt bleue-verte, sauf la céladonite MNHN 38.120 qui est très claire, tandis que les glauconites présentent une teinte vert prairie tendant parfois vers le vert olive comme le remarque aussi Buckley[18].

1.2.1. Microscopie optique (MO)

Les différents échantillons identifiés comme de la céladonite et de la glauconite, broyés en poudre sont observés sous microscope optique (MO) afin de voir l'organisation des minéraux et d'estimer une taille des agrégats.

Les échantillons semblent composés de plusieurs phases (Figure 3.8). Les céladonites de Monte Baldo (MNHN 38.120) et de l'île de Videy, présentent une couleur bien plus jaune que les autres. Les autres céladonites semblent tendre vers un bleu vert sapin plus ou moins foncé ; ces variations de couleur dépendent probablement de la teneur des autres phases et de la composition et cristallinité de la céladonite. Les échantillons de glauconite semblent plutôt avoir une couleur jaune olive. Cette première étude confirme les observations de la littérature[24].

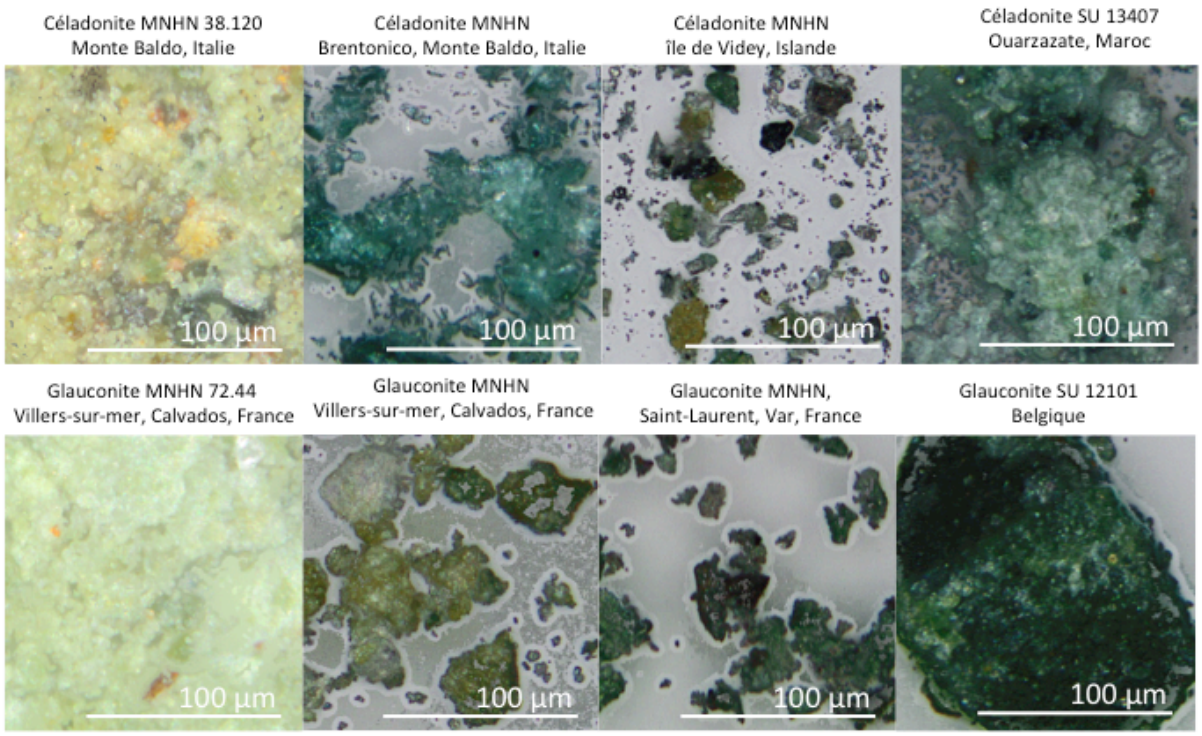


Figure 3.8 : photographies au MO au grossissement x20, des références de céladonite et glauconite

1.2.2.Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les différentes morphologies à l'échelle microscopique de céladonite et de glauconite sont présentées dans la Figure 3.9. Les céladonites de Brentonico et de Ouarzazate présentent des feuillets bien visibles, semblable à des lattes[13,18,25]. Leur structure est bien définie contrairement à celle de Videy qui s'apparente plus à la glauconite. En effet, Béarat[25] et Moretto[13] la définissent comme moins cristallisée et avec des feuillets en forme de rosettes. Cette morphologie est reconnaissable sur les photos des différentes glauconites observées.

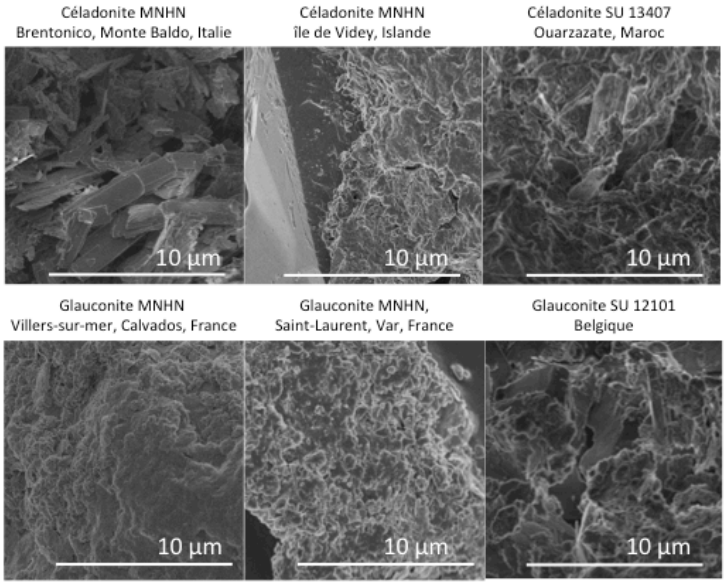


Figure 3.9 : photos de MEB des références de céladonites et de glauconites

1.2.3.Étude des caractéristiques physico-chimiques des minéraux

1.2.3.1. Composition chimique (EDS)

Lors de l'observation au MEB, une analyse élémentaire des références est effectuée afin de connaître leur composition chimique et vérifier les critères de distinction entre la céladonite et la glauconite énoncés dans la littérature (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 : résumé des critères de composition énoncés dans la littérature pour distinguer la céladonite de la glauconite sur la base des rapport des éléments chimiques entre eux

Références	Céladonite	Glauconite	Ferroceladonite
Ospitali, 2008[26]	Si > Mg > Al	Si > Al> Mg	Si > Mg ~ Al
Moretto, 2011[13]	Si/Al ≥ 10 Si/Mg < 10 Si/K ≤ 5 Mg/Al > 1	Si/Al < 10 Si/Mg ≥ 10 Si/K > 5 Mg/Al < 1	
Hradil, 2011[12]	1 < K/(Si/Al) < 1.5	K/(Si/Al) ~ 2	

Les pourcentages atomiques des principaux éléments pour les différents minéraux sont présentés dans le Tableau 3.5. Les échantillons présentent des éléments et des ratios qui correspondent bien à des phyllosilicates exceptés la céladonite de l'île de Videy qui présente un pourcentage important de titane, qui ne correspond pas à la céladonite ou la glauconite. Les critères énoncés dans le Tableau 3.4 sont appliqués sur les données EDX pour chaque échantillon dans le Tableau 3.6.

Globalement, les échantillons de référence correspondent bien à ce qui est annoncé à savoir de la céladonite pour ceux provenant de Brentonico de Monte Baldo et de Ouarzazate, de la glauconite pour les échantillons de Belgique, de Saint-Laurent et de Villers-sur-mer. Pour l'échantillon de l'île de Videy en Islande, il ne correspond pas à une terre verte. Des analyses complémentaires sur la structure sont à réaliser pour confirmer les attributions.

Tableau 3.5 : principaux pourcentages atomiques des éléments sur les différents minéraux

Échantillons	%atomique des principaux éléments									
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ti
Celadonite, Brentonico, Monte Baldo, Italie	61,07		3,81	0,63	20,94		5,75		7,82	
Celadonite, ile de Videy Islande	66,24	0,71	3,47	2,27	10,31		0,11	3,89	7,11	5,53
Celadonite, Ouarzazate, Maroc	46,74	0,17	2,05	0,52	27,36		3,03	0,06	19,94	
Glauconite, Belgique	49,16		2,50	4,10	23,76		6,31		14,18	
Glauconite, Saint-Laurent, Var	66,04		1,93	3,57	16,24	0,81	3,87	0,66	6,88	
Glauconite, Villers-sur-mer, Calvados	68,84		2,01	4.03	16,20	0,08	3,16	0,37	5,36	

Tableau 3.6 : application des critères d'identification de la céladonite et de la glauconite sur les différents échantillons, les critères qui identifie la glauconite sont en rouge et la céladonite, en bleu

Échantillons	Ospitali[26]	Moretto[13]				Hradil[12]
		Si/Al	Si/Mg	Si/K	Mg/Al	K/(Si/Al)
Céladonite, Brentonico, Monte Baldo, Italie	Si > Mg > Al	>10	<10	<5	>1	<<1
Céladonite, ile de Videy Islande	Si > Al > Mg	<10	<10	>5	>1	<<1
Céladonite, Ouarzazate, Maroc	Si >Mg > Al	>10	>10	>5	>1	<<1
Glauconite, Belgique	Si >Al > Mg	<10	~10	<5	<1	~1
Glauconite, Saint-Laurent, Var	Si >Al > Mg	<10	<10	<5	<1	<<1
Glauconite, Villers-sur-mer, Calvados	Si >Al > Mg	<10	<10	>5	<1	<<1

1.2.3.2. Diffractions des rayons X (DRX)

Les principales phases minérales identifiées par DRX sont respectivement pour chaque échantillon la céladonite ou la glauconite. Néanmoins, l'échantillon identifié comme la céladonite de l'Ile de de Videy en Islande dans la galerie minéralogique ne semble pas contenir de la céladonite. En effet, les résultats de l'analyse par DRX (Tableau 3.7) montre que ce minéral n'est pas présent et que deux phases différentes sont identifiées : la labradorite ($(Al,Si)_4O_6$) et le diopside ($CaMgSi_2O_6$). Ainsi, cet échantillon n'est pas analysé par la suite.

Tableau 3.7 : identification des phases minérales par DRX

Échantillons	Minéraux identifiés par DRX (fiche PDF)
Céladonite, MNHN Ile de Videy, Islande	Labradorite (05-001-0013) Diopside (04-0114-3231)
Céladonite SU 13407 Ouarzazate, Maroc	Céladonite (04-014-0727) Quartz (46-1045)
Céladonite, MNHN Brentonico, Monte Baldo, Italie	Céladonite (04-014-0727)
Céladonite MNHN 38.120 Monte Baldo, Vicentini	Céladonite (04-014-0727) Quartz (00-046-1045) Gypse (00-021-0816)
Glauconite, SU 12101 Belgique	Glauconite (00-009-0439) Quartz (00-046-1045) Calcite (01-089-1305)
Glauconite MNHN Saint-Laurent, Var, France	Glauconite (00-009-0439) Quartz (00-046-1045) Calcite (01-089-1304)
Glauconite, MNHN Villers-sur-mer, Calvados, France	Glauconite (00-063-0583) Quartz (00-046-1045)
Glauconite, MNHN 72.44, Villers-sur-mer, Calavados, France	Glauconite (00-063-0583) Quartz (00-046-1045)

Afin de distinguer la céladonite de la glauconite, le comité de nomenclature AIPEA (*Association Internationale Pour l'Étude des Argiles*) conseille de regarder la valeur[17,23] de la distance inter-réticulaire de la reflexion (060) (d_{060}). Si cette dernière est inférieure à 1.510 Å, vers 1.406-1.510 Å, le minéral est de la céladonite. Si, au contraire, la d_{060} est supérieure à 1.510 Å, vers 1.512-1.518 Å, le minéral est alors une glauconite. La valeur de la d_{060} des différents échantillons est reportée dans le Tableau 3.8 et également celle de deux échantillons analysés par Drits[27] utilisés comme référence pour l'attribution des raies de diffraction.

Tableau 3.8 : Correspondance entre l'attribution géologique et la diffraction des rayons X à partir de la d_{060} et en comparant avec des données de la littérature[17,23,27]

Échantillons	d_{060} (Å)	Attribution
Céladonite, SU13407, Ouarzazate, Maroc	1,509	Céladonite
Céladonite, MNHN, Brentonico, Monte Baldo, Italie	1,509	
Céladonite, MNHN 38-120, Monte Baldo, Italie	1,514	Glauconite ?
Glauconite, MNHN72-44, Villers-sur-mer, France	1,514	Glauconite
Glauconite, MNHN, Villers-sur-mer, France	1,512	
Glauconite MNHN, Saint-Laurent, Var, France	1,512	
Glauconite, SU12101, Belgique	1,512	
Céladonite 69 (Drits, 2010)	1,509	Céladonite
Glauconite 68-69 (Drits, 2010)	1,513	Glauconite

Cette étude confirme l'identification réalisée par les galeries de minéralogie lors des prélèvement et l'attribution des fichiers PDF[c] correspondant à la céladonite et à la glauconite sauf pour la terre verte de Monte Baldo MNHN 38-120, dont le diffractogramme ressemble fortement à la glauconite de Villers-sur-mer.

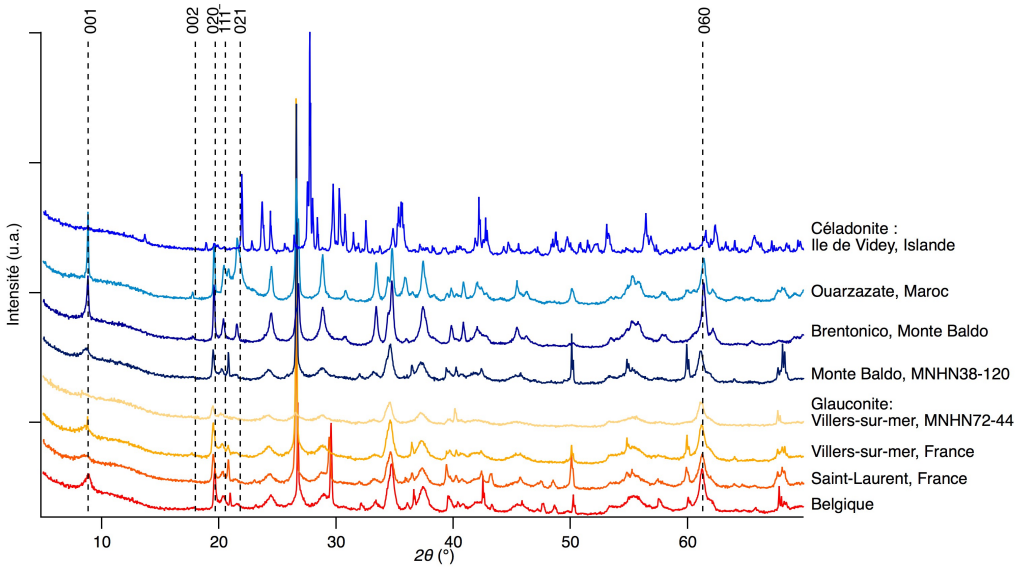


Figure 3.10 : diffractogrammes des références de céladonite et de glauconite des galeries du MNHN et de SU

[c] base de données : EVA PDF4+RDB(2018)

La céladonite et la glauconite présentent les caractéristiques structurales générales des argiles de type mica. Elles sont toutes deux, dioctaédriques (Figure 3.10) La plupart des céladonites étudiées sont des polymorphes ordonnés de type 1M alors que les glauconites de type 2M et sous la forme désordonnée 1Md[28]. Ce qui explique les diffractogrammes mieux résolus pour la céladonite que pour la glauconite[18].
La DRX semble permettre la distinction de la céladonite de la glauconite, néanmoins des analyses complémentaires sont nécessaires afin de valider ces interprétations.

1.2.3.3. Spectroscopie infra-rouge (IR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) révèle pour la céladonite et la glauconite, les bandes d'absorption correspondantes aux vibrations des liaisons des groupes Si-O-M et hydroxyles[10].

La céladonite[18] se distingue de la glauconite par des bandes d'absorption très fines de 250 à 4000 cm^{-1} et deux à quatre bandes d'élongation des hydroxyles particulièrement résolues entre 3530 et 3610 cm^{-1}. La grande résolution des spectres des céladonites[18] reflète leur structure plus ordonnée au sein de leurs feuillets, associée à une très faible substitution de Si par Al dans la couche tétraédrique et une distribution régulière des ions divalents et trivalents dans la couche octaédrique.

La glauconite présente des bandes d'absorption larges avec trois maximas faiblement intenses dans la zone des hydroxyles. Un autre point de distinction entre la céladonite et la glauconite est la bande associée à la vibration de déformation des hydroxyles, à 800 cm^{-1} ; pour les céladonites, elle est totalement décalée à 815 cm^{-1} (Figure 3.11) et pour les glauconites, elle est partiellement décalée et donne un doublet.

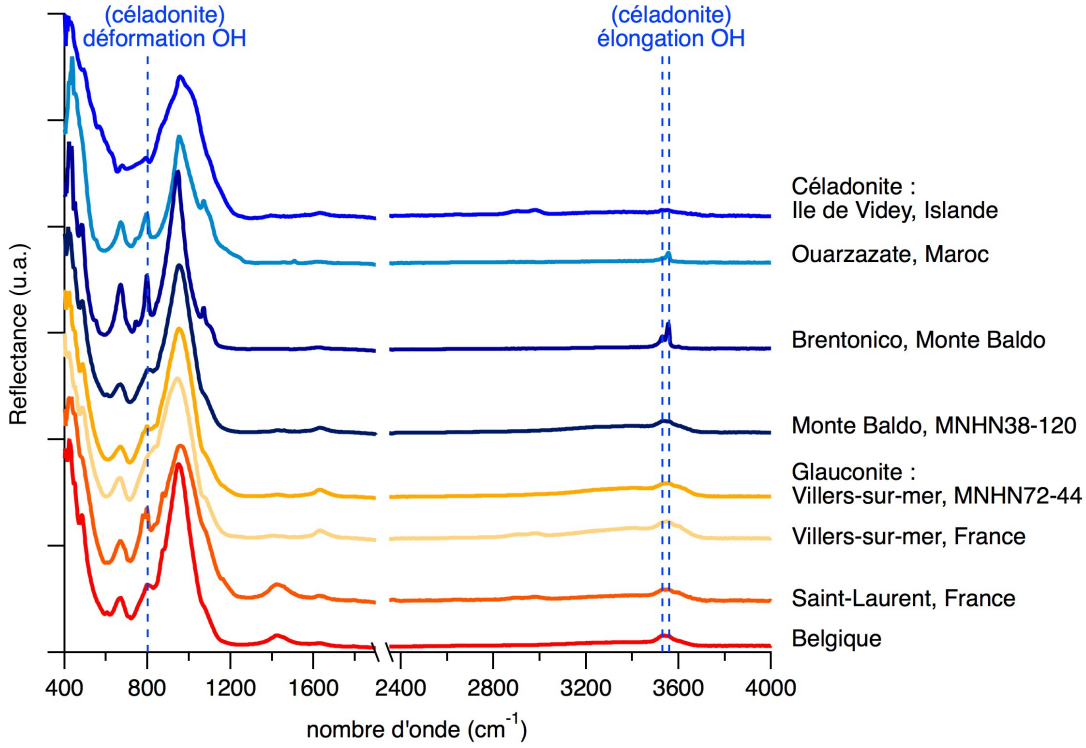


Figure 3.11 : spectres ATR-FTIR de 400 à 4000 cm^{-1} des échantillons de céladonite et de glauconite des galeries de minéralogie

Le spectre de l'échantillon identifié comme la céladonite de l'île de Videy sur la Figure 3.11 ne présente pas de bandes attribuables à de la céladonite. Les échantillons de céladonite de Ouarzazate

et de Brentonico présentent des bandes bien définies dans la zone de 400 à 1100 cm^{-1}, et deux bandes bien résolues dans la zone des hydroxyles (3500-3600 cm^{-1}). L'échantillon céladonite de Monte Baldo (MNHN 38-120) ne présente pas de bandes bien résolues, ni de pics clairement distincts dans la zone des hydroxyles ; il semble plutôt correspondre à une glauconite.

Les échantillons nommés glauconite présentent des bandes plutôt larges[18] ; leurs bandes dans la zone des hydroxyles sont faiblement résolues.

1.2.3.4. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie dans le domaine de l'UV-visible (400 à 900 nm) est couramment utilisée pour identifier les pigments dans les œuvres d'art[13]. Afin de ne pas complexifier l'étude, seules les céladonites et glauconites reconnues comme telles sont caractérisées (Figure 3.12) ainsi que la céladonite de l'île de Videy à titre de comparaison.

Les spectres de réflectance des céladonites d'Ouarzazate et de Brentonico présentent une bande centrée à 522 nm en accord avec la littérature[13]. La glauconite présente un spectre UV-visible caractérisé par un épaulement vers 485 nm et une bande centrée à 569 nm dans la région vert-jaune[13]. La céladonite de l'île de Videy semble s'apparenter plutôt à une glauconite sur la base du spectre UV-visible. Les différentes transitions de Fe^{3+} sont à l'origine des différents minima observés[9].

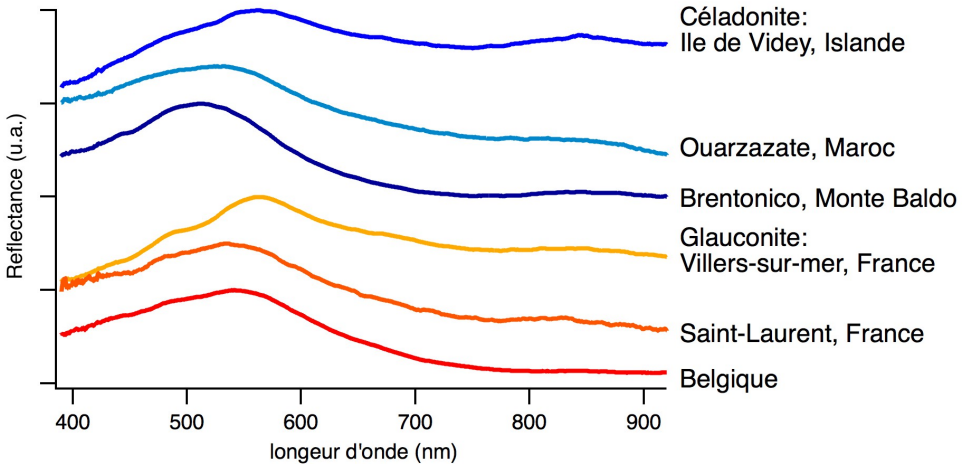


Figure 3.12 : spectres de réflectance de céladonite et de glauconite des galeries minéralogiques

1.2.3.5. Spetroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique appropriée pour étudier les composés du fer et les minéraux[29,30] du sols ; elle permet de caractériser l'environnement du fer. Deux références sont analysées : la céladonite de Brentonico, (Monte Baldo, Italie, MNHN) et la glauconite de Villers-sur-mer (Calvados, France, MNHN), au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR 5249) par les Drs. Geneviève Blondin et Martin Clémancey. Les spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante sont comparés sur la Figure 3.13.

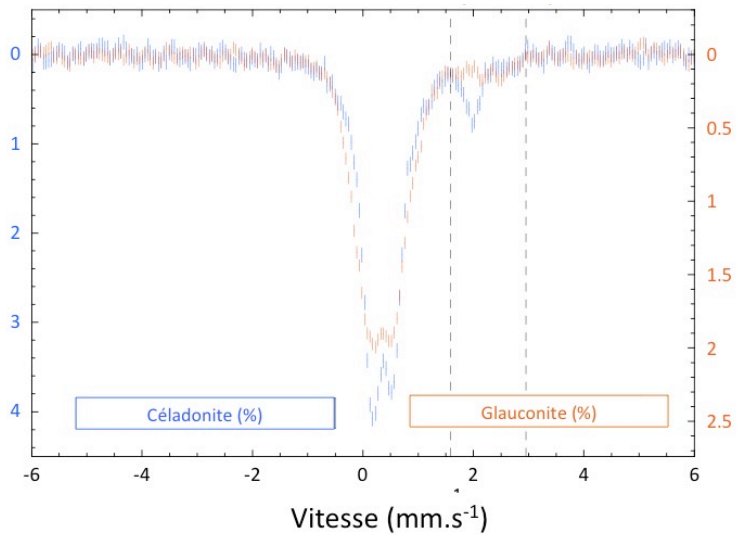


Figure 3.13 : comparaison des spectres Mössbauer à 293 K de la céladonite et de la glauconite, les échelles verticales sont ajustées pour que les aires des spectres soient égales[d], soit des quantités comparables de Fer pour les deux échantillons.

Les deux spectres Mössbauer sont légèrement différents. On peut d'une part observer dans l'intervalle [+1,5 ; +3,0] $mm.s^{-1}$, une différence de l'absorption des vitesses et d'autre part une différence de part et d'autre de l'absorption principale (localisée entre 0 et 0,6 $mm.s^{-1}$). La première est liée aux ions Fe^{II} haut-spin. Chaque type d'ions fer présente une absorption qui peut être reproduite par un doublet, dont l'aire est en première approximation proportionnelle à sa concentration relative dans l'échantillon (voir annexe). Dans le cas des ions Fe^{II} haut-spin, la raie à plus haute vitesse est observée pour des valeurs supérieures à 1,0 voire 1,5 $mm.s^{-1}$, et seuls les ions Fe^{II} haut-spin absorbent dans ce domaine. La Figure 3.13 indique donc que la proportion d'ions Fe^{II} est plus importante dans la céladonite. La seconde différence peut être principalement attribuée aux ions Fe^{III} dont les distributions sont différentes dans les deux minéraux.

Afin d'identifier les différentes contributions du fer et de connaître les environnements des différents ions dans chacun des minéraux, les spectres sont simulés. Plusieurs doublets sont considérés, chacun étant associé à une famille spécifique de sites Fer. Différents paramètres sont pris en compte pour reproduire un doublet :

- δ, le déplacement isomérique, il correspond à la position du barycentre du doublet. La référence est du fer métallique alpha à température ambiante.
- ΔE_Q, l'éclatement quadrupolaire, qui est l'écart entre deux raies d'un même doublet.
- Γ, la largeur de raie qui correspond à la largeur à mi-hauteur de profil lorentzien (même largeur pour les deux raies d'un doublet).

- Simulation de la glauconite

Le spectre Mössbauer de la glauconite représenté sur la Figure 3.14 est simulé en considérant quatre sites de fer, soit quatre doublets.

[d] Une même aire correspond en première approximation à une même quantité de ^{57}Fe.

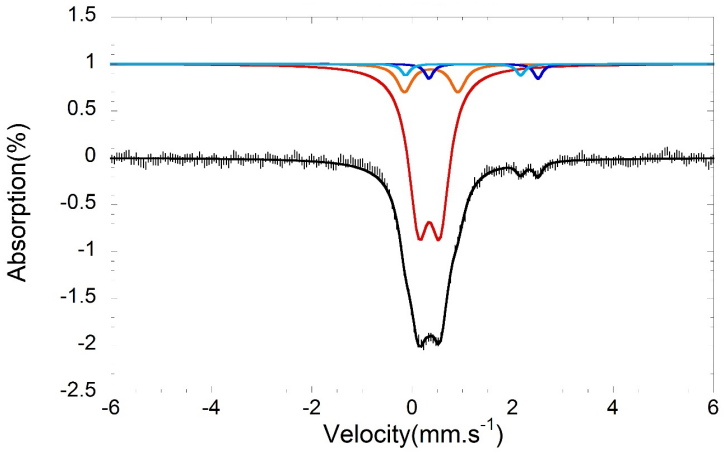


Figure 3.14 : spectre de la glauconite (barres verticales, T = 293 K) et simulation (trait plein noir). Les contributions des sites de fer sont montrées avec le code couleur suivant : Fe^{III}_a (rouge), Fe^{III}_b (orange), Fe^{II}_a (bleu foncé), Fe^{III}_b (bleu clair)

Ce spectre correspond aux spectres Mössbauer attribués aux glauconites caractérisés dans la littérature[11,31–33].

Tableau 3.9 : paramètres Mössbauer pour la glauconite

Échantillons	Doublet	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Attribution	%	%Total
Glauconite	a	0,34(1)	0,42(2)	0,47(2)	Fe^{III}_a	81(1)	93(4)
	b	0,37(5)	1,07(5)	0,32(5)	Fe^{III}_b	12(3)	
	c	1,42(6)	2,2(1)	0,22(8)	Fe^{II}_a	4(3)	7(6)
	d	1,02(8)	2,3(1)	0,23(8)	Fe^{II}_b	3(3)	

- Simulation de la céladonite

Le spectre Mössbauer de la céladonite représenté sur la Figure 3.24 est simulé en considérant également quatre sites de fer, soit quatre doublets.

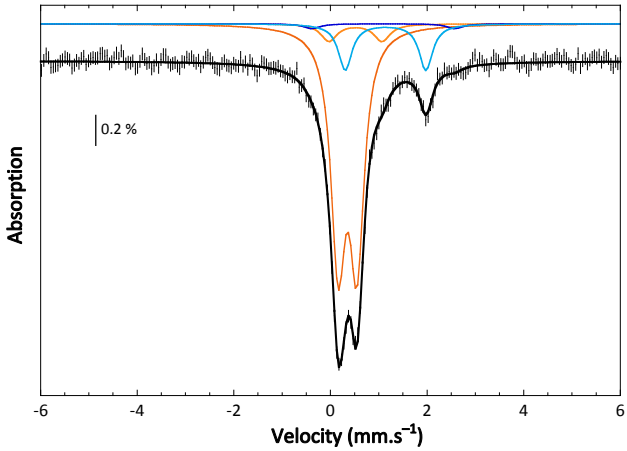


Figure 3.15 : spectre de la céladonite (barres verticales, T = 293 K) et simulation (trait plein noir). Les contributions des sites de fer sont données avec le code couleur : Fe^{III}_a (rouge), Fe^{III}_b (orange), Fe^{II}_a (bleu foncé), Fe^{III}_b (bleu clair)

Ce spectre présente le même profil que les spectres Mössbauer attribués aux céladonites dans la littérature[11,34].

Tableau 3.10 : paramètres Mössbauer pour la céladonite

Échantillons	Doublet	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Attribution	%	%Total
Céladonite	a	0,35	0,39	0,36	Fe^{III}_a	77	83
	b	0,52	1,10	0,40	Fe^{III}_b	7	
	c	1,09	2,96	0,42	Fe^{II}_a	2	17
	d	1,14	1,67	0,34	Fe^{II}_b	15	

Dans cette simulation, le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire des sites Fe^{III}_b ont une valeur assez élevée (Tableau 3.10) par rapport aux valeurs de la littérature, mais des valeurs similaires ont été précédemment attribuées à des sites de Fe^{III} hexacoordonnés[35], sans précision sur la nature des atomes liés au fer. On peut noter la très faible contribution des sites Fe^{II}_a, suggérant qu'il est également possible de reproduire de façon satisfaisante le spectre en ne considérant que trois doublets (deux sites Fe^{III} et un seul site Fe^{II}). Dans cette hypothèse, les paramètres nucléaires des sites Fe^{II} et Fe^{III}_b sont sensiblement différents. Différents jeux de paramètres peuvent donc être utilisés pour modéliser les spectres, ce qui montre la difficulté d'identification de l'environnement du fer dans les deux minéraux.

Les simulations respectives des spectres Mössbauer de la glauconite et de la céladonite montrent que la contribution des sites Fe^{III}_b est plus importante pour la glauconite que pour la céladonite, comme souligné dans la littérature par Vandenberghe et De Grave[29]. Ceci est à mettre en parallèle avec les épaulements observés autour de l'absorption principale. Par ailleurs, il semble que la céladonite possède une quantité plus importante de sites Fe^{II} que la glauconite, ce qui est en accord avec les compositions respectives des deux minéraux. En effet, la glauconite a souvent davantage de substitutions par des ions Fe^{III} que la céladonite[17]. Ceci explique donc la plus forte absorption observée à haute vitesse pour la céladonite. Par ailleurs, cette absorption est souvent peu structurée pour la glauconite.

2. Terres vertes commerciales

Huit pigments identifiés dans le commerce sous le nom de terre verte, sont caractérisés. Ils sont décrits sur la base des données communiquées par les fournisseurs dans le chapitre 2, partie matériaux.

2.1. Observations

Comme le montraient les photos des différentes terres (Figure 3.8), leur observation ne permet pas de reconnaître si la phase minérale majoritaire est de la céladonite ou de la glauconite. Chacune des terres présente des nuances différentes de vert.

2.1.1. Microscope Optique (MO)

De prime abord, lorsque les terres vertes commerciales furent observées sous microscope optique (Figure 3.16), elles semblent présenter les mêmes caractéristiques morphologiques que les références géologiques, une majorité de grains plus ou moins verts, sauf la terre verte de Vérone qui

est composée de grains beige. Toutes les terres sauf les terres vertes de Bohème et de Russie contiennent des grains orange et marron. La terre verte de Chypre a des grains qui tendent vers le jaune alors que la terre bleu-verte de Chypre semble présenter plutôt des grains vert foncé ou pâle et peu de grains tendant vers le jaune. Sous le microscope, elle n'a pas un aspect particulièrement bleuté.

Le plus surprenant est la présence des grains verts vifs des terres vertes de Brentonico, Nicosie et Sennelier. Des grains bleus sont même observables dans la terre verte de Nicosie. Cela ne semble pas usuellement observé dans les références géologiques, ni dans la littérature[24,25].

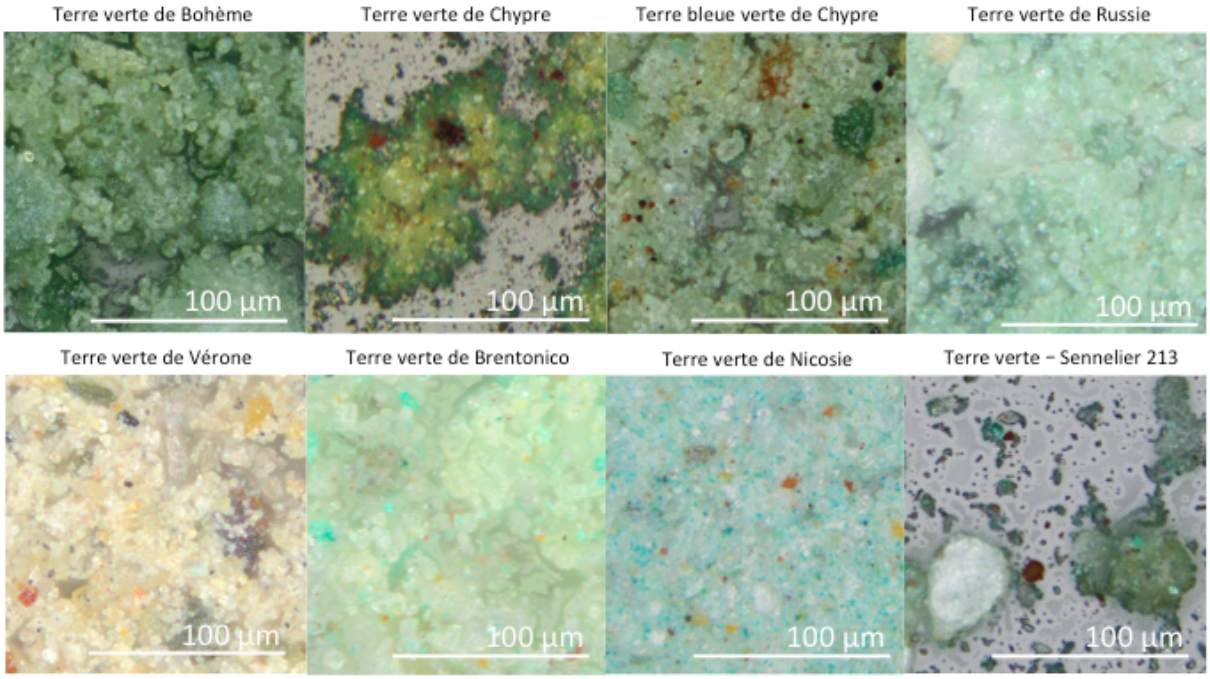


Figure 3.16 : photographies des terres vertes commerciales sous MO au grossissement 20 x.

2.1.2.Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les terres vertes commerciales sont ensuite analysées en microscopie électronique à balayage (MEB) afin de caractériser leur morphologie à l'échelle micrométrique (Figure 3.17). Différentes morphologies sont observées avec une agrégation importante des particules. Néanmoins, des formes et structures se distinguent. Le pigment nommé terre verte de Chypre (TV_Chy) est composé de cristaux de forme parallélépipédique de type lattes qui selon H. Béarat[25], Moretto[13] ou encore Buckley[18] s'identifient à de la céladonite. La terre verte de Russie forme plutôt des rosettes, qui sont identifiées par H. Béarat[25] et Moretto[13] comme des glauconites. La terre verte de Bohème est assez similaire, elle est donc également assimilée à de la glauconite.

Les particules de la terre verte commerciale de Brentonico (TV_Bren) ou encore de Nicosie (TV_Nic) et de Sennelier (TV_Sen) semblent plus plates avec une forme parallélépipédique de taille importante. Ces particules plus compactes et sans une forme lamellaire visible, ne ressemblent pas à des phyllosilicates. Ces pigments ne semblent pas contenir de céladonite ni de glauconite.

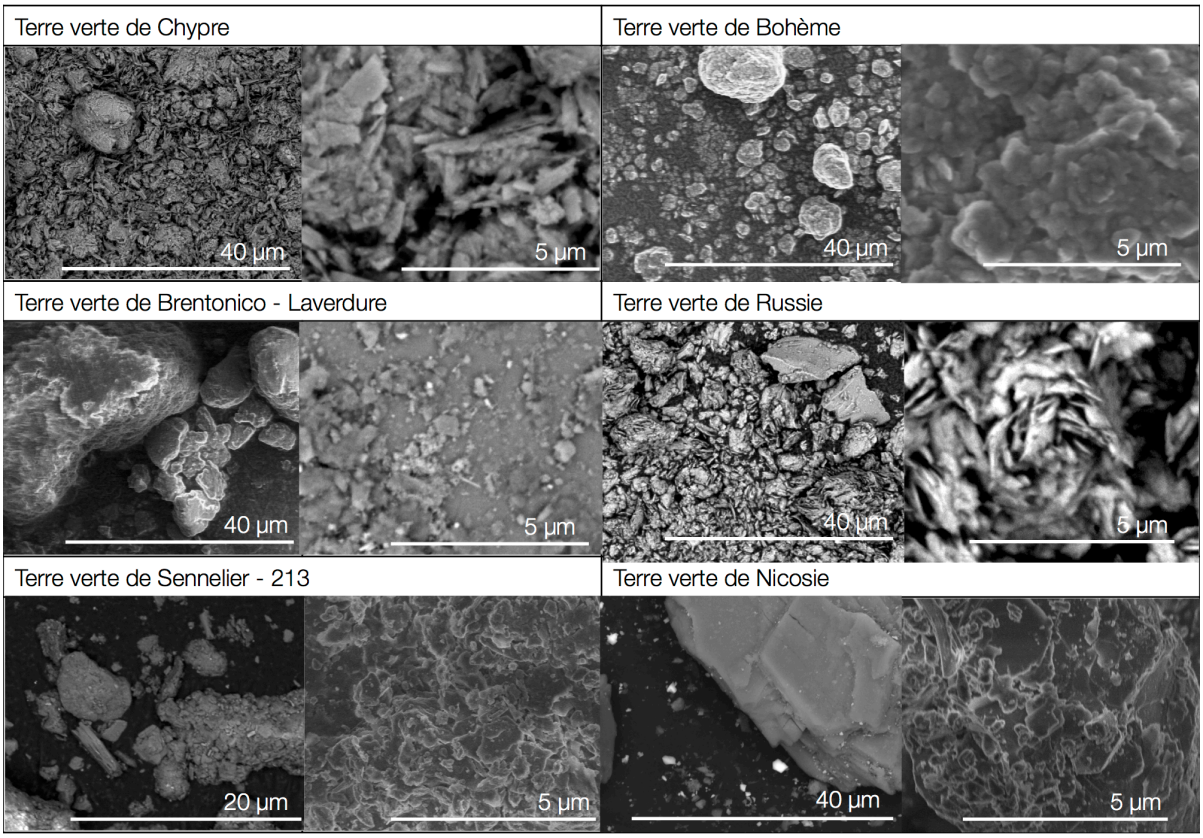


Figure 3.17 : photographies de MEB de différentes terres vertes à deux grossissements

Les pigments vendus dans le commerce sous le nom de terre verte ne semblent pas tous contenir la céladonite ou la glauconite comme nous le supposions. Des analyses de la structure et de la composition de ces matériaux est nécessaire afin de connaître leur composition.

2.1.3.Microscope électronique en transmission (MET)

Seules les terres vertes de Bohème et de Chypre sont observées en microscope électronique en transmission afin de voir les feuillets caractéristiques des céladonites et des glauconites.

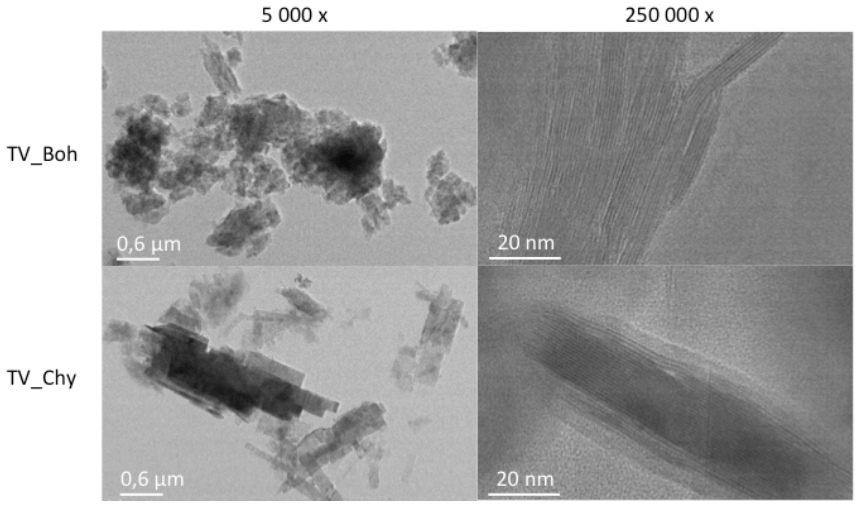


Figure 3.18 : photographies TEM des terres vertes de Bohème (TV_Boh) et de Chypre (TV_Chy)

Sur la Figure 3.18, les photos de gauche montrent que les deux échantillons sont bien distincts. La TV_Boh présente des petites plaquettes regroupées en amas ; la TV_Chy est composée aussi de plaquettes mais ces dernières semblent plus longues et agencées de manière plus ordonnées.

À plus fort grossissement, un empilement de dix à trente feuillets est observé pour les deux terres, dans le cas de la TV_Boh, de longueur 600 nm et pour la TV_Chy 1000 nm.

2.2. Caractérisations physico-chimiques

2.2.1. Diffraction des rayons X

Une première analyse par diffraction des rayons X (DRX) fut effectuée afin d'identifier les phases minérales présentes dans les échantillons. La Figure 3.19 présente les diffractogrammes de rayons X des terres vertes. Les différentes phases identifiées qui les composent sont décrites dans le Tableau 3.11.

Deux groupes de diffractogrammes semblent se distinguer sur la Figure 3.19 : ceux contenant de la céladonite et de la glauconite et ceux n'en contenant pas. En effet, les réflexions (001) et (060) sont nettement visibles sur les terres du premier groupe TV_Boh, TV_Chy, TBV_Chy, TV_Rus et ne le sont pas sur les terres du second groupe TV_Ver, TV_Bren, TV_Nico, TV_Senn.

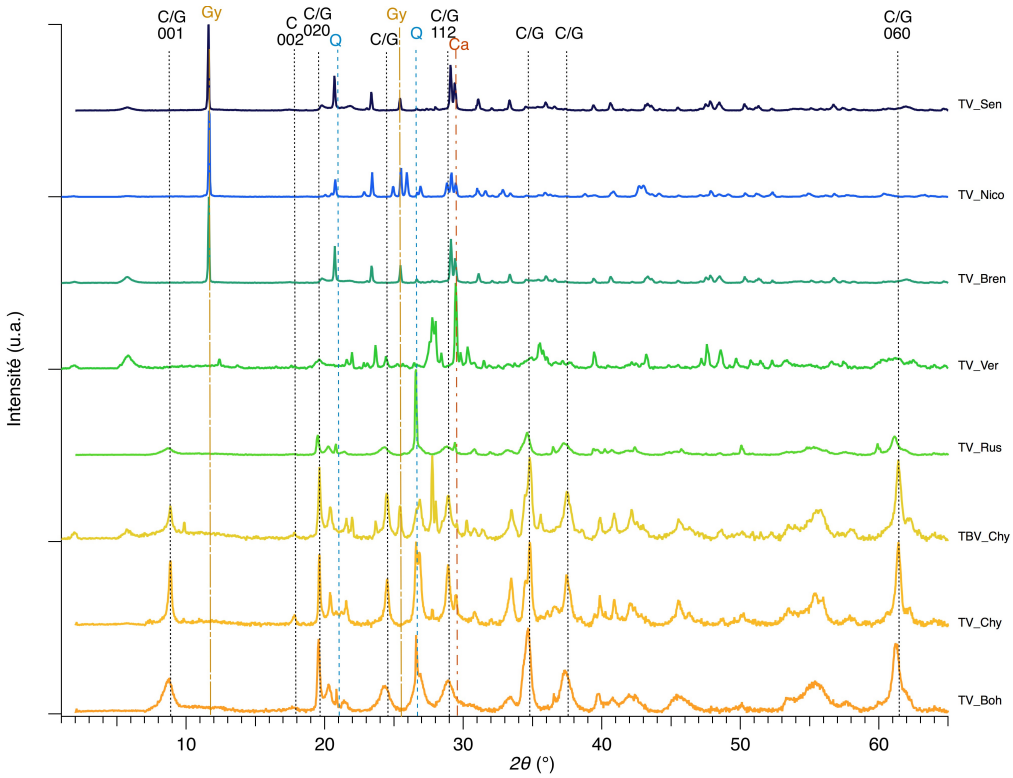


Figure 3.19 : diffractogrammes de Rayons X des terres vertes commerciales. C : céladonite, G : Glauconite, Q : Quartz, Gy : Gypse, Ca : calcite

Ce second groupe de terres semble contenir majoritairement du gypse, de la calcite, du quartz et peut-être de la montmorillonite ou de la muscovite (Tableau 3.11), ce qui explique que sur les clichés de MEB, les phases principales ressemblent à du gypse. La terre verte de Vérone (TV_Ver) du fournisseur Kremer ne contient ni de céladonite ni de glauconite[9,12,36]. Dans les phases identifiées pour cette série, aucune n'est de couleur verte, des analyses supplémentaires sont nécessaires afin de connaître la composition précise de ce groupe de terres. Comme le mentionnent certains auteurs[26,36], le lieu géographique indiqué dans les noms des terres n'indique pas toujours la

provenance du pigment et n'a donc pas la composition minéralogique du gisement historique en ces lieux. Il est probable que cette appellation géographique corresponde à la couleur de la terre qui était autrefois prélevée en ces lieux.

Tableau 3.11 : Identification des phases minérales des terres vertes commerciales par DRX

Échantillons	Minéraux identifiés par DRX (fiche PDF)
TV_Boh	**Glauconite** (00-009-0439)
	Quartz (00-046-1045)
TV_Chy	**Céladonite** (00-049-1840)
	Quartz (00-046-1045)
	Calcite ? (01-066-0867)
TBV_Chy	**Céladonite** (00-049-1840)
	Quartz (00-046-1045)
	Labradorite (05-001-0013)
TV_Rus	**Glauconite** (00-009-0439)
	Quartz (00-046-1045)
	Calcite (01-066-0867)
TV_Ver	Calcite (01-066-0867)
	Anorthite (00-018-1202)
TV_Bren	Gypse (00-021-0816)
	Calcite (01-066-0867)
	Muscovite ? (00-007-0025)
TV_Nico	Gypse (00-021-0816)
	Calcite (01-066-0867)
	Quartz (00-046-1045)
	Montmorillonite ? (00-029-1499)
TV_Sen	Gypse (00-021-0816)
	Calcite (01-066-0867)
	Quartz (00-046-1045)
	Montmorillonite ? (00-029-1499)
	Vanadium borate ? (04-015-9917)

Le premier groupe semble présenter une phase correspondant soit à la céladonite soit à la glauconite (Figure 3.19). Comme les terres vertes sont composées de plusieurs phases, il semble difficile d'étudier les réflexions *hkl* de la céladonite et de la glauconite entre 20 et 40°, comme pour l'analyse des références géologiques. Néanmoins, la réflexion (002) est mieux définie dans les TV_Chy et TBV_Chy ce qui laisse supposer qu'elles contiennent de la céladonite. De plus, leurs pics semblent plus résolus avec des bases moins larges que les TV_Boh et TV_Rus, ceci est particulièrement visible pour la réflexion (001) et (060). Comme pour les références des galeries minéralogiques, le pic de réflexion de la (060) est relevé dans le Tableau 3.12 afin d'identifier la céladonite et la glauconite[18].

Tableau 3.12 : Distinction de la céladonite de la glauconite dans les échantillons TV_Boh, TV_Chy, TBV_Chy et TV_Rus, à partir de la valeur de l'angle 2θ permettant de calculer la distance interreticulaire d_{060}.

Échantillons	Angle 2θ (°)	d_{060} (Å)	Attribution
TV_Chy	61,404	1,508	Céladonite
TBV_Chy	61,392	1,508	
TV_Boh	61,173	1,513	Glauconite
TV_Rus	61,115	1,515	

Comme pour les références des galeries minéralogiques et d'après la littérature[17,28], la céladonite est identifiée si la $d_{060} < 1{,}51$ Å . Dans le cas où la $d_{060} > 1{,}51$ Å, l'échantillon contient de la glauconite. Ainsi, les terres provenant de Chypre semblent contenir de la céladonite, comme l'identifie également Hradil[9] qui constate également la présence d'une faible quantité de smectite. Les terres de Bohème et de Russie contiennent majoritairement de la glauconite (Tableau 3.12), comme déjà observé par Rafalska-Lasocha[36].

Des analyses quantitatives par affinement Rietveld[37] ont été réalisées par les Dr. Pauline Martinetto et Catherine Dejoie à l'ESRF sur la ligne ID22 sur une partie des échantillons afin de déterminer les teneurs des phases présentes.
Ces analyses plus poussées confirment globalement les résultats précédement observés avec la DRX de laboratoire (d8, Bruker). Néanmoins, elles permettent de mettre en évidence la présence de montmorillonite dans tous les échantillons analysés (Tableau 3.13).

Cette quantification permet aussi de rendre compte de l'influence de la concentration des minéraux sur les variations de textures entre les terres vertes lors de leur mélange avec de l'eau ou un liant.

Tableau 3.13 : Identification et pourcentage des phases caractérisées par analyses Rietveld de quatre terres vertes commerciales (m : phase mineure, non quantifiée)

Échantillons	Céladonite	Montmorillonite	Quartz	Muscovite	Calcite	Gypse	Anhydrite	Anorthite	Heulandite	Dickite	Azurite
TV_Boh	88,12	9,85	2,04							m.	m.
TV_Cyp	71,15	15,35	8,50		5,00			m.	m.		
TBV_Cyp	66,13	18,25					4,54	11,07	m.		
TV_Bren		31,25	1,02	0,82	27,46	39,46	m.				

2.2.2.MEB-EDX

Lors de l'observation au MEB, une microanalyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) est effectuée afin de quantifier les éléments présents dans les échantillons. En effet, la céladonite et la glauconite ont des substituions différentes en fer, aluminium ou magnésium. La glauconite est caractérisée par davantage de substitutions de silicium par de l'aluminium dans sa couche

tétraédrique et parfois des ions sodium dans son espace interfoliaire. À l'opposé, la céladonite contient peu d'aluminium dans sa couche tétraédrique. Ainsi, comme vu pour les références géologiques (1.2.3.1, page 65), la littérature mentionne différents rapports entre les éléments majoritaires permettant la distinction des deux minéraux (Tableau 3.4).

Dans le Tableau 3.14, de prime abord, le pourcentage molaire en silicium est le plus élevé pour toutes les terres sauf pour TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen qui contiennent plus de soufre et de calcium.

Le potassium, le sodium et le calcium sont les cations interfoliaires possibles dans les phyllosilicates ; leur présence est source d'information sur la famille de phyllosilicate à laquelle appartient le minéral, en effet les micas sont majoritairement composés de potassium, les smectites de sodium ou de calcium. Néanmoins cette comparaison est à considérer avec précaution car comme la DRX l'a montré nous sommes en présence d'un mélange de phases.

Les TV_Boh, TV_Chy, TBV_Chy, TV-Rus et TV_Ver contiennent majoritairement du potassium ce qui prouve qu'elles contiennent des micas, alors que les autres échantillons contiennent majoritairement du calcium, Il serait hâtif de conclure que ces terres sont composées majoritairement de smectite, surtout que leur pourcentage en soufre est très élevé ce qui confirmerait la présence de gypse ($CaSO_4$).

Tableau 3.14 : Pourcentage molaire des principaux éléments chimiques des terres vertes

Échantillons	$\%_{mol}$														
	Si	**Mg**	**Al**	**K**	**Fe**	**Na**	**Ca**	**P**	**S**	**Ti**	**Cl**	**Cu**	**Sr**	Ba	Co
TV_Boh	20.80	2.21	5.06	4.03	5.87	0.54	0.08	0.08	0.14						
TV_Chy	16.74	4.35	2.30	2.33	5.97	0.79	1.68	0.24	0.19	0.24	0.05				
TBV_Chy	19.22	2.72	2.97	2.57	4.23	0.58	0.78		0.29	0.26					
TV_Rus	20.46	1.46	3.64	3.20	8.30	0.19	1.48	0.68	2.20	4.25					
TV_Ver	16.91	4.31	4.40	0.70	3.49	0.96	5.55	0.06		0.18					
TV_Bren	6.73	0.58	3.14	0.51	8.27	0.36	7.76	0.12	10.24	0.64	2.74	0.50	12.16	14.81	
TV_Nico	0.00	0.00	0.00				11.17		8.09					8.85	0.49
TV_Sen	8.09	0.45	2.82	0.16	0.90	0.08	8.07	0.02	3.62	0.14	0.07				

Bien que nous soyons conscient du mélange de phases présent dans les échantillons, les critères des publications d'Ospitali (2008), de Moretto (2011) et d'Hradil (2011) sont considérés sur tous les échantillons contenant le plus de fer dans le Tableau 3.15, Ceci permet de valider l'utilisation des ratios sur des moyennes lors de mélange de phases.

Tableau 3.15 : Comparaisons des rapports molaires des éléments chimiques selon les critères énoncés par Ospitali, Moretto et Hradil, Valeurs en rouge : glauconite, en bleu foncé: céladonite, en bleu plus clair : ferrocéladonite, et en noir : non applicable

Échantillons	Ospitali, 2008	Moretto, 2011				Hradil, 2011
		Si/Al	Si/Mg	Si/K	Mg/Al	K/(Si/Al)
TV_Boh	Si > Al > Mg	<10	~10	>5	<1	~1
TV_Chy	Si > Mg > Al	<10	<10	>5	>1	<<1
TBV_Chy	Si > Al ~ Mg	<10	<10	>5	≤1	<<1
TV_Rus	Si > Al > Mg	<10	>10	>5	<1	<<1
TV_Ver	Si > Al ~ Mg	<10	<10	>5	≤1	<<1

Les critères d'Ospitali qui sont les plus simples permettent une identification rapide et plutôt claire pour chaque échantillon étudié. Le ratio calculé par Hradil semble complètement inapplicable à nos échantillons. Les valeurs obtenues ne sont pas dans la gamme qu'il considère ; tous semblent très inférieur à 1 et donc seraient considérés selon son critère comme de la céladonite, cela est sûrement lié au mélange de phases.

Les critères de Moretto semblent plus applicables et donner des résultats cohérents avec ceux d'Ospitali pour toutes les terres sauf les TV_Chy, TBV_Chy et TV_Ver. En effet, la comparaison des ratios donnés par Moretto, n'est pas claire pour ces échantillons, elle ne permet pas de conclure l'attribution pour ces minéraux. Ni la céladonite, ni la glauconite ne semble identifiable dans la TV_Ver, sa concentration importante en calcium avec une absence de soufre, laisse supposer la présence de calcite.

D'après les résultats précédents, appliquer ces critères aux autres terres ne semble pas approprié, En effet, selon les critères d'Ospitali et de Moretto, elles contiendrait de la glauconite.

Les résultats de l'analyse EDX qui sont ici moyennés sur différents grains (> 10) des échantillons montrent que ces derniers ne sont pas homogènes et rendent l'identification difficile entre la céladonite et la glauconite sur la base d'une moyenne de la composition chimique, une étude grain par grain serait nécessaire. Néanmoins, en considérant les critères d'identification d'Ospitali, ils confirment la présence de céladonite dans la TV_Chy, de glauconite dans les TV_Boh et TV_Rus et d'une phase majoritaire en gypse pour les TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen.

2.2.3.Spectroscopie infra-rouge, IR

Les caractérisations cristallographique, morphologique et élémentaire semblent difficiles à interpréter seules pour identifier la céladonite et glauconite dans les pigments que nous analysons. Néanmoins, bien que les critères ne soient pas tous applicables, leurs résultats convergent dans les attributions.

La spectroscopie infra-rouge pouvant être réalisée in situ sur les œuvres est une caractérisation pratique et facile à mettre en place pour caractériser les liaisons au sein d'un échantillon. Largement connue pour l'identification de molécules organiques, elle est également utile pour les composés inorganiques. Afin de vérifier son application à nos pigments commerciaux, elle est réalisée en proche (SWIR, *Short Wavelength Infra Red*, 4000 à 10700 cm^{-1}) et moyen infra-rouge (MIR, *Mid Infra Red*, 650 à 4000 cm^{-1}).

- Moyen infra-rouge (MIR)

Les spectres de réflectance en moyen IR sont acquis de 650 à 4000 cm^{-1} pour l'ensemble des terres vertes commerciales et sont normalisés. La céladonite[18] est caractérisée par un spectre plus résolu surtout dans la zone de 3400 à 3700 cm^{-1}, la glauconite dans cette même zone se caractérise par la présence de trois bandes larges. Sur ce premier critère d'observation, la Figure 3.20 montre qu'il a trois groupes d'échantillons :

- le premier groupe composé des TV_Chy et TBV_Chy pour lesquels le spectres sont bien résolus et particulièrement dans la zone de 3400 à 3700 cm^{-1} avec trois maxima. Il peut donc être à première vue assimilée à de la céladonite.
- Le deuxième groupe composé des TV_Boh, TV_Rus et TV_Ver, se distingue par des spectres moins résolus et présentant les caractéristiques de la glauconite dans la zone de 3400 à 3700 cm^{-1}, les échantillons de ce groupe contiennent sûrement de la glauconite.
- Le troisième groupe composé des TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen avec des spectres peu résolus, présentant une bande large de 3000 à 3700 cm^{-1}, trop large pour être associé à de la glauconite. De plus, ces spectres présentent des bandes entre 1300 et 1750 cm^{-1} qui ne sont pas caractéristiques de la céladonite et de la glauconite.

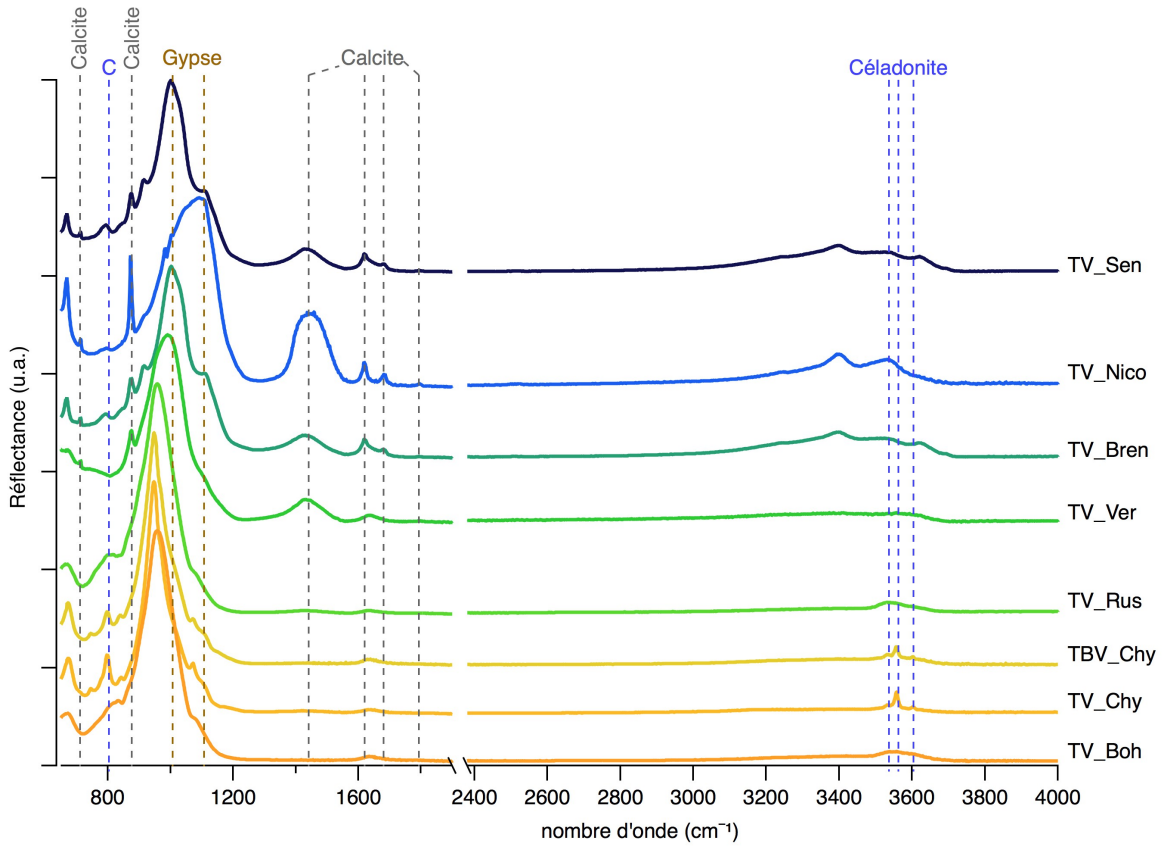


Figure 3.20 : spectres de réflexion en moyen IR (650-4000 cm^{-1}) des terres vertes commerciales

Le même si le pigment PG7 (le vert de phtalocyanine) était présent de nombreux pics fins seraient observés dans la zone de 650 à 1450 cm^{-1}.

Tableau 3.16 regroupe les bandes de vibrations présentes dans les différents échantillons afin d'identifier les composés observés dans les pigments commerciaux étudiés dans ce travail.

Dans la zone 650-1750 cm^{-1}, tous les spectres (Figure 3.20) présentent leur bande la plus intense vers 1000 cm^{-1} caractéristique des liaisons[38] Si-O-métal d'un phyllosilicate, phase majoritaire de la plupart des échantillons étudiés.

Pour les échantillons TV_Boh, TV_Chy, TBV_Chy, TV_Rus et TV_Ver, cette bande se situe avant 1000 cm^{-1} alors que pour les terres vertes du troisième groupe identifié ci-dessus (TV_Nico, TV_Bren, TV_Sen), elle se situe après.
Dans la littérature, les céladonites présentent leur bande Si-O à 970-975 (Grissom[24], 1986), 949 (Ospitali[26], 2008), 953 (Moretto[13], 2011), 956, 975 cm^{-1} (Buckley[18], 1978). Les bandes à 972 et 1075 cm^{-1}, correspondent à la distorsion de la liaison Si-O dans le plan et à 1105 cm^{-1}, perpendiculairement au plan. Pour la glauconite, la bande Si-O la plus intense est large, elle se trouve à 970 (Ospitali[26], 2008), 1034 (Moretto[13], 2011), 999, 986 cm^{-1} (Buckley[18], 1978).

Pour revenir aux premier et deuxième groupes composés respectivement de céladonite et de glauconite, la principale différence entre ces deux groupes est la résolution des bandes. Le premier groupe composé des TV_Chy et TBV_Chy présente un spectre plus résolu que le second groupe. Entre 650 et 1000 cm^{-1}, les bandes correspondent aux déformations des liaisons des hydroxyles liés aux cations octaédriques. À 1636 cm^{-1}, l'eau présente au contact des feuillets est visible. Dans la région de 3500 à 3600 cm^{-1}, zone de vibration correspondant aux élongations des hydroxyles, trois pics résolus sont visibles pour la céladonite alors que pour la glauconite, une large bande est visible avec trois larges pics moyennement résolus. La TV_Ver est difficile à identifier dans cette zone car une bande très large semble présente, laissant supposer qu'elle est composée de glauconite.

Pour les terres vertes du troisième groupe, il semble peu probable qu'elles contiennent de la céladonite et/ou de la glauconite mais sûrement une smectite[12,39] dont la bande Si-O-Si est à 1000 cm^{-1}. La bande vers 915 cm^{-1} identifiée comme la bande d'absorption Al-Al-OH des smectites est aussi visible sur les trois échantillons ; une smectite est donc effectivement présente dans ces échantillons. Dans cette zone, se trouve aussi les vibrations de l'ion sulfate, présent dans le gypse[40], SO_4^{2-}, à 1000 et 1100 cm^{-1}, qui se confondent sûrement avec les bandes des smectites. Néanmoins, l'eau du gypse présente une bande très forte légèrement dédoublée à 3500 cm^{-1} qui est visible sur le spectre de TV_Nico et sûrement confondu pour les TV_Bren et TV_Sen avec la bande d'absorption de l'hydroxyle lié aux Al des smectites[9] (3620 cm^{-1}).

De plus, les échantillons de ce groupe présente une large bande vers 1430 cm^{-1} qui correspond à l'élongation asymétrique[40,41] de CO_3^{2-} (1425-1435 cm^{-1}). Cela implique la présence de calcite, cette bande est aussi visible dans la TV_Ver. Deux autres bandes de la calcite, à 710 cm^{-1} (déformation symétrique de CO_3^{2-}) et à 871 cm^{-1} (déformation asymétrique de CO_3^{2-}), sont aussi visibles sur ces quatre spectres (TV_Ver ; TV_Bren ; TV_Nico ;TV_Sen) et absentes des autres spectres. La couleur verte de la TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen ne semblant pas provenir de la présence de céladonite ou de glauconite, un colorant organique est recherché dans ces échantillons, mais rien ne semble concluant jusqu'à présent. Le vert malachite ne semble pas présent en comparant son spectre[42] avec ceux de nos échantillons. De même si le pigment PG7 (le vert de phtalocyanine) était présent de nombreux pics fins seraient observés dans la zone de 650 à 1450 cm^{-1}.

Tableau 3.16 : attributions des bandes de vibration IR des terres vertes commerciales d'après la littérature, zone en bleu, céladonite, en blanc, montmorillonite, en rose : glauconite, en gris : calcite, en beige, gypse

Échantillons								Attribution	Composés
TV_Boh	TV_Chy	TBV_Chy	TV_Rus	TV_Ver	TV_Bren	TV_Nico	TV_Sen		
669,1	672,9	672,9	669,1	668,2	668,2	668,2	668,2	Déformation OH liée aux cations octaédriques	Glauconite
				712	712	712	712	$CaCO_3$	Calcite
	746	745						Déformation OH liée aux cations octaédriques	Céladonite
	799,6	798			793	795	794	Déformation du réseau, Al(Fe)MgOH, déformation SiO	Céladonite
819,2			814					FeFeOH, déformation OH liée aux cations octaédriques	Glauconite
832,8								Déformation OH liée aux cations octaédriques	Glauconite
	842	839						AlMgOH, déformation OH liée aux cations octaédriques	Céladonite
					848			AlAlMgOH, déformation OH liée aux cations octaédriques	Montmorillonite
				875,1	874,2	872,3	874,2	$CaCO_3$	Calcite
905,9								Déformation OH liée aux cations octaédriques	Céladonite
					915	920,8	914	AlAlOH, déformation OH liée aux cations octaédriques	Montmorillonite
959	946,9	947	957,1					Élongation dans le plan SiO	Céladonite
	968,3	969,2						Distortion SiO dans le plan	Céladonite
				989		982,3		SiOSi(Al)	Glauconite
		1011			1002	1003,7	1001,8	Ion sulfate	Gypse
1076,4	1071	1071,7						Distortion SiO dans le plan	Céladonite
			1081,1			1092		SiO4, élongation et torsion ; distortion SiO perpendiculaire au plan	Glauconite
		1108,1			1108		1104	Ion sulfate	Gypse
				1430,5	1430	1430	1430,5	Élongation asymétrique CO_3^-	Calcite
					1617,9	1617,9	1617,9	$CaCO_3$ eau d'hydratation	Calcite
1635,6	1635,6	1636,5	1636,5	1635,6				Torsion des OH ; eau dans les silicates	Céladonite/Glauconite
					1681,2	1685	1680,3		
					1794	1794	1793,1	$CaCO_3$ eau d'hydratation	Calcite
					3395,1	3400	3400	Eau du gypse	Gypse
					3529,3	3529,3		Eau du gypse	Gypse
3534	3534	3532,1	3538					$Fe^{3+}Fe^{3+}$, élongation de la liaison OH dépend du cation	Céladonite/Glauconite
3558,2	3558,2	3557,2		3558,2				$AlFe^{2+}$, $MgFe^{3+}$, élongation de la liaison OH dépend du cation	Céladonite/Glauconite
3598,3	3602	3602						AlMg, élongation de la liaison OH	Céladonite/Glauconite
					3621,6	3631,8	3620	AlAl, élongation de la liaison OH	Céladonite/Glauconite

La terre verte se distingue en moyen infra-rouge, grâce à la résolution de son spectre et principalement dans la région des élongations des hydroxyles (3500-3600 cm^{-1}) par la présence de trois bandes bien résolues pour la céladonite et une bande large pour la glauconite.

Comme résumé dans le Tableau 3.17, la céladonite est identifiée dans les terres vertes et bleues-vertes de Chypre, la glauconite dans les terres vertes de Bohème, de Russie et sans grande certitude dans la terre verte de Vérone. Les terres vertes de Brentonico, Nicosie et Sennelier ne contiennent ni de la céladonite ni de la glauconite mais de la montmorillonite, de la calcite et du gypse. Dans cette gamme de nombre d'ondes, la spectroscopie infra-rouge ne permet pas d'identifier les autres pigments ou colorants présents.

Tableau 3.17 : composés identifiés au sein des échantillons par spectroscopie en moyen infra-rouge (650-4000 cm^{-1})

Échantillons	Composés identifiés par IR
TV_Boh	Glauconite
TV_Chy	Céladonite
TBV_Chy	Céladonite, gypse
TV_Rus	Glauconite
TV_Ver	Glauconite ?, calcite
TV_Bren	Montmorillonite, calcite, gypse
TV_Nico	Céladonite ?, Montmorillonite, calcite, gypse
TV_Sen	Montmorillonite, calcite, gypse

- Proche infra-rouge (SWIR)

L'analyse en proche infra-rouge est réalisée de 1000 à 2500 nm (soit de 10723 à 4000 cm^{-1}). Sur la Figure 3.21, deux groupes de pigments se distinguent. Le premier présente quatre bandes dans la zone de 4000 à 4500 cm^{-1} (2200-2500 nm) alors qu'elles sont absentes dans le second groupe.

D'après Bishop[3], la céladonite présente des bandes liées à la combinaison des hydroxyles avec les cations des couches octaédriques. Elles sont à 2257 nm pour les cations $Al^{3+}Fe^{3+}$ (ou Mg^{2+}), à 2302 nm pour Fe^{3+} Fe^{3+}, à 2348 nm pour Mg^{2+} Mg^{2+} Mg^{2+} et une bande additionnelle à 2470 nm sans attribution. Ces bandes sont observées dans la TV_Chy (2253 ; 2303 ; 2348 ; 2470 nm soit 4439 ; 4342 ; 4259 ; 4049 cm^{-1}), et la TBV_Chy (2258 ; 2303 ; 2348 ; 2470 soit 4429 ; 4342 ; 4250 ; 4049 cm^{-1}).

La glauconite, ayant une structure très similaire à la céladonite, présente également des bandes liées à la combinaison de ces hydroxyles avec les cations des couches octaédriques à 2317 nm pour les cations Fe^{3+} Fe^{3+} et à 2366 nm pour Fe^{2+} Fe^{2+} Fe^{2+}. Bishop[2] identifie aussi deux bandes additionnelles à 2480 et 2510 nm. Elles sont observées dans la TV_Rus (2314 ; 2364 ; 2448 ; 2476 nm soit 4322 ; 4230 ; 4085 et 4039 cm^{-1}). La TV_Boh présente une bande identifiée dans la céladonite à 2258 nm (4429 cm^{-1}) puis trois bandes identifiées comme appartenant à la glauconite (2314 ; 2364 ; 2503 nm soit 4322 ; 4230 ; 3995 cm^{-1}).

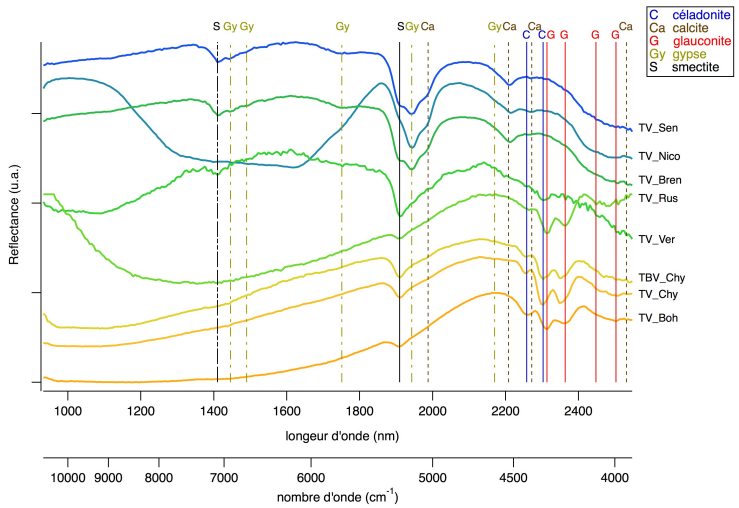


Figure 3.21 : spectres SWIR en nanomètre des terres vertes commerciales avec l'identification des bandes

Dans toutes les terres sauf la TV_Nico, la combinaison de l'eau est observée à 1910 nm (5236 cm^{-1}). Elles semblent donc toutes - sauf la TV_Nico - contenir une smectite sûrement de la montmorillonite.

Le deuxième groupe qui d'après les résultats ci-dessus ne contient pas de céladonite ni de glauconite, présente des bandes d'absorption relatives au gypse et à la calcite. Le gypse[43,44] est caractérisé par des bandes intenses à 1446; 1490 ; 1751 et 1944 ; 2170 nm (6916 ; 6711 ; 5711 ; 5147 ; 4608 cm^{-1}) observables sur les spectres des pigments TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen. La calcite[43,45,46] présente diverses harmoniques qui sont visibles dans les TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen à 1983 ; 2208 ; 2272 ; 2532 nm soit 5043; 4529 ; 4401 ;3949 cm^{-1}).

La TV_Ver semble être à part des deux groupes. Son spectre est assez bruité et elle ne présente que très peu de bandes : deux bandes qui sont pour l'une identifiée à de la céladonite à 2303 nm (4342 cm^{-1}) et pour l'autre à de la glauconite à 2448 nm (4085 cm^{-1}). Les principales bandes du gypse sont également identifiées dans ce spectre à 1446 ; 1490 ; 1751 nm (7092 ; 6916 ; 6711 ; 5711 cm^{-1}).

L'analyse dans cette gamme spectrale (900 à 2500 nm) a permis d'identifier les composés inorganiques présents dans les échantillons (Tableau 3.18) ; aucun composé organique n'a été détecté.

Tableau 3.18 : identification des phases par l'analyse SWIR dans les TV commerciales

Échantillons	Phases attribuées grâce à la spectroscopie SWIR
TV_Boh	Glauconite, montmorillonite
TV_Chy	Céladonite, montmorillonite
TBV_Chy	Céladonite, montmorillonite
TV_Rus	Glauconite, montmorillonite
TV_Ver	Gypse, montmorillonite
TV_Bren	Calcite, gypse, montmorillonite
TV_Nico	Calcite, gypse, montmorillonite
TV_Sen	Calcite, gypse, montmorillonite

2.2.4.Spectroscopie UV-visible et colorimétrie

Les terres vertes présentent différentes nuances de vert ; afin de quantifier les variations de couleur, les spectres UV – visible des différentes terres sont réalisés et les indices colorimétriques *L*a*b** sont calculés.

- Spectres UV – visible

L'étude de la zone visible[2] étendue de 300 à 1200 nm permet d'observer les bandes des transitions électroniques ; en effet, des bandes de champ cristallin et de transfert de charge du fer peuvent être visibles sur les spectres.

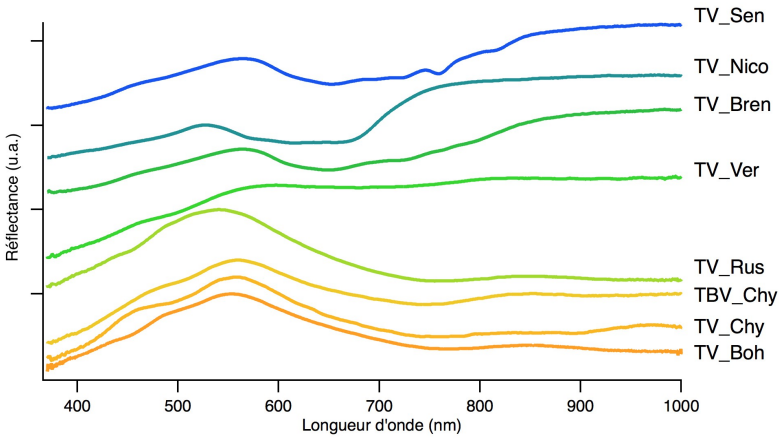


Figure 3.22 : spectres des terres vertes commerciales de 400 à 1000 nm avec les bandes d'attribution à la céladonite et glauconite d'après Moretto[13] (2011).

Sur la base des spectres de réflectance (Figure 3.22), deux groupes peuvent être distingués : le groupe des terres vertes à base de céladonite ou de glauconite et le groupe des autres « terres » n'en contenant pas.

Dans la littérature, certains auteurs proposent une distinction entre la céladonite et la glauconite basée sur la position des maxima de bandes de réflectance. Cependant, les transitions électroniques à l'origine de ces bandes d'absorption[9] peuvent être observées dans les deux cas. La présence d'autres phases (i.e. oxydes de fer) dans les terres peuvent fortement modifier l'allure du spectre de réflectance, ce qui rend l'interprétation encore plus complexe. Pour pouvoir proposer une attribution correcte, une méthodologie de traitement de ces spectres (quantitative) devrait être développée et appliquée avec prudence.

- Colorimétrie

Visuellement les différentes terres vertes ne présentent pas de grandes différences de couleurs ; seule la terre verte de Vérone (TV_Ver) est de couleur plutôt marron. Globalement, les nuances sont vertes plus ou moins foncés et tendant vers le jaune ou le bleu. Afin de vérifier cela et pouvoir quantifier les variations des nuances, des mesures colorimétriques sont réalisées en considérant l'espace *L*a*b** CIE[e] 1976. *L** mesure la clarté, *a** et *b** définissent l'écart de la couleur par rapport à une couleur grise de même clarté.

[e] Commission Internationale de l'Éclairage

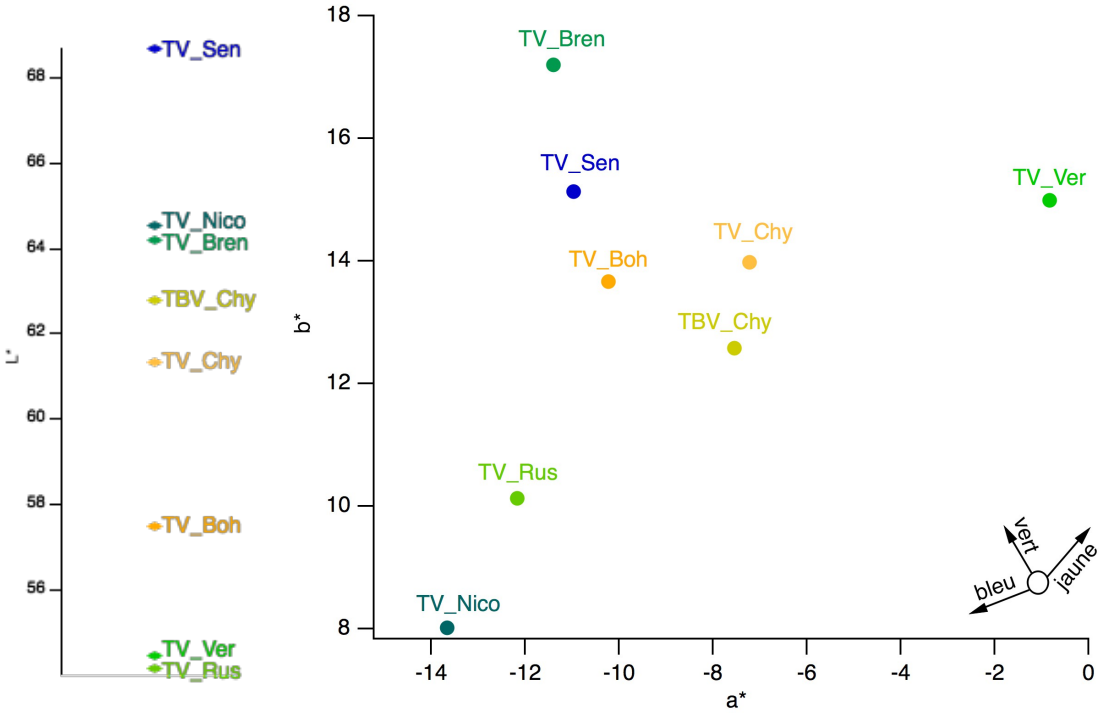


Figure 3.23 : coordonnées L*a*b* des terres vertes commerciales dans l'espace L*a*b* CIE 1976.

Comme représenté sur la Figure 3.23, toutes les terres vertes, sauf la TV_Ver ont une valeur de *a** entre –15 et –6 soit dans la zone bleue-verte. Leur valeur de *b** est comprise entre 6 et 20. Cela correspond en effet à la zone verte du cercle chromatique. L'indice *L** indique la clarté des échantillons c'est à dire s'ils sont plus ou moins foncés, les valeurs sont comprises entre 50 et 70 ce qui indique que nous sommes plutôt dans la zone claire que foncée.

Cette technique ne permet donc pas d'identifier les terres par le biais de la couleur uniquement.

2.2.5.Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été réalisée au CRCC (Centre de recherche sur la conservation des collections, MNHN) par Alice Gimat, ATER au LAMS en 2016-2017. Cette spectroscopie, développée afin d'être portable est largement utilisée dans le domaine du patrimoine afin de réaliser des analyses non-invasives. Elle est à la fois sensible aux molécules organiques et composés inorganiques.
Les spectres Raman obtenus sont peu résolus et les bandes de vibrations ne sont pas très intenses pour l'ensemble des échantillons. Néanmoins, les bandes de vibrations observées sur les spectres sont reportées dans le Tableau 3.19, avec leur attribution ainsi que le composé auquel elles sont associées. Certaines bandes n'ont pu être attribuées avec certitude.
L'identification de la céladonite et de la glauconite est basée sur le travail d'Ospitali[26] :

- dans la région relative aux vibrations internes de la couche octaédrique de 100 à 300 cm^{-1} :
  - céladonite : 176 ; 200 ou 217 ; 275 cm^{-1}
  - glauconite : 264 cm^{-1}
- dans la région relative aux vibrations liées aux SiO_4 de 300 à 1000 cm^{-1} :
  - céladonite : 320 ; 357 ; 395 ; 548 ; 589 ; 701 et 958 cm^{-1}
  - glauconite : 447 ; 591 ; 700 ; 955 cm^{-1}

- dans la zone des élongations des hydroxyles de 3400 à 3700 cm^{-1} :
    - céladonite : 3538 ; 3562 ; 3604 cm^{-1}
    - glauconite : 3565 cm^{-1} (large)

L'identification des bandes de vibration est complexe du fait de l'hétérogénéité de l'échantillon. En compilant les mesures réalisées en moyenne sur un à trois grains différents, nous pouvons constater qu'il y a globalement deux groupes d'échantillons : ceux qui contiennent de la céladonite ou de la glauconite et ceux dans lesquels sont identifiés d'autres colorants ou phases minérales.

La glauconite semble être observée dans les TV_Boh et TV_Rus, néanmoins comme les spectres ne sont pas jusqu'à la zone des élongations des hydroxyles de 3400 à 3700 cm^{-1}, il est difficile de conclure tant la céladonite et la glauconite sont similaires si ce n'est que la glauconite présente moins de bandes.

La céladonite est identifiable dans les échantillons de TV_Chy, TBV_Chy et TV_Ver, de même qu'énoncé ci-dessus étudier la région des élongations des hydroxyles de 3400 à 3700 cm^{-1} aurait permis de confirmer leur présence.

Néanmoins, Ospitali identifie également de la céladonite dans les terres : TV_Chy, TBV_Chy et TV_Ver et de la glauconite dans TV_Boh et TV_Rus.

Dans les TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen, les bandes à 1088 cm^{-1} (vibration du carbonate) et à 1009 cm^{-1} (vibration du sulfate) attestent les présences respectives de calcite et/ou de gypse. De plus, dans les TV_Bren et TV_ Sen, la signature d'un composé organique est observée : le pigmosol[50] vert qui est une phtalocyanine de cuivre chlorée d'après la correspondance avec les vibrations attribuées par Duran en 2009.

Le spectre Raman de la TV_Nico montre la présence de bleu[47] de cobalt, avec les bandes de vibrations Co-O. Dans cet échantillon de la baryte et de l'hématite[48,49] sont également identifiées.

Tableau 3.19 : attribution des bandes principales des spectres Raman des terres vertes commerciales

Principales vibrations Raman des terres vertes commerciales								Attribution	Chemical phase
TV_Boh	TV_Chy	TBV_Chy	TV_Rus	TV_Ver	TV_Bren	TV_Nico	TV_Sen		
				150					Muscovite (151)
157									Céladonite/Glauconite[a]
	173	179							Céladonite[a]
				189		192			Muscovite (188)
						198		δ(Co-O)	Bleu de Cobalt[b]
	215	210							Céladonite[a]
						221		ν(Fe–O sym)	Hématite[c]
					232				Ferrocéladonite[a]
262				258					Glauconite
	272	274	271						Céladonite[a]
						286		δ (Fe–O sym)	Hématite[c]
					293			ν(Cu-N)	Pigmosol
	300	321			335		349		Céladonite[a]
				396	390				Céladonite[a]
						399		δ (Fe–O sym)	Hématite[c]
						417			Muscovite (418)
		467				463		δ(O-Si-O) sym	Quartz
	489								
						495		ν(Fe–O sym)	Hématite[c]
	499				510		509		
						517		ν(Co-O), ν(Al-O)	Bleu de Cobalt[b]
		560	564	558	547				Céladonite[a]
585	585	589							Céladonite/Glauconite[a]
	610					607		δ (Fe–O sym)	Hématite[c]
						617		ν(Co-O)	Bleu de Cobalt[b]
				637	645				
				672					
					688		688	ρ(CH), δ (C-N-C)	Pigmosol[d]
699	698	701	700						Céladonite/Glauconite
									Muscovite (700)
						700		ν(Co-O)	Bleu de Cobalt[b]
					741		741	δ (C-N-C)	Pigmosol[d]
					777		777	ρ(CH)	Pigmosol[d]
					818		818	ρ(CH)	Pigmosol[d]
	971	960			958		959		Celadonite[a]
					981		981	ρ(CH)	Pigmosol[d]
						989		ν(S-O)	Barite
					1009	1009		V(SO4)	Gypse
				1086	1086	1086	1086	V(CO3)	Calcite
					1107				Muscovite ? (massif)
						1137		V(SO4)	Gypse
					1215		1216	δ (CH φ)	Pigmosol[d]
					1283	1283	1286		Pigmosol[d]
					1339		1340	ν(C-N)	Pigmosol[d]
					1447			ν(C-C φ)	Pigmosol[d]
					1506		1506	ν(C-C φ)	?
					1539		1538	ν(C-C φ) ν(CN)	Pigmosol[d]

a: Ospitali[6] 2008 ; b : Bouchard[36] 2010; c : Cosano[37] 2019, Legodi[38] 2007 ; d : Duran[39] 2009 ; Chaplin[40] 2010

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la céladonite et la glauconite, comme le montre le Tableau 3.20, qui rassemble les résultats de l'analyse par spectroscopie Raman. Ceci montre que cette technique permet l'identification de la glauconite et de la céladonite, malgré les difficultés liées à la faible résolution des spectres. Elle a aussi permis de mettre en évidence la présence de composés de synthèse : le vert de phtalocyanine dans deux terres vertes (TV_Bren et TV_Sen) et le bleu de cobalt dans une troisième (TV_Nico).

Tableau 3.20 : composés identifiés par spectroscopie Raman dans les terres vertes commerciales

Échantillons	Composés attribués
TV_Boh	Glauconite
TV_Chy	Céladonite
TBV_Chy	Céladonite, quartz
TV_Rus	Glauconite
TV_Ver	Céladonite ?, Calcite
TV_Bren	Pigmosol vert, calcite, céladonite ?, gypse
TV_Nico	Hematite, quartz, bleu de cobalt, barite, gypse, calcite ?, céladonite ? muscovite ?
TV_Sen	Pigmosol vert, calcite

2.2.6.Spectroscopie Mössbauer

Comme les références de céladonite et de glauconite, les terres vertes de Bohème (TV_Boh) et de Chypre (TV_Chy) sont analysées au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR 5249) par les Drs. Geneviève Blondin et Martin Clémancey afin d'identifier la présence de la céladonite ou de la glauconite dans ces pigments.

La Figure 3.24 montre les spectres respectifs des deux terres vertes. La TV_Chy présente une absorption de fond importante suggérant la présence de fer magnétique tel que des oxydes ou hydroxydes de fer. Cette contribution, qui représente 27 ± 5 % de la teneur totale de fer, a été soustraite du spectre expérimental.

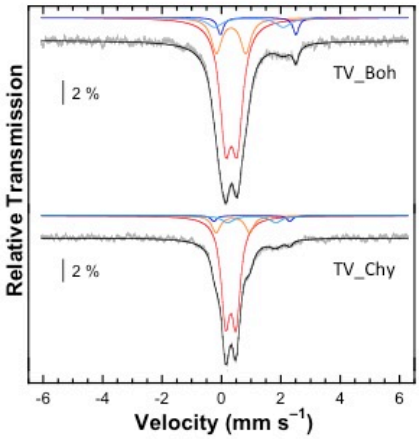


Figure 3.24 : spectres Mössbauer (spectres hâchurés) des terres vertes de Bohème (TV_Boh) et de Chypre (TV_Chy) à température ambiante ; les spectres théoriques sont superposés (lignes noires) et les déconvolutions sont indiquées pour les sites a en rouge, b en orange, c en bleu foncé et d en bleu clair.

Les spectres de TV_Chy et TV_Boh rappellent respectivement ceux de la céladonite[34,52] et de la glauconite[32,33,53]. On y retrouve les deux principales différences détaillées dans la section précédente. Ces spectres ont été modélisés en prenant quatre doublets nommés de **a** à **d** qui correspondent à des sites de fer différents.

Les paramètres associés à chaque doublet sont répertoriés dans le Tableau 3.21.

Sur la Figure 3.24, grâce aux valeurs des déplacements isomériques, les doublets **c** (bleu foncé) et **d** (bleu clair) sont clairement associés aux sites ferreux (1,06-1,3 mm/s); de même, les sites **a** et **b** sont associés aux sites ferriques (0,30-0,40 mm/s).

Tableau 3.21 : paramètres Mössbauer pour les TV_Boh et TV_Chy. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses

Échantillons	Doublet	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Attribution	%	%Total
TV_Boh	a	0,34(1)	0,40(2)	0,46(2)	Fe^{III}_a	68(1)	87(3)
	b	0,33(4)	0,99(6)	0,44(6)	Fe^{III}_b	19(2)	
	c	1,24(4)	2,55(8)	0,23(9)	Fe^{II}_a	5(2)	13(4)
	d	0,93(9)	2,3(2)	0,60(2)	Fe^{II}_b	8(2)	
TV_Cyp	a	0,32(1)	0,35(2)	0,36(2)	Fe^{III}_a	76(1)	89(3)
	b	0,39(4)	1,13(7)	0,35(8)	Fe^{III}_b	13(2)	
	c	1,00(1)	2,55(8)	0,30(1)	Fe^{II}_a	3(2)	11(5)
	d	1,00(1)	1,70(3)	0,50(3)	Fe^{II}_b	8(3)	

La spectroscopie Mössbauer confirme l'attribution de la céladonite à la terre verte de Chypre et la glauconite à la terre verte de Bohème.

2.3. Attribution de la céladonite et glauconite dans les pigments

Le Tableau 3.22 rassemble les résultats obtenus dans la partie précédente. Dans un premier temps, il est important de noter que les terres vertes commerciales analysées se divisent en deux groupes.

Le premier groupe rassemblant celles qui contiennent de la céladonite ou de la glauconite ; le second celles qui n'en contiennent pas. La littérature[24] associant majoritairement la terre verte avec la présence de ces deux minéraux, il est surprenant de voir que des pigments vendus aujourd'hui sous le nom de terre verte ne contiennent pas les minéraux qui y sont associés.

Dans un premier temps, étudions le groupe des terres vertes contenant de la céladonite et de la glauconite. Il est composé de quatre terres vertes provenant toutes du fournisseur Kremer Pigmente. Les terres proviennent de différentes régions d'Europe : Bohème, Chypre et Russie. Nous constatons ainsi que selon l'origine géologique, les minéraux sont différents au sein de l'échantillon. La glauconite est identifiée par toutes les techniques dans les terres vertes de Bohème et de Russie. La céladonite est globalement identifiée dans les terres provenant de Chypre (TV_Chy et TBV_Chy). Ces quatre pigments semblent contenir aussi de manière systématique de la montmorillonite qui est une smectite et qui contrairement aux micas possède des propriétés de gonflement. De la calcite (dans la TV_Chy), du quartz (dans TV_Boh, TV_Chy et TV_Rus) ou d'autres impuretés, comme l'anorthite et l'anhydrite pour la TBV_Chy sont identifiés dans les échantillons. Ces observations interrogent sur la composition des pigments : est-ce la composition réelle du gisement ou est-ce que des charges sont ajoutées au pigment afin de favoriser son mélange avec le liant ?

Tableau 3.22 : Bilan de la composition des terres vertes au regard des différentes techniques d'analyse, les phase peu sûres sont accompagnée d'un point d'interrogation

Échantillons	DRX	EDX	MIR	SWIR	Raman	Mössbauer	Bilan
TV_Boh	Glauconite Quartz Montmorillonite	Glauconite	Glauconite	Glauconite Montmorillonite	Glauconite	Glauconite	Glauconite Quartz Montmorillonite
TV_Chy	Céladonite Quartz Calcite ?	Céladonite	Céladonite	Céladonite Montmorillonite	Céladonite	Céladonite	Céladonite Quartz Montmorillonite
TBV_Chy	Céladonite Quartz Labradorite	Ferrocéladonite	Céladonite Gypse	Céladonite Montmorillonite	Céladonite Quartz		Céladonite Quartz
TV_Rus	Glauconite Quartz Calcite	Glauconite	Glauconite	Glauconite Montmorillonite	Glauconite		Glauconite Montmorillonite
TV_Ver	Calcite Anorthite	abs	Glauconite ? Calcite	Gypse Montmorillonite	Céladonite ? Calcite		Gypse Calcite
TV_Bren	Gypse Calcite Muscovite ?	---	Montmorillonite Calcite Gypse	Calcite Gypse Montmorillonite	Pigmosol vert Calcite Céladonite ? Gypse		Pigmosol vert Calcite Gypse
TV_Nico	Gypse Calcite Quartz Montmorillonite ?	abs	Céladonite ? Montmorillonite Calcite Gypse	Calcite Gypse Montmorillonite	Hématite Quartz Bleu de cobalt Barite, Gypse Calcite ? Céladonite ? Muscovite ?		Hématite Bleu de cobalt Calcite Gypse Montmorillonite
TV_Sen	Gypse Quartz Montmorillonite ? Vanadium borate ?	abs	Montmorillonite Calcite Gypse	Calcite Gypse Montmorillonite	Pigmosol vert Calcite		Pigmosol vert Calcite Quartz Montmorillonite

Si les hypothèses de formation des glauconites[28] rendent probable la présence des smectites, pour les céladonites, cela est moins certain. De plus, aucune smectite n'est identifiée comme étant être présente dans les échantillons des galeries minéralogiques.

De même pour la calcite, est-il possible qu'elle soit extraite dans les mêmes gisements que la céladonite pour le cas de la terre verte de Chypre ? Le quartz est une impureté assez classique et il est également observé dans les références géologiques.

Le second groupe composé de TV_Ver, TV_Bren, TV_Nico et TV_Sen, pose d'autant plus cette question de la préparation et du conditionnement des pigments sous l'appellation terres vertes, étant donné qu'il n'est composé d'aucun minéral associé à la terre verte.

Les terres vertes de Brentonico (TV_Bren), de Nicosie et de Sennelier (TV_Sen) ont malgré leur différence colorimétrique, une composition minéralogique assez semblable ; le gypse, la montmorillonite et la calcite sont leurs minéraux principaux. La spectroscopie Raman, a mis en évidence la présence de pigmosol vert dans les TV_Bren et TV_Sen. Pour la TV_Nico, cette analyse a permis d'attribuer les grains bleus et marrons observés sous microscope optique à du bleu de cobalt et de l'hématite. Néanmoins, cela ne justifie pas la couleur verte de ce pigment. Une analyse Raman plus sensible devrait sûrement être à nouveau réalisée.

Cette caractérisation de huit pigments commerciaux a permis de tester les paramètres d'identification de la terre verte et particulièrement des minéraux qui lui sont attribués. Tous les pigments sont de couleur verte, exceptée la TV_Ver qui n'est pas prise en considération dans cette discussion. Seuls quatre des pigments analysés sont composés de céladonite et glauconite. Ceci pose la question de la dénomination des pigments sous le nom de terre verte. Comme l'indique déjà d'autres chercheurs[26,36], leur nom ne correspond pas avec la composition de terres vertes naturelles, c'est-à-dire, présentant de la céladonite ou de la glauconite. De même la localisation géographique dans leur nom ne fait pas toujours référence à la réalité géologique de cet emplacement, comme pour les terres vertes de Brentonico et de Nicosie.

Néanmoins, les échantillons commerciaux analysés sont tous composés de différents minéraux plus ou moins argileux (smectite) avec des charges minérales : gypse, calcite, baryte. Ces minéraux ne semblant pas présents dans les échantillons des galeries minéralogiques, cela questionne sur la préparation des pigments : sont-ils issus de gisement avec de nombreuses phases minérales aux alentours ou sont-ils la réalisation volontaire de mélange de minéraux par les fournisseurs ?

Les terres vertes commerciales présentent donc des propriétés qui ne sont peut-être pas toujours identiques à la réalité passée et si l'artiste veut s'assurer de la composition de son pigment, il ne peut pas se fier uniquement à son étiquette mais doit réaliser des analyses comme nous venons de le montrer. L'appellation de ces pigments modernes est sans doute liée à une vision de la couleur verte par les fournisseurs contemporains.

2.4. Proposition d'une méthode analytique

La caractérisation de la terre verte par de nombreuses techniques analytiques montre que ces dernières sont plus ou moins adaptées à son identification. Cette étude a montré la difficulté de

reconnaître et de distinguer la céladonite et la glauconite dans des terres vertes commerciales à l'état brut et non mélangées avec d'autres matériaux (liants, pigments, charges). Il semble essentiel de proposer une stratégie afin de caractériser la terre verte dans le contexte du patrimoine, où bien souvent aucun prélèvement ne peut être réalisé et où cette dernière est au milieu d'une matrice complexe et en sous-couche, ce qui signifie qu'elle est difficilement accessible.

Pour analyser la terre verte dans ce contexte, des techniques non-invasives et mobiles doivent être utilisées afin de n'effectuer aucun prélèvement. Malgré leurs limites techniques par rapport à des instruments fixes plus sensibles, elles sont capables de reconnaître la terre verte.

La céladonite et la glauconite peuvent être identifiées grâce à leur structure cristallographique et leur composition chimique. La DRX est donc la première analyse à réaliser. Les analyses spectroscopiques comme le Raman ou le moyen IR viennent compléter la DRX pour identifier de façon certaine la céladonite et la glauconite.

La spectro-photocolorimétrie peut être utilisée afin de mesurer la nuance de vert observée. Cette technique caractérise la couleur et donne des informations sur les transitions de Fe^{3+} à l'origine de cette couleur. Elle est placée en dernière dans le protocole analytique présenté en Figure 3.25, car en débutant l'analyse par celle-ci on peut se baser sur des interprétations fausses pour la suite de l'identification.

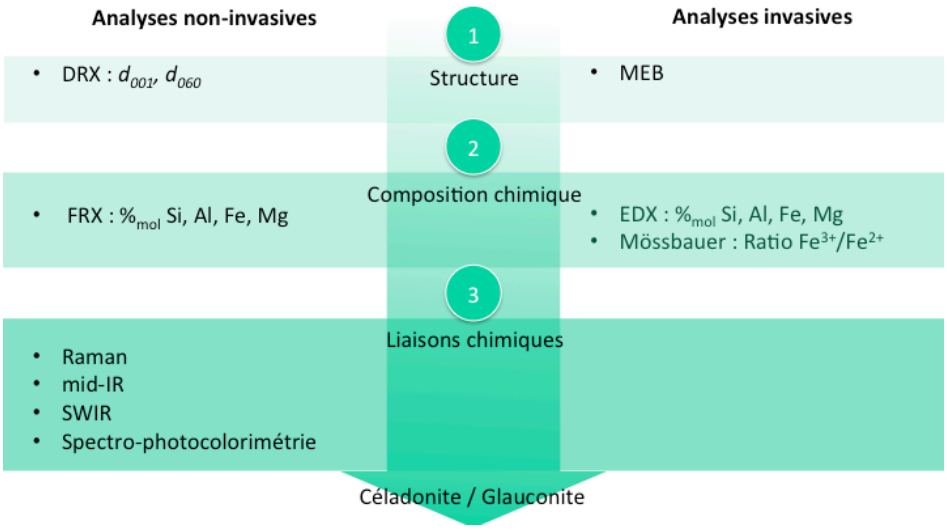


Figure 3.25 : Protocole analytique permettant la reconnaissance de la céladonite et de la glauconite.

Lorsqu'une DRX portable est utilisée, elle ne permet pas d'observer dans une large gamme d'angles, souvent de 20° à 50°, les réflexions caractéristiques de la céladonite et de la glauconite (060) et (001).

Une analyse de la composition chimique est utile pour cibler les liaisons chimiques à étudier. Cependant si déterminer la composition chimique semble simple sur des échantillons sans matrice, cette quantification est difficilement réalisable pour des échantillons in situ. La fluorescence des rayons X qui peut être réalisée, permet simplement d'affirmer la présence d'éléments, exceptés pour les éléments légers du tableau périodique. L'EDX, quant à elle, est seulement réalisable sur des prélèvements.

Les techniques spectroscopiques confirment de manière quasi certaine la présence de la céladonite ou de la glauconite. Néanmoins, les réaliser avant la DRX et l'analyse de la composition chimique complexifie fortement leur interprétation et la reconnaissance des minéraux. En effet, la reconnaissance de ces minéraux est réalisée grâce à la présence de bandes Si-O et hydroxyles et leur distinction est surtout liée à un aspect global du spectre qui est moins résolu pour la glauconite. De plus, si le minéral est en présence d'autres pigments, de liants, ou additifs, diverses bandes s'ajoutent rendant plus difficile l'attribution des bandes.

La terre verte historique assimilée à la céladonite et à la glauconite est reconnaissable de manière quasi certaine dans les pigments commerciaux lorsqu'elle est présente. Cette étude montre que l'appellation d'un pigment n'est désormais plus systématiquement liée à sa composition chimique mais à son aspect visuel. Néanmoins un protocole analytique permet de caractériser ce pigment sûrement de le reconnaître dans une matrice complexe comme c'est le cas dans les œuvres.

3. Bibliographie

1. Thompson, D. V. & Cennini, C. *Il libro dell'Arte - English translation The Craftsman's Handbook*. (Courier Corporation, 1954).
2. Bishop, J. L., Lane, M. D., Dyar, M. D. & Brown, A. J. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals* **43**, 35–54 (2008).
3. Decarreau, A. Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications. (1990).
4. Bailey, S. W. & Mineralogical Society of America. *Micas*. (Mineralogical Society of America, 1987).
5. Phyllosilicates. Available at: https://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllosilicates.htm. (Accessed: 6th May 2019)
6. Nespolo, M., Ferraris, G. & Takeda, H. Twins and allotwins of basic mica polytypes: theoretical derivation and identification in the reciprocal space. *Acta Crystallographica Section A* **56**, 132–148 (2000).
7. Ramsdell, L. S. Studies on silicon carbide. *American Mineralogist* **32**, 64–82 (1947).
8. Hradil, D., Grygar, T., Hradilová, J. & Bezdička, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science* **22**, 223–236 (2003).
9. Hradil, D. *et al.* Green Earth Pigment from the Kadañ Region, Czech Republic: Use of Rare Fe-rich Smectite. *Clays and Clay Minerals* **52**, 767–778 (2004).
10. Salvadó, N. *et al.* Advantages of the Use of SR-FT-IR Microspectroscopy: Applications to Cultural Heritage. *Anal. Chem.* **77**, 3444–3451 (2005).
11. Drits, V. A., Dainyak, L. G., Muller, F., Besson, G. & Manceau, A. Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals* **32**, 153–179 (1997).
12. Hradil, D. *et al.* Mineralogy of Bohemian Green Earth Pigment and Its Microanalytical Evidence in Historical Paintings. *Archaeometry* **53**, 563–586 (2011).
13. Moretto, L. M., Orsega, E. F. & Mazzocchin, G. A. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage* **12**, 384–391 (2011).

14. Drits, V. A., Dainyak, L. G., Muller, F., Besson, G. & Manceau, A. Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals* **32**, 153–179 (1997).

15. Millot, G. Geology of Clays: Weathering · Sedimentology · Geochemistry. (Springer-Verlag, 1970).

16. McRae, S. G. Glauconite. *Earth-Science Reviews* **8**, 397–440 (1972).

17. Bailey, S. W. & Mineralogical Society of America. *Micas*. (Mineralogical Society of America, 1987).

18. Buckley, H. A., Bevan, J. C., Brown, K. M., Johnson, L. R. & Farmer, V. C. Glauconite and celadonite: two separate mineral species. *Mineralogical Magazine* **42**, 373–382 (1978).

19. AIPEA Newsletter n. 22 Feb 86 suppl.pdf.

20. Rieder, M. *et al.* Nomenclature of the micas. *THE CANADIAN MINERALOGIST* 8

21. Huggett, J. M. MINERALS I Glauconites. in *Encyclopedia of Geology* 542–548 (Elsevier, 2005). doi:10.1016/B0-12-369396-9/00310-5

22. Zviagina, B. B. *et al.* Crystal-chemical regularities and identification criteria in Fe-bearing, K-dioctahedral 1M micas from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data. *Clays and Clay Minerals* **65**, 234–251 (2017).

23. Zviagina, B. B. *et al.* Crystal-chemical regularities and identification criteria in Fe-bearing, K-dioctahedral 1M micas from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data. *Clays and Clay Minerals* **65**, 234–251 (2017).

24. Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol. 1: ... (National Gallery of Art [u.a], 2012).

25. Roman wall painting: materials, techniques, analysis and conservation ; proceedings of the International Workshop, Fribourg 7 - 9 march 1996. (Inst. of Mineralogy and Petrography, 1997).

26. Ospitali, F., Bersani, D., Di Lonardo, G. & Lottici, P. P. 'Green earths': vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments. *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1066–1073 (2008).

27. Drits, V. A., Zviagina, B. B., McCarty, D. K. & Salyn, A. L. Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite. *American Mineralogist* **95**, 348–361 (2010).

28. Green marine clays: oolitic ironstone facies, verdine facies, glaucony facies and celadonite-bearing facies ; a comparative study. (Elsevier, 1988).

29. Vandenberghe, R. E. & De Grave, E. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. in *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book* (eds. Yoshida, Y. & Langouche, G.) 91–185 (Springer Berlin Heidelberg, 2013). doi:10.1007/978-3-642-32220-4_3

30. Heller-Kallai, L. & Rozenson, I. The use of mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Phys Chem Minerals* **7**, 223–238 (1981).

31. Kuzmann, E., Nagy, S. & Vértes, A. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **75**, 801–858 (2003).

32. Kuzmann, E., Weiszburg, T. G., Tóth, E. & Garg, V. K. Mössbauer characteristics of glauconitisation. *Hyperfine Interact* **186**, 1–8 (2008).

33. Mackenzie, K. J. D., Cardile, C. M. & Brown, I. W. M. Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates: VII. Glauconite. *Thermochimica Acta* **136**, 247–261 (1988).

34. Bowen, L. H., DeGrave, E. & Reid, D. A. Mössbauer Study of a California Desert Celadonite and its Pedogenically-related Smectite. **16**, 697–703 (1989).

35. Dyar, M. D. & Schaefer, M. W. Mössbauer spectroscopy on the surface of Mars: constraints and expectations. *Earth and Planetary Science Letters* **218**, 243–259 (2004).

36. Rafalska-Lasocha, A., Kaszowska, Z., Lasocha, W. & Dziembaj, R. X-ray powder diffraction investigation of green earth pigments. *Powder Diffraction* **25**, 38–45 (2010).

37. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. Available at: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/hugorietveld/xtal/paper2/paper2.html. (Accessed: 21st July 2019)

38. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations.

39. Hahn, A. *et al.* Using Fourier transform infrared spectroscopy to determine mineral phases in sediments. *Sedimentary Geology* **375**, 27–35 (2018).

40. Maglione, G. & Carn, M. Spectres infrarouges des minéraux salins et des silicates néoformés dans le bassin tchadien. *Cah. ORSTOM* **7**, 3–9 (1975).

41. Gunasekaran, S., Anbalagan, G. & Pandi, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy* **37**, 892–899 (2006).

42. Kumar, S. A., Arunagirinathan, N., Vijayanand, S., Hemapriya, J. & Indra, V. Ecofriendly Bioremediation of Malachite Green, a Triphenylmethane Dye by Textile Effluent Acclimatized Bacterial Strain - Chromohalobacter sp. Strain IAK-7. *Int.J.Curr.Res.Aca.Rev.* **5**, 93–99 (2017).

43. Suzuki, A. *et al.* Laboratory study of the sulfation of carbonate stones through SWIR hyperspectral investigation. *Journal of Cultural Heritage* **32**, 30–37 (2018).

44. Bishop, J. L. *et al.* Spectral properties of Ca-sulfates: Gypsum, bassanite, and anhydrite. *American Mineralogist* **99**, 2105–2115 (2014).

45. Kristova, P. Spectroscopic techniques for monitoring carbonation reactions and quantification of their products. (Brighton, 2016).

46. Gaffey, S. J. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35–2.55 um): Anhydrous carbonate minerals. *J. Geophys. Res.* **92**, 1429 (1987).

47. Bouchard, M. & Gambardella, A. Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art. *Journal of Raman Spectroscopy* **41**, 1477–1485 (2010).

48. Cosano, D., Esquivel, D., Costa, C. M., Jiménez-Sanchidrián, C. & Ruiz, J. R. Identification of pigments in the Annunciation sculptural group (Cordoba, Spain) by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **214**, 139–145 (2019).

49. Legodi, M. A. & de Waal, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments* **74**, 161–168 (2007).

50. Duran, A. *et al.* Characterization of illuminated manuscripts by laboratory-made portable XRD and micro-XRD systems. *Anal Bioanal Chem* **395**, 1997–2004 (2009).

51. Chaplin, T. D., Clark, R. J. H. & Martinón-Torres, M. A combined Raman microscopy, XRF and SEM–EDX study of three valuable objects – A large painted leather screen and two illuminated title pages in 17th century books of ordinances of the Worshipful Company of Barbers, London. *Journal of Molecular Structure* **976**, 350–359 (2010).

52. Daynyak, L. G. Interpretation of Mössbauer Spectra of Nontronite, Celadonite, and Glauconite. *Clays and Clay Minerals* **35**, 363–372 (1987).

53. Skiba, M., Maj-Szeliga, K., Szymański, W. & Błachowski, A. Weathering of glauconite in soils of temperate climate as exemplified by a Luvisol profile from Góra Puławska, Poland. *Geoderma* **235–236**, 212–226 (2014).

La peinture *a tempera*

Comme présentée dans l'introduction, la peinture est une suspension colloïdale composée d'un solide, le pigment, dispersé dans une phase liquide composée d'un liant, et d'un diluant. Dans notre cas la peinture est réalisée avec la terre verte (principalement celle de Chypre), le liant est le jaune d'œuf et le diluant de l'eau. Les problèmes essentiels pour le peintre sont l'homogénéité et la stabilité de la formulation, l'application de la peinture et son séchage.
Trois études sont menées à différentes échelles afin de suivre et caractériser l'organisation et les propriétés de la peinture. A l'échelle macroscopique, le comportement du matériau et ses propriétés d'écoulement sont évalués. Ces propriétés des formulations sont reliées à des analyses physico-chimiques qui rendent compte des interactions à l'échelle moléculaire. Enfin, pour toutes les parties, la dynamique moléculaire des protons est suivie par relaxométrie RMN afin de comprendre l'influence de l'échelle mésoscopique sur les propriétés macroscopiques des formulations et vérifier l'homogénéité du système.

Face à la complexité de ce système, il est décomposé en plusieurs sous-études. Dans une première partie, nous nous focalisons sur les propriétés de la dispersion de la terre verte dans l'eau. Dans une deuxième partie, nous regardons le liant seul. Enfin, dans une troisième partie, nous abordons les propriétés des peintures *a tempera*.

1. PREPARATION DE LA PEINTURE A TEMPERA 100

2. MELANGE DU PIGMENT ET DE L'EAU 101

2.1. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE 101
2.1.1. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE LINEAIRE 101
2.1.2. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE NON LINEAIRE 103
2.1.3. EFFET DE LA TENEUR EN PIGMENT 103
2.2. DYNAMIQUE DE L'EAU SUIVIE PAR RELAXOMETRIE RMN ^{1}H 105
2.2.1. ETUDE DE LA DISPERSION EN FREQUENCE 105
2.2.2. MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DE L'EAU A LA SURFACE DES MICAS 106
2.3. CORRELATION DES COMPORTEMENTS AUX DIFFERENTES ECHELLES 112
2.4. BILAN 113

3. LE JAUNE D'ŒUF 114

3.1. COMPOSITION ET ORGANISATION DU JAUNE D'ŒUF D'APRES LA LITTERATURE 114
3.2. STRUCTURE DU JAUNE D'ŒUF 115
3.2.1. UNE MACROSTRUCTURE 115
3.2.2. SEPARATION DU JAUNE EN GRANULES ET PLASMA 115
3.3. STRUCTURE DU PLASMA 116
3.3.1. LES LIPOPROTEINES A FAIBLE DENSITE (LDL) 116
3.4. LES GRANULES 117
3.5. PROPRIETES DU JAUNE D'ŒUF 117
3.5.1. MECANISME D'ADSORPTION DES LDLS 118
3.5.2. LE COMPLEXE PROTEINE-LIPIDE 118
3.5.3. LE JAUNE D'ŒUF : UN BON LIANT 118
3.6. CARACTERISATION DES FONCTIONS CHIMIQUES DU JAUNE PAR IR 119
3.7. SUIVI DE LA DYNAMIQUE DE L'EAU DANS LE JAUNE D'ŒUF PAR RELAXOMETRIE RMN DU ^{1}H 119
3.7.1. T_2 DU JAUNE D'ŒUF 119
3.7.2. T_1 DU JAUNE D'ŒUF 121
3.8. PROPRIETES RHEOLOGIQUES 122
3.9. BILAN 124

4. FORMULATION DE LA PEINTURE A TEMPERA 125

4.1. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE LA PEINTURE A TEMPERA 126
4.1.1. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE LINEAIRE 126
4.1.2. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DANS LE DOMAINE NON LINEAIRE 127
4.1.3. EFFET DE LA TENEUR EN PIGMENT 128
4.2. INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES SUIVIES PAR INFRA-ROUGE 129

4.2.1. L'ADSORPTION DES PROTEINES 129
4.2.2. CAS DU JAUNE D'ŒUF ET DE LA TERRE VERTE 130
4.2.2.1. Mise en contact du liant et du pigment 130
4.2.2.2. Caractérisation par Infra-Rouge du mélange lavé 130
4.3. DYNAMIQUE DES PROTONS SUIVIE PAR RELAXOMETRIE RMN 132
4.4. BILAN 137

5. CONCLUSION 137

6. BIBLIOGRAPHIE 138

1. Préparation de la peinture *a tempera*

La peinture, est préparée par les peintres à l'aide d'une plaque et d'une molette, comme le précise Cennino Cennini dans son traité[1]. Cette technique permet de disperser de manière très homogène le pigment dans le liant. Cette dispersion est réalisée selon un procédé décrit sur la Figure 4.1 : un volume de pigment est déposé sur la plaque. Un même volume de liant préparé en amont est ajouté, puis le mélange est homogénéisé avec la molette sur la plaque en verre par des mouvements en forme de huit afin de bien homogénéiser le mélange. La peinture peut être rassemblée au centre avec le couteau de peinture. Enfin, une fois que l'homogénéisation semble satisfaisante, la peinture peut être appliquée à l'aide d'un pinceau ou du couteau. Des variantes[1–4] à ce protocole existent comme présenté dans le chapitre 1 tel que mélanger en amont le pigment avec de l'eau avant d'ajouter le liant ou ajouter d'autres additifs.

Figure 4.1 : préparation de la peinture *a tempera* à base de jaune d'œuf

Le liant qui est le jaune[2] d'œuf dans notre cas, est préparé en amont et souvent conservé durant quelques jours par les artistes. Le jaune d'œuf est séparé du blanc. Puis la peau du jaune est percée afin de n'avoir que le jaune. Une masse d'environ 13 g est récupérée, à laquelle environ 1 mL d'eau est ajouté afin d'avoir la consistance désirée par l'artiste[2], l'évaluation de la texture est réalisée de manière empirique : si on plonge une spatule dans le jaune, il doit s'écouler tout en étant retenu. Cette caractérisation est dans notre étude évaluée de manière scientifique par des mesures rhéologiques.

La préparation de la peinture doit être immédiatement appliquée car la peinture *a tempera* ne se conserve pas, elle sèche rapidement et n'est plus utilisable.

Si la peinture est trop pâteuse, certains artistes conseillent d'ajouter de l'eau[2]. De même, comme l'eau a tendance à s'évaporer, il convient d'ajouter de l'eau au cours de l'utilisation de la peinture car une fois que cette dernière aura séchée, il ne sera plus possible de la redisperser.

Afin d'avoir des résultats reproductibles, nos formulations sont standardisées pour pouvoir observer l'influence de la quantité de pigments. Dans un premier temps, l'utilisation de jaune d'œuf lyophilisé pour la pâtisserie semblait pertinente pour optimiser la reproductibilité des formulations et s'affranchir des variations naturelles entre les œufs. Néanmoins, les différences notables de comportement entre les jaunes frais et lyophilisés nous ont conduit à ne pas poursuivre son utilisation. Ainsi, des œufs de poule de la même marque sont utilisés. Après séparation du blanc, 1 mL d'eau est ajouté par jaune d'œuf pour la préparation du liant. Cette préparation est conservée au réfrigérateur entre chaque utilisation jusqu'à une semaine maximum. Avant d'être employé, le jaune est agité par agitation magnétique pendant 2 à 5 minutes à température ambiante.

2. Mélange du pigment et de l'eau

La terre verte est dispersée dans de l'eau à différentes fractions volumiques ϕ de 8,1 à 18,9 %vol selon le protocole présenté en section 1 en remplaçant la préparation *a tempera* par de l'eau. Selon la concentration, l'aspect de la préparation change. À de faibles concentrations dans l'eau ($\phi < 8{,}1$ %), la terre verte sédimente. Plus la concentration augmente ($\phi > 8{,}1$ %vol), plus une suspension formée est consistante, jusqu'à l'obtention d'une pâte (Figure 4.2).

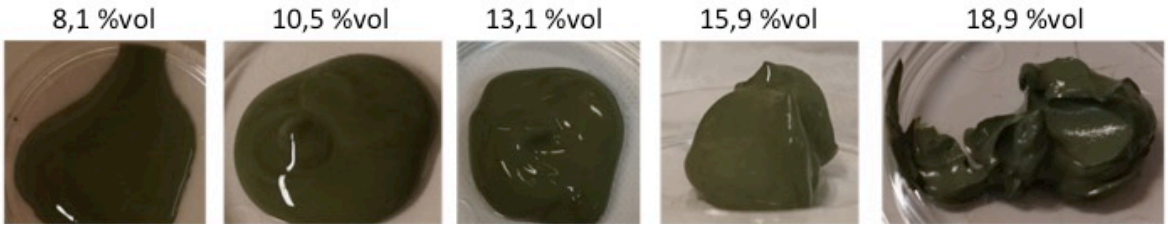


Figure 4.2 : photographies des suspensions de TV_Chy de 8,1 %vol (20%m) à 18,9 %vol (40%m) avec de l'eau

Aux valeurs extrêmes de concentration, la suspension n'est pas adaptée pour peindre : à 3,4 %vol de TV_Chy, la suspension n'est pas très stable et a tendance à sédimenter, à l'opposé, à 18,9 %vol de TV_Chy, la consistance de la suspension est similaire à la célèbre pâte à tartiner et ne s'étale plus facilement. Enfin, même si la suspension présente les caractéristiques nécessaires pour peindre entre ces valeurs extrêmes, un liant est nécessaire afin d'assurer la cohésion du film, une fois la peinture étalée et l'eau évaporée.

Afin de quantifier ces observations, il convient de mener une étude rhéologique, c'est-à-dire étudier les propriétés viscoélastiques et d'écoulement de ces matériaux.

2.1. Comportement rhéologique

En effet, la rhéologie caractérise les propriétés des matériaux du liquide newtonien aux matériaux solides en passant par les suspensions plus ou moins concentrées, les gels et les pâtes[5,6]. Les protocoles expérimentaux et les paramètres rhéologiques mesurés sont précisés dans le chapitre 2. Les résultats des mesures dans le domaine linéaire sont présentés dans une première partie puis ceux dans le domaine non linéaire.

2.1.1. Caractérisation rhéologique dans le domaine linéaire

Les échantillons sont d'abord soumis à un balayage en contrainte τ à la fréquence constante ω = 1 Hz. En réponse aux contraintes oscillantes appliquées, la déformation γ est mesurée ainsi que les modules élastique *G'* et visqueux *G"*.

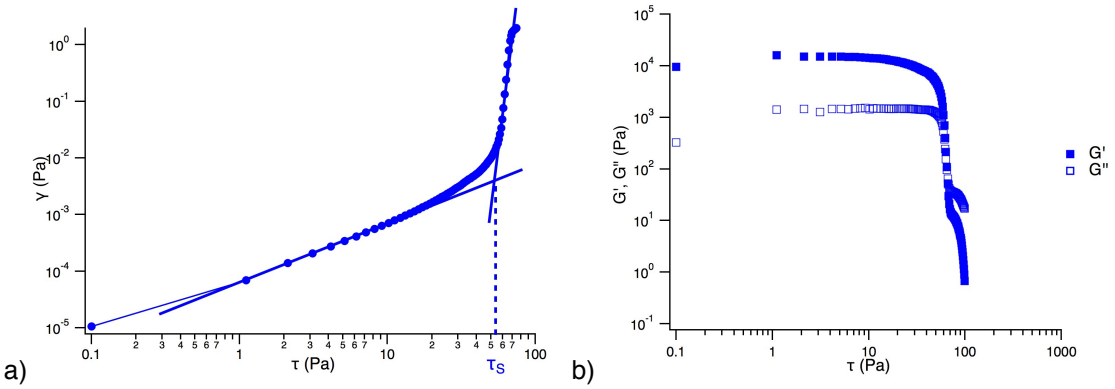


Figure 4.3 : Mesure par analyse dynamique de 0,2 à 10 Pa, à 1 Hz, d'un mélange avec 13,1 %vol (30 %m) de TV_Chy dispersé dans de l'eau, sur le graphique (a), la déformation γ qui permet de déterminer la contrainte seuil τ_s et sur le graphique (b), les modules élastique *G'* et visqueux *G''* en fonction de la contrainte τ.

La déformation γ en fonction de la contrainte τ met en évidence deux types de comportements des suspensions (Figure 4.4a). Aux faibles valeurs de contrainte, la déformation γ est proportionnelle à la contrainte τ. Au-delà d'une contrainte seuil τ_s, un changement de pente entre la déformation et la contrainte, est observé ; le système s'écoule.

Aux faibles déformations, le module élastique *G'* est supérieur au module visqueux *G"*, et les modules sont globalement constants : la suspension aqueuse de terre verte est élastique sur tout ce domaine de contrainte appelé le plateau viscoélastique linéaire. Au-delà, de la contrainte seuil, le module élastique chute, la suspension aqueuse est déstructurée et s'écoule (*G"* > *G'*).

Un balayage oscillatoire à contrainte fixe choisie dans le domaine linéaire, est appliqué avec des fréquences variant entre 0,1 et 10 Hz. Dans cette gamme de fréquence (Figure 4.4), le module élastique *G'* est supérieur au module visqueux *G"*. Les modules sont globalement constants. Ainsi, dans le domaine linéaire, les suspensions de terres sont viscoélastiques.

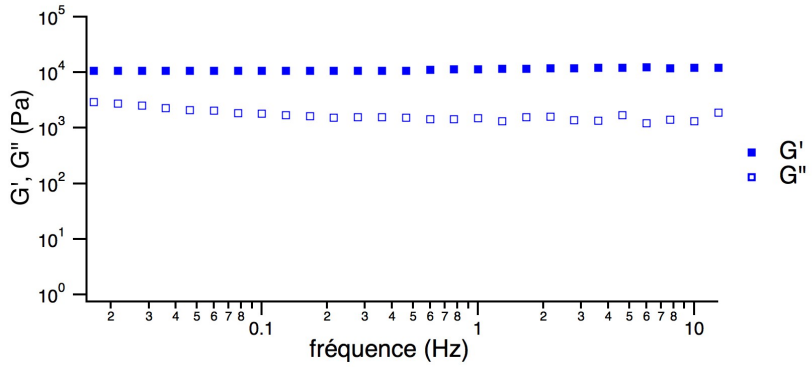
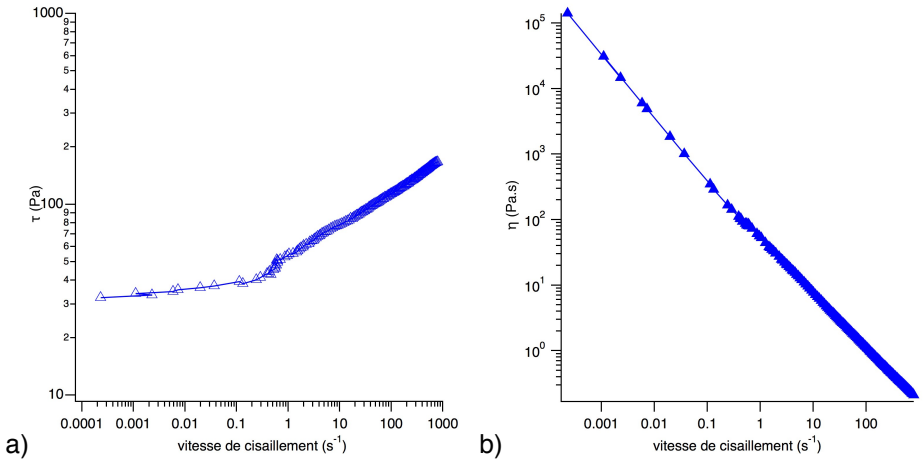


Figure 4.4 : évolution des modules élastique *G'* et visqueux *G''* lors d'un balayage en fréquence de 0,01 à 10 kHz à contrainte constante (τ =2 Pa), d'un mélange de TV_Chy (30 %m ; 13,1 %vol) et d'eau

2.1.2.Caractérisation rhéologique dans le domaine non linéaire

Les suspensions de terres vertes sont soumises à des balayages en taux de cisaillement (écoulement).



a) b)

Figure 4.5 : mesure en écoulement : a) de la contrainte τ et b) de la viscosité *η*, d'un mélange de TV_Chy (13,1 %vol ; 30 %m) et d'eau

Lorsque le taux de cisaillement augmente (Figure 4.5, a), la contrainte (τ) augmente à cause de l'élasticité du matériau. Vers quelques s^{-1}, la contrainte augmente de manière continue et la suspension aqueuse passe dans un régime liquide. La contrainte seuil τ_s est estimée pour un taux de cisaillement de 1 s^{-1}.

La viscosité diminue avec le taux de cisaillement (Figure 4.5, b), le matériau est rhéofluidifiant. Ce comportement est également caractérisé pour d'autres suspensions de phyllosilicates[7–9]. Ceci est en accord avec les propriétés désirées pour une peinture : sous contrainte, elle est liquide et en absence, elle se restructure[10–13].

2.1.3.Effet de la teneur en pigment

Le peintre ajoute une quantité plus ou moins importante de pigment, dans sa formulation afin d'obtenir des peintures plus ou moins pâteuses permettant de réaliser divers effets. Nous cherchons à le quantifier d'un point de vue rhéologique.

Des dispersions de 3,7 %vol à 15,9 %vol en pigment de TV_Chy sont caractérisées sur la Figure 4.6 par un balayage oscillatoire à la fréquence de 1 Hz en contrainte imposée afin d'observer l'évolution de leur comportement rhéologique.

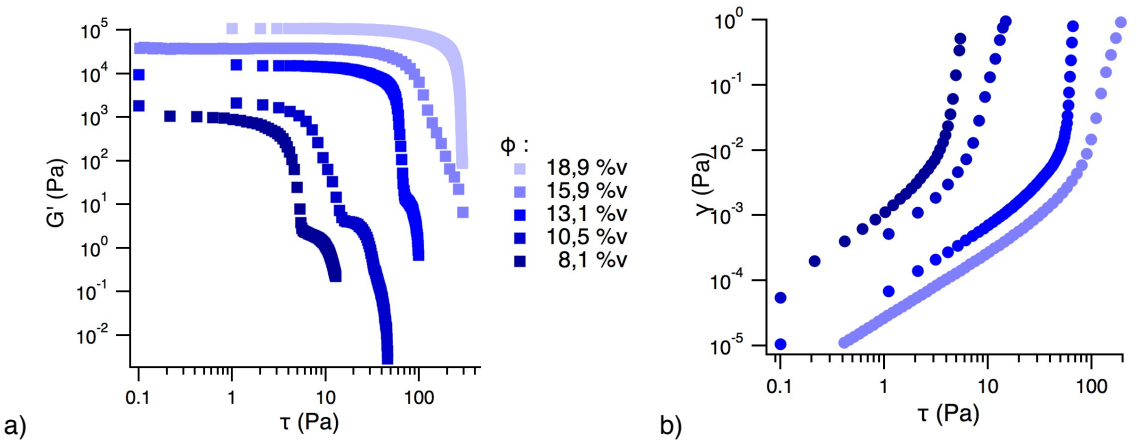


Figure 4.6 : balayage en contrainte oscillatoire à 1 Hz, a) G'=f(τ), b) γ=f(τ) en fonction de la concentration en pigment ϕ de TV_Chy dans les suspensions aqueuses

L'influence de la concentration sur le comportement des suspensions est clairement visible sur la Figure 4.6, le module élastique *G'* à 1 Hz et la contrainte seuil τ_s, augmentent avec la fraction volumique, ce qui est tout à fait cohérent.

Ainsi, lorsque la concentration en pigment augmente (Figure 4.7), le module élastique *G'* et la contrainte seuil τ_s, augmentent en suivant une loi de puissance. Ce phénomène est également observé avec d'autres pigments[14].

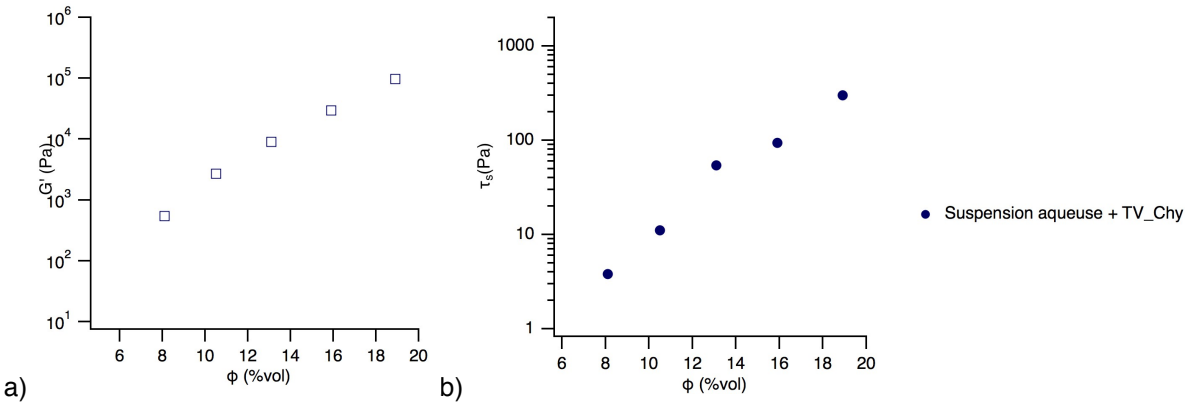


Figure 4.7 : évolution en (a) du module élastique *G'*, et (b) de la contrainte seuil τ_s en fonction de la fraction volumique ϕ

Les propriétés élastiques de la peinture permettent au mélange de former un film homogène, néanmoins lorsque celles-ci sont trop importantes (G' > 5 x 10^4 Pa ; 15 %vol), mis à part que le pinceau ne peut plus être trempé dans la préparation, le film devient compact et rugueux.

Plus la concentration en pigment est grande, plus le peintre devrait appliquer pour ce type de mélange, une contrainte importante pour l'étaler (2 ordres de grandeur entre 8,1 et 18,9 %vol).

La terre verte, en quantité suffisante dans l'eau, est capable de s'organiser et former un fluide avec des propriétés viscoélastiques. Ces propriétés interrogent sur l'organisation de la matière à l'échelle mésoscopique et la manière dont l'eau se comporte au sein des particules de pigments.

2.2. Dynamique de l'eau suivie par relaxométrie RMN ^{1}H

La relaxométrie RMN du ^{1}H, comme présentée dans le chapitre 2 permet de suivre la dynamique des protons qui dans ce cas sont ceux de l'eau, au sein des matériaux de l'échelle nanométrique à l'échelle mésoscopique de manière non-invasive.

2.2.1. Etude de la dispersion en fréquence

Les vitesses de relaxation $R_1(\omega_0) = \frac{1}{T_1(\omega_0)}$ sont tracées en fonction de ω_0. Ces dispersions en fréquence ($r_1 = R_1(\omega_0)/\phi$) aussi nommées profils de relaxométrie, des mélanges sont représentées pour les différentes dispersions de terres vertes dans l'eau sur la Figure 4.8, a.

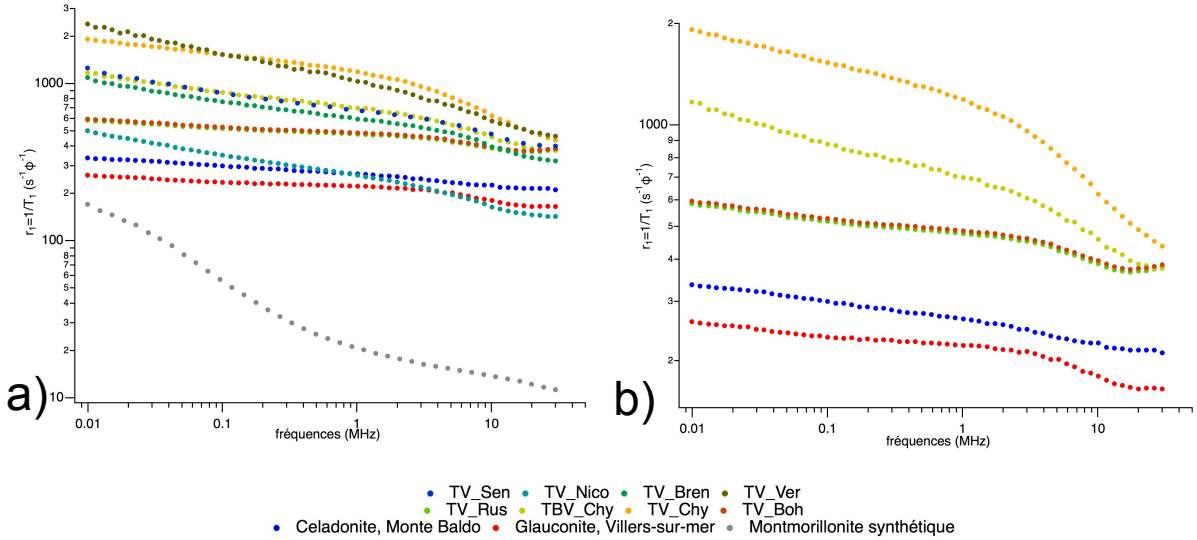


Figure 4.8 : profils de dispersion de 0.01 à 30 MHz de différentes terres vertes et de montmorillonite de synthèse mélangées avec de l'eau

Toutes les terres vertes ont des vitesses de relaxation comprises entre 200 et 3000 s^{-1}, tandis que celle de la montmorillonite de synthèse est comprise entre 10 et 200 s^{-1}. Cette différence provient de la présence d'ions fer contenu dans les feuillets des terres vertes, source de relaxation du fait de leur paramagnétisme. Bien que les profils présentent un comportement globalement similaire, ils ont chacun une signature propre. Les profils sont mesurés plusieurs fois sur différentes formulations, ils sont bien reproductibles. En particulier, on peut remarquer la ressemblance des profils des toutes les terres vertes contenant de la glauconite (Figure 4.8, b). De façon atténuée, on retrouve une similarité parmi les profils contenant de la céladonite. On notera que la céladonite de Monte Baldo dont l'identification au chapitre 3 présentait des caractéristiques intermédiaires entre céladonite et glauconite, donne ici également une signature intermédiaire.

La composition et la morphologie de chaque terre influencent la dynamique de l'eau confinée entre les minéraux à plusieurs échelles, ce qui se traduit par des modulations des profils. Comme pour d'autres milieux[15], la relaxométrie peut être vue dans ce cas, comme une technique d'identification puisque chaque terre verte induit une dispersion de relaxation différente, néanmoins cette vision de la technique nécessite une étude extensive des matériaux.

La dynamique de l'eau au sein des formulations dépend de l'interaction de l'eau avec l'interface des particules, qui est la base du mécanisme de dispersion du pigment au sein de la suspension,

essentielle pour le peintre : les particules sont désagrégées et enveloppées d'eau à l'échelle moléculaire. Cette sonde permet de qualifier l'homogénéité du mélange.

L'objet de la relaxométrie étant ici de comprendre les interactions de l'eau avec la terre verte à l'échelle moléculaire, les modulations observées sur les courbes de dispersion des suspensions aqueuses de TV_Chy, sont modélisées afin de connaître la dynamique des protons de l'eau, grâce à l'aide du Dr. Jean-Pierre Korb.

2.2.2.Modélisation de la dynamique de l'eau à la surface des micas

La dispersion des relaxivités, $r_1 = R_1(\omega_0)/\phi$, des protons pour des fréquences entre 10 kHz et 30 MHz (Figure 4.9) est mesurée pour des concentrations de 13 à 32 %vol en TV_Chy.

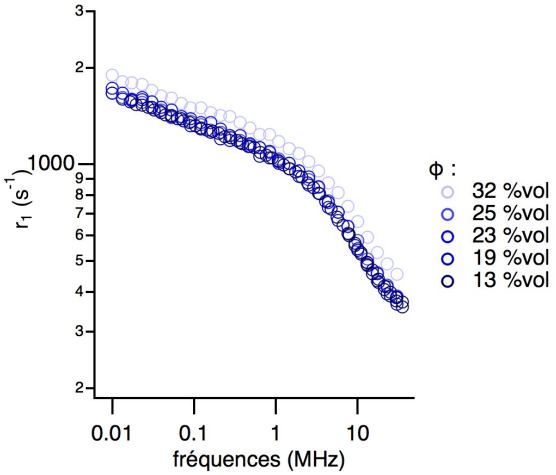


Figure 4.9 : profils de dispersion de la relaxation divisée par la fraction volumique de pigment ($1/T_1(\omega_0).\phi$) pour les dispersions de TV_Chy (13 à 32 %vol) avec de l'eau

Pour tous les échantillons, et quelle que soit la fréquence, la variation temporelle de l'aimantation longitudinale est modélisée par une simple exponentielle, c'est-à-dire qu'un seul T_1 est mesuré pour chaque fréquence. En d'autres termes, cela signifie qu'une seule population moyenne de protons est observée. Tous les protons correspondent aux protons de l'eau, les protons des phyllosilicates relaxent trop vite dans notre cas pour être sondés.

Les courbes de dispersion de r_1 aux différentes concentrations se superposent, cela signifie que la vitesse de relaxation $R_1(\omega)$ est proportionnelle à la fraction volumique en pigment ϕ et donc que la dynamique de l'eau proche de l'interface est la même quelle que soit la composition. Sur toute la gamme de fréquences mesurées, l'eau explore le système soit la surface des feuillets de phyllosilicates puis retourne dans le volume (*bulk*). Dans le cas présent, cet échange est rapide devant l'échelle de temps de la mesure, puisqu'une seule population moyenne n'est observable. Nous sommes dans le cas de l'échange biphasique[16] rapide. Pour toutes les concentrations : le pigment est correctement dispersé même pour les concentrations les plus élevées.

Le cas limite que constitue l'échange biphasique rapide permet d'avoir une solution simple des équations de Bloch et McConnell[17] qui décrivent la relaxation dans le cas d'un échange entre populations. La vitesse de relaxation longitudinale $R_1(\omega_0)$ est décomposée par une combinaison

linéaire des vitesses de relaxation de l'eau de volume $R_{1,vol}(\omega_0) = \frac{1}{T_{1,\mathrm{vol}(\omega_0)}}$ et de surface $R_{1,surf}(\omega_0) = \frac{1}{T_{1,\mathrm{surf}(\omega_0)}}$:

$$R_{1,vol}(\omega_0) = \frac{1}{T_1(\omega_0)} = \frac{1}{T_{1,\mathrm{vol}(\omega_0)}} + \frac{N_S}{N}\frac{1}{T_{1,\mathrm{surf}(\omega_0)}} \quad (1)$$

$R_{1,vol}(\omega_0) = \frac{1}{T_{1,\mathrm{vol}(\omega_0)}}$, la vitesse de relaxation de l'eau dans le volume[18] (*bulk*) est principalement due aux processus de relaxation induits par les mouvements moléculaires rapides de rotation et de translation de l'eau dans le volume et est de l'ordre[19,20] de 0.5-1 s^{-1}. La contribution de l'oxygène dissous dans l'eau est non négligeable et doit être prise en compte ; dans la gamme de fréquences mesurées, sa contribution est constante et de l'ordre de 1 s^{-1}. La vitesse de relaxation de l'eau dans le volume est indépendante de la fréquence dans la gamme sondée (limite de rétrécissement extrême[21]) et est de l'ordre de $\frac{1}{T_{1,\mathrm{vol}}} \approx 2\ s^{-1}$.

$\frac{N_S}{N}$ représente la fraction des molécules d'eau proches de la surface des particules.

$R_{1,surf}(\omega_0) = \frac{1}{T_{1,\mathrm{surf}(\omega_0)}}$, est la vitesse de relaxation de l'eau à la surface des particules. Comme la relaxation de l'eau de volume est indépendante de la fréquence, la dépendance en fréquence du profil de dispersion est uniquement due à la contribution de surface dans le modèle appliqué.

La TV_Chy contient 87 % de Fe^{III} et 13 % de Fe^{II}, ces éléments paramagnétiques induisent une relaxation particulière comme déjà observée dans d'autres milieux poreux[19]. Dans le cas présent, seul l'effet de l'ion ferrique est pris en compte. En effet, il est largement majoritaire et de plus, l'ion ferreux a un temps électronique de relaxation bien plus faible[22] ce qui conduit à une efficacité moindre sur la relaxation du proton.

Sur la Figure 4.9, deux zones se distinguent :

- À basse fréquence, entre 10 kHz et 2 MHz, le profil est bi-logarithmique. Ce comportement est typique d'un processus de relaxation induit par la modulation des interactions dipolaires entre les spins électroniques S = 5/2 des ions ferriques paramagnétiques (Fe^{3+}) et les protons de l'eau qui diffusent à la surface des feuillets de phyllosilicates[23,24]. Par la suite, la vitesse de relaxation associée à cette diffusion bidimensionnelle sera représentée par le terme $\frac{1}{T_{1,2\mathrm{D}}(\omega_0)}$.

- À plus haute fréquence, entre 2 et 30 MHz, une décroissance est observée avec une légère remontée vers 30 MHz. Ce comportement en fréquence est caractéristique de la relaxation de spin électronique décrite par Solomon[25] puis Bloembergen et Morgan[26]. Ce phénomène est similaire à celui observé sur les profils des agents de contraste[22] utilisés en imagerie par résonance magnétique (IRM). La vitesse de relaxation associée à ce processus est modélisée par le terme $\frac{1}{T_{1,\mathrm{FeH}(\omega_0)}}$.

Pour appliquer le modèle théorique, il est essentiel de tenir compte de la géométrie des particules explorées pas l'eau dans la suspension, la Figure 4.10 schématise la dispersion de la TV_Chy dans la suspension aqueuse. Les différentes populations d'eau sont représentées : une de volume (*bulk*) est représentée, une de surface, ce sont les molécules d'eau qui diffusent à la surface des feuillets et une dernière qui correspond à l'eau qui se fixe dans le champ de ligand des fers de bord.

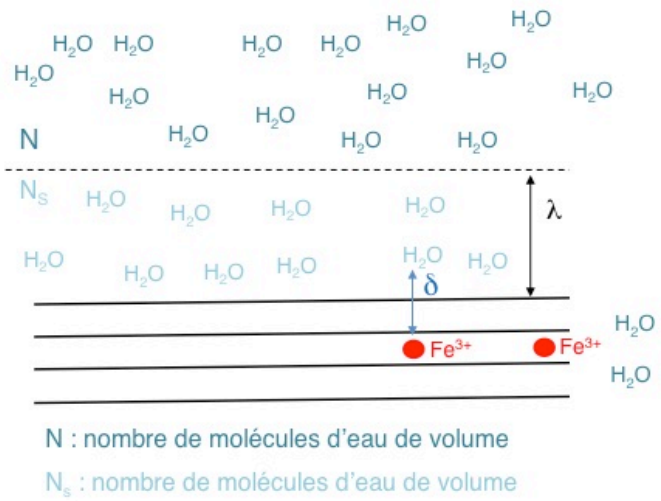


Figure 4.10 : représentation schématique de la géométrie de relaxation considérée les deux environnements différents du Fe^{3+}sont considérés

La phase majoritaire de TV_Chy est la céladonite (chapitre 3), des sites paramagnétiques de Fe^{3+} sont présents au sein de la couche octaédrique. Une molécule d'eau à la surface du feuillet peut approcher ce site à la distance δ, qui correspond à la distance minimale d'approche d'une molécule d'eau en deuxième voisin de l'ion. Les ions ferriques sont hexacoordonnés, s'ils sont situés en bordure de feuillet, ils sont alors directement accessibles au maximum à deux[27] molécules d'eau et constitue la seconde population de sites de relaxation paramagnétiques.

L'équation (1) se réécrit en tenant compte des processus de relaxation induits par ces ions ferriques des céladonites :

$$\frac{1}{T_1(\omega_0)} = \frac{1}{T_{1,\mathrm{vol}}} + \frac{N_\mathrm{S}}{N}\frac{1}{T_{1,2\mathrm{D}}(\omega_0)} + \frac{N_\mathrm{Fe}}{N}\frac{1}{T_{1,\mathrm{FeH}}(\omega_0)}, \qquad (2)$$

Dans l'équation (2), le rapport des populations d'eau (N) totale et de surface (N_S) est donné par :

$$\frac{N_\mathrm{S}}{N} = \lambda\, S_{\mathrm{P,NMR}}\, \rho_{\mathrm{eau}} \qquad (3a)$$

La masse volumique de l'eau est ρ_{eau} = 1,00 g cm^{-3}.

L'épaisseur[23,28] de la couche d'eau influencée par la relaxation de surface peut être estimée à λ~1,4 nm, en effet l'épaisseur d'une molécule d'eau est ~0,3 nm, cela suppose qu'il y ait environ 4 à 5 couches d'eau affectées par la présence d'ions fer paramagnétiques au sein des feuillets.

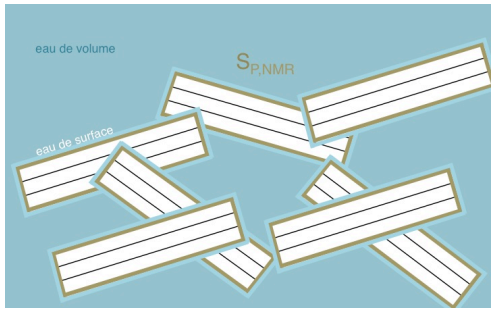


Figure 4.11 : schéma représentant la surface spécifique vue par la RMN er différentiant l'eau de volume et l'eau de surface qui sont en échange biphasique rapide

$S_{\mathrm{P,NMR}}$ est la surface spécifique des particules du colloïde vue par la RMN c'est-à-dire avec laquelle le fluide peut interagir et s'échanger. On peut donc s'attendre à des différences avec les résultats obtenus par adsorption d'azote[29] (chapitre 5). L'aire de la surface spécifique associée aux ions

ferriques en bordure de feuillets (la seconde population de Fe^{3+}) est choisie avec un ordre de $S_{P,NMR}/20$ en estimant que 5% de la surface accessible par l'eau soit occupée par des ions ferriques sont en bordure.
Le rapport entre le nombre de Fe^{3+} situés sur un bord de feuillet, N_{Fe}, et la quantité d'eau échangeable en volume, N, est donnée par les relations suivantes :

$$\frac{N_{Fe}}{N} = \frac{N_{Fe}}{N_S}\frac{N_S}{N},\ \frac{N_{Fe}}{N_S} = n\epsilon^2\sigma_S,\quad \sigma_S = \eta_S\rho_{sol}\xi \tag{3b}$$

Ici *n* représente le nombre moyen de molécules d'eau dans le champ de ligand des ions Fe^{3+} de bord, σ_S est la densité surfacique de spins électroniques par unité de surface, η_S est le nombre de spins électronique par gramme d'échantillon. ρ_{sol} = 2,9 g cm^{-3} est la masse volumique de la terre verte et $\xi \sim 0{,}5$ nm correspond à la taille moyenne d'un ion Fe^{3+} dans la couche octaédrique. En regroupant les équations (3a) et (3b) :

$$\frac{N_{Fe}}{N} = n\epsilon^2\eta_S\rho_{sol}\xi\ \lambda S_{P,NMR}\rho_{eau} \tag{3c}$$

L'expression de la vitesse de relaxation $\frac{1}{T_{1,2D}(\omega_0)}$ est écrite dans l'équation (4). Elle correspond à la relaxation dipolaire de l'eau qui diffuse par translation bidimensionnelle au voisinage de la surface des feuillets de phyllosilicates contenant des sources paramagnétiques de relaxation[23,24].

$$\frac{1}{T_{1,2D}(\omega_0)} = \frac{\pi}{30}\frac{\sigma_S}{(\lambda\delta)^2}(\gamma_I\gamma_S\hbar)^2 S(S+1)\times\tau_m\left\{3\ln\left[\frac{1+\omega_I^2\tau_m^2}{\left(\tau_m/\tau_S\right)^2+\omega_I^2\tau_m^2}\right] + 7\ln\left[\frac{1+\omega_S^2\tau_m^2}{\left(\tau_m/\tau_S\right)^2+\omega_S^2\tau_m^2}\right]\right\} \tag{4}$$

avec δ est la distance minimale d'approche entre les protons de l'eau (spin I = 1/2) et le spin électronique de l'ion ferrique (S = 5/2),
τ_m est le temps de corrélation de diffusion translationnelle et ce définit à partir du coefficient de diffusion de l'eau au voisinage de la surface des feuillets de phyllosilicates, $D \sim \frac{\varepsilon^2}{(4\tau_m)}$.

τ_S est le temps de résidence de l'eau à la surface des phyllosilicates ($\tau_S \gg \tau_m$).
Comme la surface est grande par rapport à la taille des molécules, le rapport τ_S/τ_m représente le nombre moyen de sauts de l'eau à la surface des empilements de feuillets. Les fréquences de Larmor des protons de l'eau et des électrons de Fe^{3+} sont respectivement ω_I et ω_S = 658 ω_I.

L'expression de la vitesse de relaxation $\frac{1}{T_{1,FeH}(\omega_0)}$ est donnée par l'équation (5), elle correspond à un modèle de relaxation paramagnétique[25,26] où l'eau est dans le champ de ligand de l'ion Fe^{3+}. Dans ce cas la distance minimale d'approche choisie est de l'ordre de δ' < 0,2 nm.

$$\frac{1}{T_{1,FeH}(\omega_0)} = \frac{2}{15}\left(\frac{\gamma_I\gamma_S\hbar}{\delta'^3}\right)^2 S(S+1)\tau_c\left\{\frac{3}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{7}{1+\omega_S^2\tau_c^2}\right\} \tag{5}$$

avec $$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{exch}} + \frac{1}{T_{1,elec}(\omega_S)} \approx \frac{1}{T_{1,elec}(\omega_S)} \tag{6a}$$

Le temps de corrélation[24] τ_c dépend du temps de corrélation d'échange τ_{exch} et du temps électronique $T_{1,\text{elec}}(\omega_S)$. Si τ_{exch} est de quelques nanosecondes et largement supérieur au $T_{1,\text{elec}}$ qui est de l'ordre de 10^{-11} s, alors les temps de corrélation τ_{exch} et électronique $T_{1,\text{elec}}$ sont équivalents.

La vitesse de relaxation spin-réseau du fer paramagnétique est définie par :

$$\frac{1}{T_{1,\text{elec}}(\omega_S)} = H_S^2 \tau_v \left\{ \frac{1}{1+\omega_S^2 \tau_v^2} + \frac{4}{1+4\omega_S^2 \tau_v^2} \right\} \quad \text{(6b)}$$

Dans la théorie développée par Solomon[25] et Bloembergen[26], la dépendance en fréquence du $T_{1,\text{elec}}$ provient des fluctuations de la direction *z* du spin électronique *S*. Ces dernières sont des effets des « vibrations » du réseau qui modulent les interactions dipolaires des protons des molécules d'eau fixées sur l'ion Fe^{3+}. H_S^2 est l'hamiltonien électronique et τ_v, le temps de corrélation de l'interaction spin électronique.

Pour modéliser les données expérimentales, dans l'équation (2), les équations (3a) et (4) sont substituées pour modéliser la diffusion en surface des phyllosilicates, ainsi que les équation (3c), (5) et (6) pour modéliser l'eau qui est dans le champ de ligand du Fe^{3+}.

Les profils bruts de dispersion des mélanges TV_Chy et eau, représentés sur la Figure 4.12, sont modélisés pour chaque concentration en pigment (de 13 à 31 %vol) grâce au modèle théorique développés dans les équations (3) à (6) et aux paramètres fixés dans le Tableau 4.1.

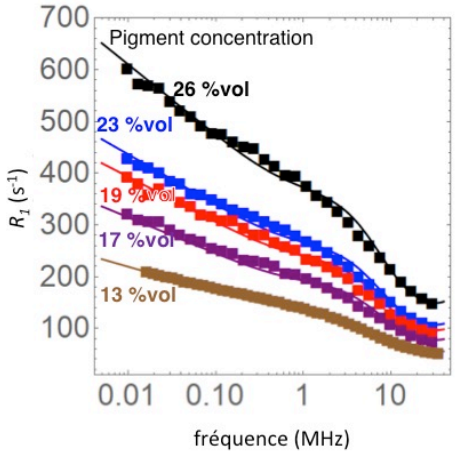


Figure 4.12 : comparaison des profils de dispersion expérimentaux $R_1=1/T_1(\omega_0)$ avec ceux théoriques (courbes continues) pour les mélanges de TV_Chy avec différents ratios de pigment variant de 13 à 31 %vol

Les courbes de modélisation correspondent aux résultats expérimentaux et montrent que le modèle est fidèle à la dynamique au sein du système.

Tableau 4.1 : paramètres de modélisation pour les mélanges de TV_Chy avec de l'eau

Paramètres	Modèle de relaxation 2D	Modèle de relaxation paramagnétique nucléaire
η_s, nombre de Fe^{3+}/g de terre	8 10^{19} Fe^{3+}/g	
σ_S, nombre de Fe^{3+}/cm^2 de terre	1,16 10^{13} Fe^{3+}/cm^2	1,16 10^{13} Fe^{3+}/cm^2
ε, diamètre d'une molécule d'eau	0,3 nm	
n, nombre de molécules d'eau par Fe^{3+}		6
λ , épaisseur de la couche d'eau influencée par les ions paramagnétiques	1,4 nm	0,3 nm
τ_v		0,2 10^{-11} s
H_S^2		$(2\pi)^2$ 7,9 10^{19} s^{-2}
τ_{exch}		6 ns
δ, distance minimale d'approche	0,5 nm	0,17 nm
$S_{P,NMR}$, surface spécifique RMN	(25-70 m^2/g) Voir Fig. 4b	$S_{P,NMR}$/20
$\tau_{exch}/\tau_m \tau_S/\tau_m$	∞	
τ_m	5,6 10^{-10} s	
$R_{1,vol}$	2 s^{-1}	

Seule la valeur de la surface de pigment introduite dans la suspension dans le mélange varie avec la concentration pour les profils modélisés sur la Figure 4.12. La variation de cette surface vue par la RMN en fonction de la fraction volumique de pigment est présentée sur la Figure 4.13.

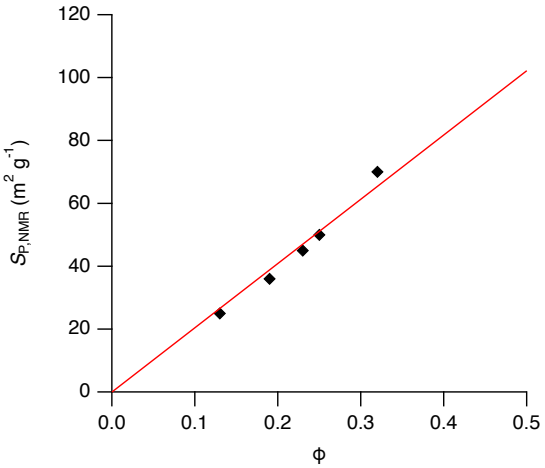


Figure 4.13 : représentation des aires des surfaces spécifiques du pigment dans la dispersion vues par la RMN définies grâce au modèle développé précédemment en fonction de la fraction volumique en TV_Chy.

La relation linéaire entre la surface du pigment vue par la RMN et la fraction volumique en terre verte (Fig. 6b) assure la validité du modèle. En effet, l'échange biphasique rapide est validé dans le modèle et cela permet de mesurer la surface de pigment mouillé par l'eau. De plus, la valeur de τ_m est en accord avec celle trouvée sur des montmorillonites du Wyoming[30].

Grâce à ce modèle théorique, il est possible d'interpréter le profil de dispersion de la TV_Chy. Ce modèle permet de mesurer l'accessibilité de l'eau à la surface des particules et de sa dynamique à cette interface (Tableau 4.1). Cela rend compte de la surface de pigment en contact avec l'eau grâce à la mesure de la surface spécifique vue par la RMN qui peut être directement reliée à la surface accessible à l'eau. Ce modèle confirme l'échange biphasique rapide et donc la bonne dispersion de la terre verte dans l'eau, qui est un élément essentiel dans la peinture. L'homogénéité de la peinture est ainsi vérifiée. La question est désormais de savoir si ce modèle sera applicable pour la peinture *a tempera*, c'est-à-dire avec la présence du liant.

2.3. Corrélation des comportements aux différentes échelles

Afin de corréler le comportement macroscopique des suspensions suivi précédemment par rhéologie, avec la dynamique des protons de l'eau observée grâce à la RMN, des mesures en parallèle (Figure 4.14) sont menées avec la RMN MOUSE comme relaxomètre (décrite dans le chapitre 2). Cette installation est mise en place afin d'avoir des suspensions identiques, de s'affranchir des variations des préparations entre les échantillons et de séchage possible lors du transfert d'échantillon.

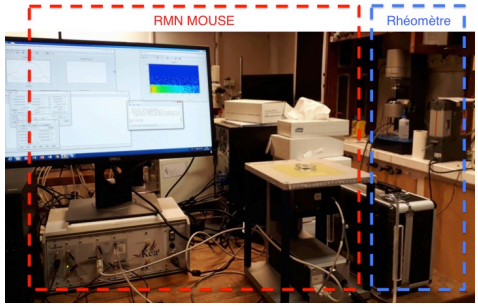


Figure 4.14 : installation de la RMN MOUSE dans laboratoire de rhéologie (SIMM, ESPCI) afin de réaliser les mesures en parallèle de relaxométrie et de rhéologie (rhéomètre (RS600))

Les mesures rhéologiques obtenues sont celles présentées dans la première partie de cette partie. Elles sont corrélées à la vitesse de relaxation longitudinale R_1 du proton suivi grâce à la RMN MOUSE à la fréquence de 20 MHz, pour différentes fractions volumiques, les valeurs obtenues sont représentées sur la Figure 4.15.

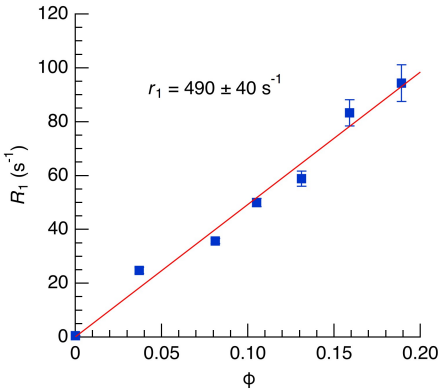


Figure 4.15 : R_1 mesurés avec la RMN MOUSE à 20 MHz pour la TV_Chy en fonction de la fraction volumique de terre verte

Sur la Figure 4.15, la vitesse de relaxation longitudinale R_1 est représentée en fonction de la fraction volumique ϕ de TV_Chy, une loi linéaire est applicable et tracée en rouge donnant la valeur de la

relaxivité, r_1 à 20 MHz, en adéquation avec celle mesurée sur les profils de dispersion en fréquence (Figure 4.9). Ainsi, plus la concentration en pigment augmente, plus la vitesse de relaxation augmente, plus de surfaces de pigments sont accessibles comme vu précédemment puisque le nombre de particules de pigment augmente. L'eau est davantage confinée entre les particules et est forcée de diffuser à la surface des particules de pigment.

À l'échelle macroscopique, le module élastique *G'* rend compte de la capacité du matériau à conserver sa structure avant de s'écouler.

La Figure 4.16 représente le module élastique mesuré dans le domaine linéaire, *G*' en fonction de la vitesse de relaxation, R_1 pour chaque concentration.

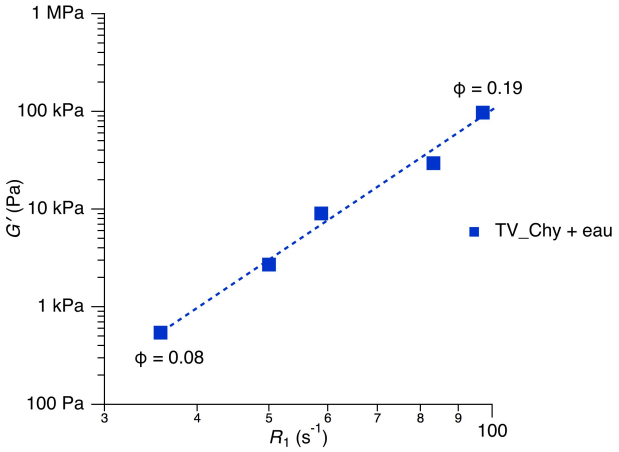


Figure 4.16 : *G'*, le module de conservation du plateau linéaire en fonction de R_1, la vitesse de relaxation du ^{1}H à 20 MHz pour différentes fractions volumiques de TV_Chy.

La corrélation observée montre l'effet global de l'augmentation de la fraction volumique en pigment qui entraine un encombrement de la dynamique dans la suspension que ce soit à petite échelle en forçant l'eau à se déplacer proche des surfaces des particules qu'à plus grande échelle lorsque la suspension est soumise à une sollicitation mécanique.

2.4. Bilan

Au vu de la différence des compositions, la variété des comportements des terres vertes dans l'eau est peu surprenante comme le montre la dynamique de l'eau à la surface des particules de pigments.

La relaxométrie RMN du ^{1}H révèle que la dynamique de l'eau est la combinaison de deux phénomènes liés par un échange biphasique rapide. Cela signifie que des échanges rapides sont réalisés entre une eau libre qui circule dans le volume présent et une eau de surface qui diffuse et réalise des « sauts » à la surface des feuillets. Dans le cas étudié, l'eau de surface diffuse et se fixe aux abords des sites paramagnétiques, qui influence fortement la mesure de l'aimantation et ont permis de mieux comprendre la dynamique observée. Cet échange biphasique rend compte de l'homogénéité de nos échantillons à toutes les concentrations mesurées. Cela signifie que le pigment est correctement dispersé dans l'eau et est un point essentiel pour le peintre. De plus, ce modèle donne accès à l'interaction de l'eau avec le pigment dans la peinture en mesurant la surface de pigment en contact avec le liquide.

Le module élastique *G'* et le temps de relaxation longitudinale R_1 semblent être liés par une relation qu'il reste à définir plus précisément et montre néanmoins que l'élasticité de la suspension aqueuse est corrélée à la dynamique de l'eau.

La suspension de terre verte présente des propriétés physico-chimiques intéressantes pour le peintre, étant donné son comportement en tant que fluide viscoélastique et rhéofluidifiant après la contrainte seuil. Néanmoins l'absence de liant dans la formulation dissuade de l'utiliser pour peindre car sa tenue dans le temps n'est pas garantie étant donnée qu'elle serait sensible à l'hygrométrie au vu des propriétés des phyllosilicates. Les propriétés de la dispersion dans l'eau seront comparées par la suite avec la peinture *a tempera* à base de jaune d'œuf après une présentation de ce dernier dans la partie suivante.

3. Le jaune d'œuf

Il est important de considérer dans un premier temps que le jaune d'œuf[31] est destiné à permettre le développement de l'embryon d'une poule et contrairement à ceux des mammifères, il n'est pas nourri par la mère et ne peut évacuer ses déchets métaboliques, pendant son développement. Par conséquence, le jaune d'œuf contient tout le matériel vital nécessaire à son développement soient les protéines, lipides, vitamines et minéraux qu'il métabolise au cours de sa croissance. Dans une première partie, la composition du jaune et son organisation sont décrits grâce à la littérature puis les fonctions chimiques du jaune sont caractérisées par infra-rouge, pour dans une troisième partie décrire son comportement macroscopique et sa dynamique moléculaire en quatrième partie.

3.1. Composition et organisation du jaune d'œuf d'après la littérature

La majorité des œufs vendus en France sont pondus par des poules de race *Isabrown*. De part une sélection intensive et de l'homogénéisation génétique des souches pondeuses, la masse[32] des œufs varie aujourd'hui entre 55 et 65 g. Trois principales parties constituent l'œuf[32] :

- La coquille qui représente 10% de la masse
- Le blanc, 60% de la masse
- Le jaune, environ 30% de la masse totale de l'œuf[33] ou 36% du volume total de l'œuf.

Les concentrations du jaune en eau ou protéines sont relativement constantes[32] alors que celles de certains minéraux, vitamines ou encore acide gras sont bien plus variables.

L'extrait sec du jaune est proche de 50%, ce taux varie en fonction de l'âge de la poule pondeuse et de la durée de conservation des œufs. En effet, au cours du stockage de l'œuf, l'eau migre du blanc vers le jaune[31–33].

Le jaune d'œuf est principalement constitué de lipides (Tableau 4.2), environ 62% de la matière sèche, et de protéines, 33%. Deux tiers des protéines sont associées aux lipides dans les structures lipoprotéiques[31,33,34]. Les lipides sont à 62% des triglycérides, 33% des phospholipides et moins de 5% du cholestérol. Les caroténoïdes, responsable de la couleur jaune, représentent moins de 1% des lipides du jaune. Les protéines quant à elles, sont libres ou impliquées dans des assemblages lipoprotéiques et forment des apoprotéines ou apolipoprotéines. Les interactions entre les lipides et les protéines forment les lipoprotéines de faible (LDL) et haute densité (HDL) qui sont les constituants majoritaires du jaune. Le pH du jaune[31] est en général, pour des œufs frais de 6, avec la durée du stockage, il augmente à 6,4 voire 6,9, cela est surement lié au transfert d'eau du blanc vers le jaune.

Tableau 4.2 : composition du jaune d'oeuf[31]

Composés	Jaune frais (%)
Eau	51.0
Lipides	30.7
Protéines	16.0
Glucides	0.6
Minéraux	1.7

3.2. Structure du jaune d'œuf

3.2.1. Une macrostructure

Le jaune d'œuf est une macrostructure complexe se présentant sous la forme d'une émulsion de particules lipidiques dispersées dans une solution aqueuse de protéines, le plasma[34] (Figure 4.17).

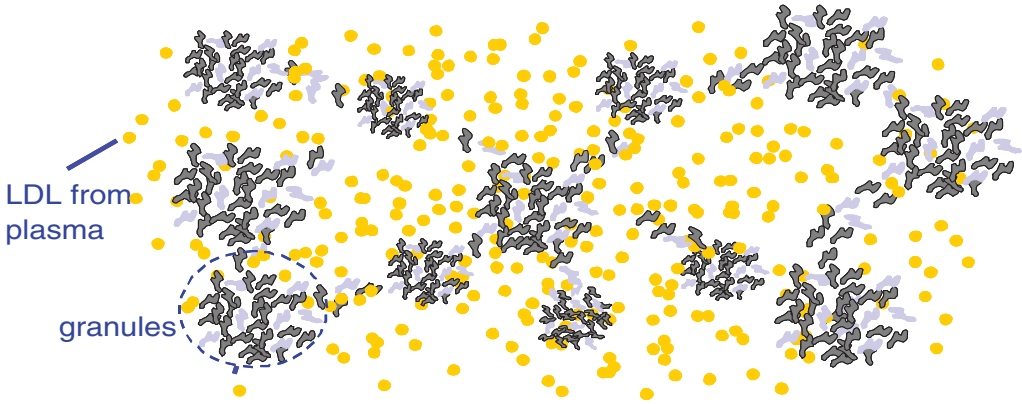


Figure 4.17 : organisation des LDL du jaune d'œuf entre plasma et granules d'après la publication d'Anton, 2013[34]

Trois types de particules lipidiques sont présentes dans le plasma : les sphères (1% de la matière sèche), les granules (22 % du jaune sec) et les profils.

Les granules[34] ont la forme d'une sphère plus ou moins aplatie avec un diamètre variant de 0,3 à 2 μm, elles sont décrites en détail par la suite car elles sont la structure majoritaire du jaune (22 % du jaune sec).

Les profiles[35] sont des particules[36] de forme ronde avec un diamètre de 12 à 48 nm, elles correspondent à des lipoprotéines à faible densité (LDL).

3.2.2. Séparation du jaune en granules et plasma

Grâce au protocole de McBee et Cotterill[37], il est possible de séparer le jaune en deux fractions (Figure 4.18) par centrifugation : un liquide surnageant orange foncé qui est le plasma et dans le culot, une pâte plutôt blanche composée de granules. Lors de cette séparation, les protéines ne sont pas dénaturées[38].

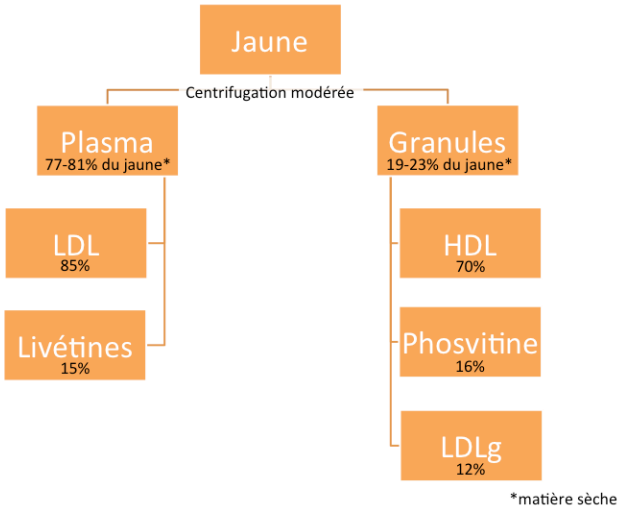


Figure 4.18 : organisation des constituants du jaune d'œuf, d'après la publication d'Anton, 2013[34]

3.3. Structure du plasma

Le plasma représente 78 % du jaune d'œuf frais et 77 à 81 % de la matière sèche du jaune[31]. Il contient 50% des protéines[34] du jaune et 90 % des lipides. Les lipides du plasma sont à 70 % des triglycérides, 25 % des phospholipides et 5 % du cholestérol[31]. Le ratio[33] lipides/protéines est de 3 à 3,3. Les deux constituants principaux du plasma sont les LDL (85 %) et les livétines (15 %), des glycoprotéines globulaires hydrosolubles présentent dans le plasma et non liées aux lipides.

3.3.1. Les lipoprotéines à faible densité (LDL)

Les lipoprotéines à faible densité[31] (LDL) sont des nanoparticules sphériques (17 à 60 nm) composé d'un noyau de lipides neutres, des triglycérides et des esters de cholestérol entouré par une couche de phospholipides et de protéines en contact avec la phase aqueuse, représenté sur la Figure 4.19.

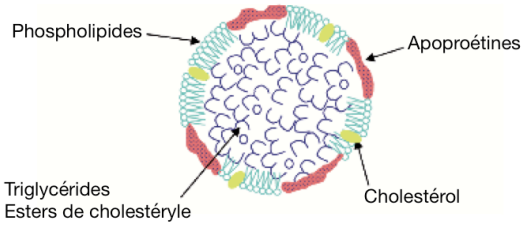


Figure 4.19 : structure schématique des LDL du jaune d'oeuf d'après la publication d'Anton, 2013[31]

Elles représentent 2/3 de la matière sèche du jaune et 22 % de ses protéines, ce sont les constituants majoritaires du jaune d'œuf. Du fait de leur faible densité[39] (0,982), elles sont dispersables dans l'eau. Leur composition est de 83 à 89 % de lipides et 11 à 17 % de protéines. 74 % des lipides sont neutres (triglycérides et cholestérol) et 26 % sont des phospholipides[39].

La stabilité de la structure des LDL est assurée par des interactions hydrophobes[40] entre les phospholipides[41] et les apoprotéines. Du cholestérol est parfois inclus dans le film phospholipidique, augmentant sa rigidité[34]. Une structure en mosaïque semble se former à la surface des LDL, dans laquelle les lipides et les protéines occupent des zones distinctes et n'interagissent pas entre elles.

La structure des LDL confère au jaune d'œuf ses propriétés émulsifiantes[31] grâce aux interactions entre les apoprotéines amphiphiles et les phospholipides. Leur assemblage permet le transport d'espèces insolubles à travers la phase aqueuse jusqu'à l'interface. Ainsi les films interfaciaux[42–45] de

LDL sont constitués par un mélange d'apoprotéines et de phospholipides qui assurent une diminution de la tension interfaciale et une résistance à la rupture assurant la stabilité des émulsions.

3.4. Les granules

Les granules sont des agrégats de protéines insolubles[34] de 0,3 à 2 μm (Figure 4.20) qui représentent 19 à 22 % de la matière sèche du jaune[34], et sont composées de 50 % des protéines totales du jaune, et seulement 7 % des lipides totaux du jaune. Elles sont constituées[46] à 70 % de lipides à haute densité (HDL), 16 % de protéines, les phosvitines qui sont liés par des ponts phosphocalciques aux HDL, et 12 % de LDL résiduelles (LDLg) qui sont identiques à celles du plasma.

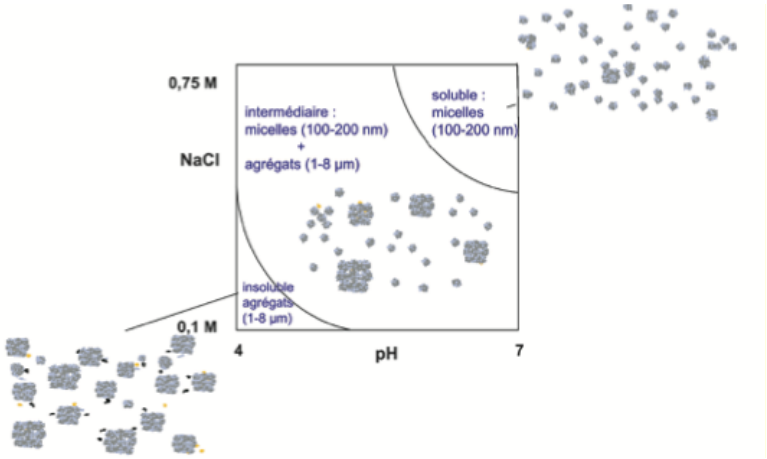


Figure 4.20 : diagramme de phase des granules en fonction du pH et de la force ionique sur la solubilisation ou l'état d'agrégation des granules, d'après les travaux d'Anton[47]

A faible force ionique (Figure 4.20), les complexes HDL-phosvitines sont liés par des ponts phosphocalciques[48], car les HDL et la phosvitine contiennent une proportion élevée d'acides aminés phosphosérines[49,50] capables de lier le calcium. Le nombre important de ponts phosphocalciques rend les granules très compactes, peu hydratées et faiblement accessible aux enzymes ce qui les rend résistantes à la dénaturation thermique et à la gélation thermique. Ces fonctions leur donnent également une grande capacité à chélater le fer[48].

Lorsque la force ionique dépasse 0,3 mol.L^{-1} de NaCl, les ponts phosphocalciques sont cassés car les sodiums monovalents remplacent les calciums divalents. Dans ces conditions, les granules sont solubles à 80 % car la phosvitine est une protéine soluble et les HDLs se comportent comme des protéines solubles[51]. Lorsque la force ionique atteint 1,71 mol.L^{-1} de NaCl, les granules sont complètement rompues. Lorsque les phosvitines et HDL sont solubles, ils ne restent pas à l'état moléculaire mais s'assemblent en micelles (Figure 4.20) d'un diamètre entre 100 et 200 nm, qui peuvent s'étaler et s'absorber à l'interface entre l'eau et l'huile. Entre les conditions extrêmes de pH et de force ionique, un état intermédiaire continuum[34] existent entre les agrégats de granules (1 à 8 μm) et les micelles de granules (100 à 200 nm).

3.5. Propriétés du jaune d'œuf

La solubilité[34] des protéines du jaune d'œuf est dépendante du comportement du plasma et des granules et de leurs quantités respectives. Les protéines sont globalement solubles dans toutes les conditions, avec un minimum de solubilité (50-60 %) pour les conditions acides du fait de l'agrégation

des granules. La compétition entre les protéines du plasma et des granules pour s'adsorber à l'interface dépend de leur état structural qui est lié à leur environnement.

3.5.1.Mécanisme d'adsorption des LDLs

L'adsorption[34] directe des protéines et des phospholipides des LDL aux interfaces n'est pas évidente car ces espèces ne sont pas solubles dans l'eau. Les interactions entre les protéines et les lipides qui constituent les particules de LDL et créent un environnement hydrophobe. Ces interactions sont essentielles pour le transport des tensioactifs sous forme soluble au voisinage d'une surface (air ou particule minérale par exemple) et pour les libérer à l'interface. Au contact de l'interface, les LDL se décomposent (Figure 4.21).

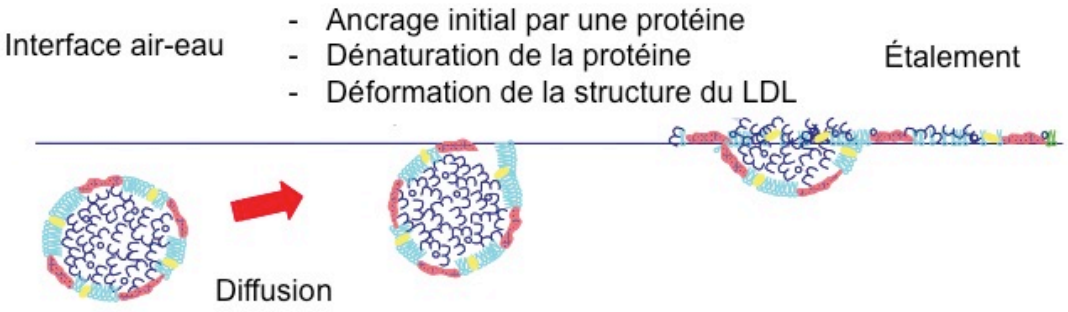


Figure 4.21 : mécanisme d'adsorption des LDL du jaune d'œuf à l'interface air-eau d'après Anton, 2013[34]

Les lipides neutres, les phospholipides et les protéines sont alors libérés du cœur lipoprotéique et peuvent e répandre à l'interface[44,52,53]. Il est évident que les LDL sont un vecteur des constituants tensioactifs (protéines et phospholipides) qui ne pourraient pas être solubles dans l'eau avant l'interface. Ce mécanisme mis en évidence pour l'interface eau-air peut également être à l'œuvre pour une interface solide minéral-eau.

3.5.2.Le complexe protéine-lipide

Au sein des LDL, les constituants responsables du pouvoir émulsifiant des particules sont les apoprotéines et les phospholipides dont certains sont connus sous la dénomination de lécithine[31]. Même après élimination des triglycérides et du cholestérol, les propriétés émulsifiantes[54] du jaune ne sont pas altérées. L'activité émulsifiante du jaune semble directement lié à la structure même des lipoprotéines et en particulier de l'assemblage protéines-phospholipides[31,32]. Plus précisément, les apo-LDL semblent responsables des propriétés émulsifiantes du jaune[43,54,55] grâce à leurs propriétés amphiphiles qui permet les interactions avec les lipides neutres et polaires[52,53].

3.5.3.Le jaune d'œuf : un bon liant

La complexité de la structure du jaune d'œuf avec des molécules à la fois hydrophobe et hydrophile lui confère de nombreuses propriétés[56], émulsifiantes[32,34,43,47,51–55,57–60] qui sont largement reconnues dans l'industrie agroalimentaire, mais également pour former des gels[31,57,59,61–63] lors de sa cuisson. Dans le cas de la peinture *a tempera*, est-ce que le jaune d'œuf reste organisé sous forme d'émulsion avec les pigments aux interfaces ? Ou au contraire est-ce que cette organisation est détruite et les protéines du jaune s'adsorbent sur les particules ? Aucune étude ne s'est jusqu'à présent intéressée aux interactions présentes dans ce système.

3.6. Caractérisation des fonctions chimiques du jaune par IR

Le spectre infra-rouge (IR) du jaune d'œuf permet de voir la structure les principales fonctions chimiques présentent dans le jaune d'œuf. En utilisant les publications de Prinsloo[64] et de Meilunas[65] les principales vibrations des chaines grasses et de certaines protéines peuvent être attribuées sur la Figure 4.22.

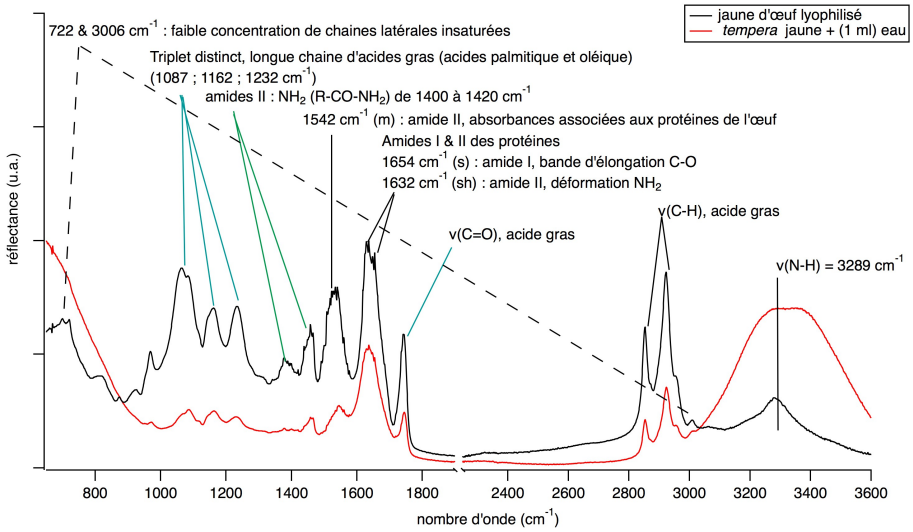


Figure 4.22 : spectres infra-rouge du jaune d'œuf naturel lyophilisé et de la *tempera* soit un jaune d'œuf avec 1 ml d'eau annoté des attributions de bandes d'après la littérature[64,65]

Les fonctions amides des protéines et les chaînes grasses des lipides sont particulièrement visibles. Néanmoins il n'est pas possible d'attribuer précisément ces groupements aux structures auxquels ils appartiennent étant donnés qu'ils sont présents au sein de différentes protéines pour les amides et pour les insaturations à différents types de lipides.

3.7. Suivi de la dynamique de l'eau dans le jaune d'œuf par relaxométrie RMN du ^{1}H

La relaxométrie RMN ^{1}H du jaune d'œuf permet de caractériser la dynamique de l'eau dans ce mélange complexe puis de voir son évolution lors de l'ajout du pigment.

Les temps de relaxation RMN de l'œuf sont mesurés dans la littérature afin de développer des capteurs[66] pour contrôler la qualité des œufs de poule[67] sur des chaînes de production. Des images par résonance magnétique[68] (IRM) sont obtenues de l'œuf. Après cinq jours de mesures, aucun changement du blanc et du jaune n'est observé sur les IRM des œufs, ce qui est peut être lié à la faible résolution de l'IRM. Seule une augmentation presque linéaire est observée de la taille de chambre à air qui est dû à l'évaporation de l'eau à travers la porosité de la coquille[68]. Ces études nous fournissent des premières estimations sur le jaune d'œuf et les temps de relaxation qui lui sont associés.

3.7.1. T_2 du jaune d'œuf

Différentes mesures du T_2 sont présentées dans la littérature, dans chaque cas, les auteurs sont obligés de réaliser la transformée de Laplace inverse afin de modéliser la relaxation de l'aimantation transverse. Plusieurs populations de protons sont dénombrés de manière plus ou moins distinctes : Laghi et al[67] en compte cinq sans les identifier alors que Hills et al.[69] en décrit trois et Au et al[70] en décrit quatre. Il est à noter que les inversions de Laplace utilisées par ces auteurs pour déterminer le nombre de constituants sont peu efficaces pour séparer des temps de relaxation proches.

Au et al.[70] réalise une étude en faisant varier les composés du jaune d'œuf afin d'identifier les populations de protons. Comme les grandes molécules possèdent des T_2 plus rapides que les petites molécules tels que l'eau (2-3 s), la population avec le T_2 le moins élevé (< 1 ms) qui correspond aux molécules les moins mobiles et qui relaxent le plus vite, est attribuée aux protons des protéines ou participant aux interactions protéines-lipides ou protéines-eau. La deuxième population ($T_2 \sim 20$ ms) et la troisième ($T_2 \sim 50$ ms) sont attribuées aux protons des lipides ou des interactions lipides–eau et quatrième population ($T_2 \sim 100$ ms) est attribuée à l'eau libre ou les protons échangeables des protéines ou des lipides.

De la même manière, nous remarquons que nos mesures de T_2 du jaune d'œuf décrivent la relaxation des protons avec une loi bi-exponentielle donnant $T_{2a} = 20{,}33 \pm 0{,}05$ ms (76 % de ^{1}H) et $T_{2b} = 86{,}30 \pm 0{,}60$ ms (24 % de ^{1}H). La majorité des protons a un temps de relaxation plutôt court.
Après deux semaines de conservation, la dynamique des protons dans le jaune est sensiblement identique, $T_{2a} = 17{,}25 \pm 0{,}05$ ms (74 % de ^{1}H) et $T_{2b} = 83{,}20 \pm 0{,}60$ ms (26 % de ^{1}H), la dynamique des protons dans le jaune reste stable pendant plusieurs jours.

Ces résultats montrent la complexité de la dynamique au sein du jaune d'œuf dans lequel différentes populations de protons sont présentes mais encore mal reconnues.

Des mesures de T_2 sont réalisées sur le Minispec de Bruker à 20 MHz, avec la séquence CPMG. La Figure 4.23, montre que plusieurs populations de protons sont présentes dans le jaune seul (à 0 $\%_{vol}$ d'eau ajoutée). Nous n'en observons pas quatre comme dans la littérature mais les courbes de retour d'aimantation sont modélisées par une bi-exponentielle. La population correspondant à $T_{2b} \sim 20$ ms représentent 76% des protons sondés et celles correspondant à $T_{2a} \sim 80$ ms, 24 %. Ainsi une population majoritaire T_{2b} domine la dynamique de l'eau avec une dynamique plus rapide ($T_{2b} < T_{2a}$). L'ajout d'eau au jaune entraîne une augmentation de T_{2b} (de 20 à 27 ms) et une diminution de T_{2a} (de 86 à 76 ms), et donc de la mobilité de ces protons.

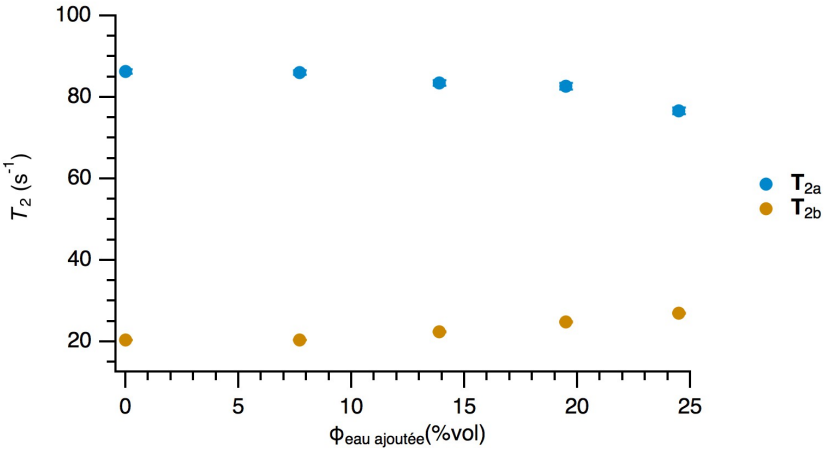


Figure 4.23 : évolution des deux temps de relaxation transversal $T_{2a,b}$ en fonction de la fraction volumique d'eau ajoutée

L'augmentation de la quantité d'eau conduit seulement à de faibles variations de temps de relaxation. En conséquence, l'ajout d'eau au jaune d'œuf pour la préparation *a tempera* n'induit pas de modification significative sur la dynamique des protons.

3.7.2. T_1 du jaune d'œuf

De même que pour le T_2, le T_1 est mesuré par le Minispec de Bruker grâce à une séquence d'inversion récupération. Deux populations sont également observées.

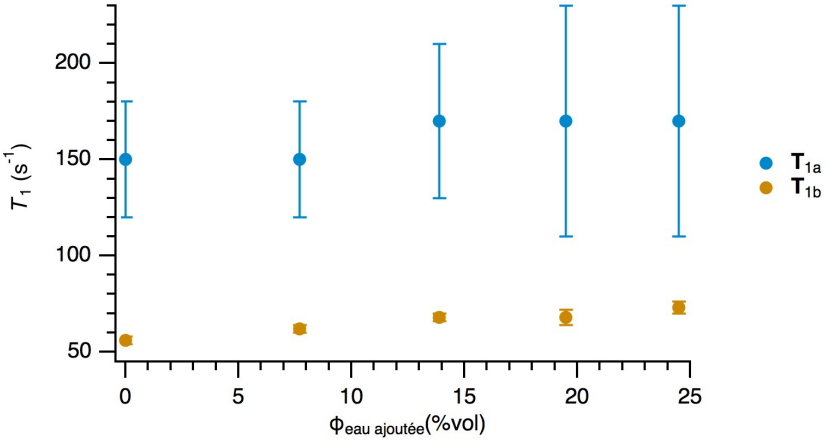


Figure 4.24 : évolution des deux temps de relaxation transversal $T_{1a,b}$ en fonction de la fraction volumique d'eau ajoutée

De manière similaire les variations du T_1 sont peu significatives et la population de T_{1a} est d'environ 20 % et T_{1b} est d'environ 80 %.

La dispersion de la relaxation ($R_1 = {}^1/_{T_1}$) des jaunes d'œuf naturel et reconstitué (34 % jaune lyophilisé + eau) est étudiée sans ajout d'eau supplémentaire. Les profils sont représentés sur la Figure 4.25, afin de suivre l'évolution de la dynamique moléculaire pour des fréquences de 0,01 à 35 MHz. L'aimantation suit une simple exponentielle car les valeurs de T_1 sont proches (Figure 4.24).

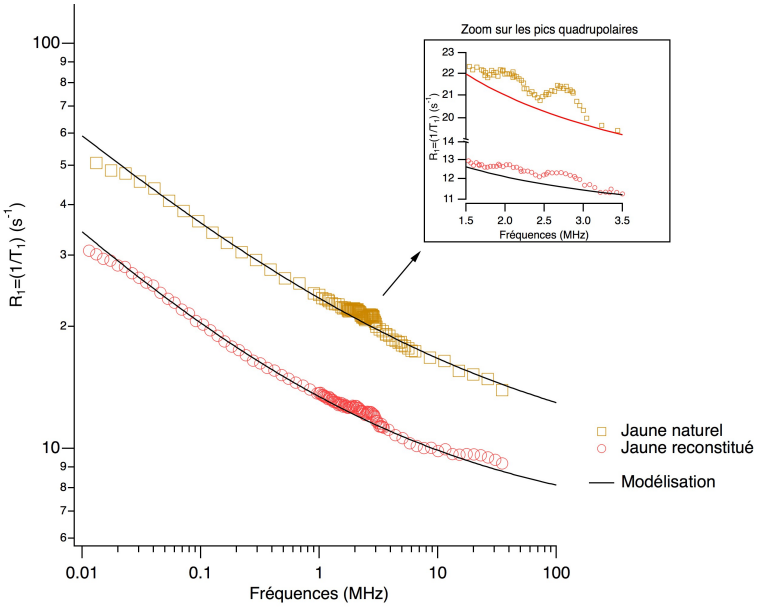


Figure 4.25 : comparaison des profils de dispersion de 10 kHz à 30 MHz du jaune d'œuf naturel (jaune) et reconstitué (rouge) avec leur modélisation respective en loi exponentielle

Les profils des deux types de jaune ont des allures décroissantes similaires avec une relaxation plus rapide pour le jaune d'œuf naturel et des pics à 2-3 MHz plus marqués. Laghi[67] note que le jaune d'œuf ne correspond à aucun modèle de temps de corrélation déjà établi. Il modélise la courbe de dispersion des vitesses de relaxation R_1 par une loi de puissance avec T_1 proportionnel à $\omega^{-0,28}$

jusqu'à environ 20 MHz. Ce type de loi a déjà été observé pour des polymères[71] et des biomolécules[72]. Les mécanismes de relaxation dipolaire sont gouvernés par des mouvements internes de type élastique et qui n'impliquent pas la rotation complète des paires proton-proton et excluent d'appliquer les équations du type de Bloembergen, Purcell et Pound (BPP). Sur la Figure 4.25, les jaunes d'œuf naturel et reconstitué sont modélisés par une loi puissance avec un exposant autour de –0,26 et –0,30, comme observé dans des gels[73].

L'absence de réorientation rapide est également confirmée par les pics quadrupolaires[a] de l'azote à 2 et 3 MHz[74–76]. En effet, pour observer ces derniers il faut que les mouvements soient lents devant l'inverse du couplage quadrupolaire. L'azote étant présent dans les fonctions amides des protéines, les pics sont une signature des protéines du jaune d'œuf. Ces pics seront donc un indicateur intéressant de l'interaction entre les protéines du jaune et les minéraux de la terre verte.

3.8. Propriétés rhéologiques

Le jaune d'œuf est connu comme un fluide rhéofluidifiant[77–79] non-newtonien dont le comportement (Figure 4.26) peut-être décrit par une loi de puissance[78] :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \qquad (1)$$

avec η la viscosité, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement, K une constante correspondant à l'indice de consistance qui correspondrait à la viscosité dynamique dans le cas d'un fluide newtonien et n un nombre sans dimension indiquant l'indice d'écoulement.

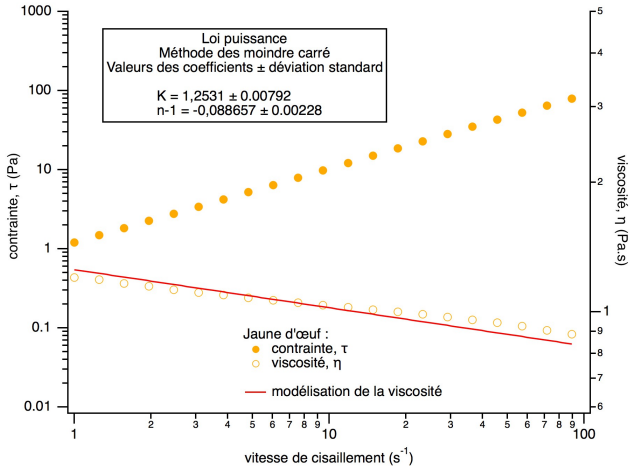


Figure 4.26 : rhéogramme du jaune d'œuf et modélisation du comportement rhéofluidifiant (n<1) du jaune par une loi puissance

L'application de la loi puissance donne un indice de consistance, $K = 1{,}25$ et un indice d'écoulement $n = 0{,}92 < 1$. Le jaune d'œuf est bien caractérisé par un comportement rhéofluidifiant. D'après la littérature, ce comportement[32] serait uniquement lié à la présence des granules car le plasma seul a un comportement newtonien[61].

[a] Les pics quadrupolaires sont liés à un transfert d'aimantation de 1H vers 14N aux fréquences correspondantes aux niveaux d'énergie du 14N qui relaxe rapidement via l'interaction quadrupolaire.

Dans le but d'obtenir des mesures reproductibles, différentes conservations et volumes de préparation sont testés sur le jaune d'œuf naturel : quelques jours de conservation du jaune seul au réfrigérateur et une congélation décongélation, le jaune d'œuf reconstitué, soit de la poudre d'œuf séchée mélangée avec de l'eau, est également considéré.

La mesure de la viscosité (Figure 4.27) est considérée afin de vérifier la stabilité de la préparation. La viscosité des jaunes conservés au réfrigérateur, est globalement reproductible et les propriétés d'écoulement sont conservées même après six jours de conservation, l'indice de consistance est toujours de 1,2 et l'indice d'écoulement d'environ 0,90, cela confirme les observations de la littératures[47,63].

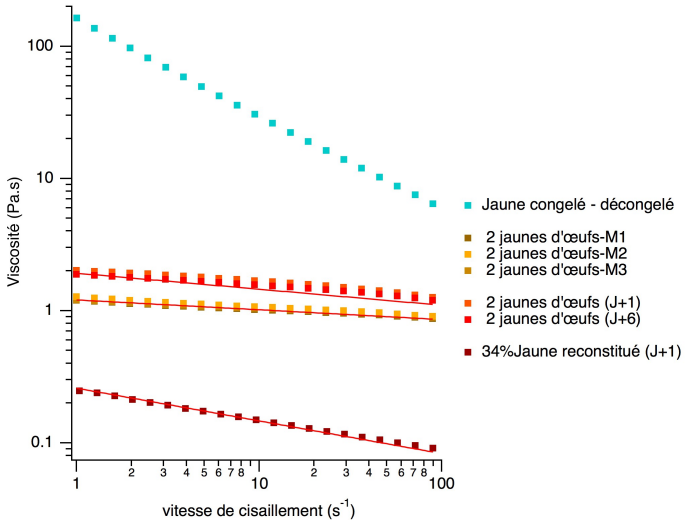


Figure 4.27 : vérification de la reproductibilité (trois mesures : M1, M2, M3) des mesures de viscosité du jaune d'œuf naturel et frais, puis après différents traitements : quelques jours (J+1, J+6) au réfrigérateur, congelé-décongelé ou reconstitué à partir de poudre d'œuf

Le jaune d'œuf congelé-décongelé présente une forte augmentation de la viscosité par rapport à celles du jaune naturel et frais. Il ne suit plus la loi puissance, il a probablement des propriétés viscoélastiques. La congélation – décongélation provoque une gélation irréversible du jaune d'œuf[61,63].

De même, l'indice de consistance du jaune reconstitué est bien plus faible (K = 0,26), tout conne son indice d'écoulement n = 0,76, Le jaune d'œuf reconstitué a un comportement plus rhéofluidifiant que le jaune naturel.

Ainsi, le jaune d'œuf est un fluide rhéofluidifiant dont l'indice de rhéofluidification dépend de son histoire. Sa congélation-décongelation a un impact sur son écoulement, il semble geler. De même, le jaune reconstitué ne présente pas le même comportement que le jaune naturel et frais. Le projet initial de simplifier notre étude sur le jaune d'œuf pour gagner en reproductibilité grâce à l'emploi de jaune reconstitué n'est donc pas viable. Il ne sera donc pas utilisé pour les formulations de peinture *a tempera*.

Le jaune d'œuf semble bien conserver ses propriétés dans le temps, même après six jours de conservation au réfrigérateur, son comportement est quasi-identique. Cela justifie le fait que les peintres peuvent conserver la préparation *a tempera* pendant plusieurs jours.

Pour peindre, les artistes n'utilisent pas le jaune d'œuf pur mais légèrement dilué[2] comme mentionné dans la première partie du chapitre. Pour assurer une reproductibilité, un millilitre d'eau est ajouté par jaune d'œuf dans notre préparation de la *tempera*. Les viscosités du jaune d'œuf pur et de jaune dilué sont comparées sur la Figure 4.28.

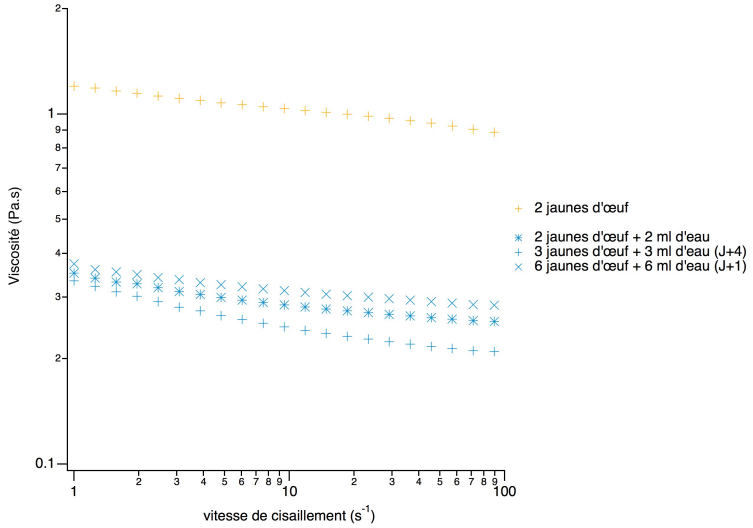


Figure 4.28 : viscosité de la *tempera*, un jaune d'œuf avec 1 ml d'eau comparé au jaune d'œuf seul et après différents jours de conservation au réfrigérateur

Malgré les fluctuations de concentration en jaune par œuf, la viscosité des préparations *a tempera* réalisée pour différents volumes, est stable et bien plus faible que celle de l'œuf. L'ajout d'eau provoque une chute d'environ une décade et une translation de la viscosité sur la gamme de taux de cisaillement étudiés ainsi la préparation conserve les propriétés rhéofluidifiantes du jaune et sont même légèrement renforcées. De même que pour l'œuf naturel, la dilution du jaune n'empêche pas sa bonne conservation pendant plusieurs jours au réfrigérateur étant donné que son comportement en écoulement est conservé jusqu'à 4 jours.

La dilution du jaune d'œuf permet ainsi au peintre d'obtenir une préparation moins visqueuse mais davantage rhéofluidifiante et qu'il peut conserver pendant quelques jours au réfrigérateur.

3.9. Bilan

Le jaune d'œuf est un matériau complexe organisé à différentes échelles. Son spectre infra-rouge met en évidence la présence de fonction amide et de chaînes insaturées caractéristiques des protéines et des lipides qui pourront sûrement interagir lors du mélange avec le pigment et lors du séchage.

Comme le réalise Mc Bee et Cotterill[37], la séparation du jaune d'œuf en deux fractions, le plasma et les granules, permettrait sûrement d'éclairer la dynamique observées sur le profil du jaune d'œuf, s'ils conservent leur structure après le procédé de séparation.

Les profils de dispersion du jaune d'œuf naturel et reconstitué ont la même allure, ainsi ce jaune lyophilisé pourrait être mélangé avec du D_2O afin de comparer et identifier si la population de proton vue actuellement correspond aux protons de l'eau à l'interface du jaune ou si ce sont les protons des protéines et lipides.

L'écoulement du jaune est rhéofluidifiant. L'ajout d'eau pour la préparation de la *tempera* diminue sa viscosité mais n'enlève pas son caractère rhéofluidifiant, ce qui devrait permettre au peintre d'avoir sans trop de contrainte. La préparation *a tempera* peut être conservée pendant plusieurs jours au réfrigérateur mais ne peut être réalisée aves des jaunes congelés ou lyophilisés pour être solubilisés pour la fabrication de la peinture *a tempera* car cela modifie ses propriétés d'écoulement.

Les deux matériaux principaux de la peinture viennent d'être caractérisés, ils présentent des propriétés différentes. À l'échelle macroscopique, la dispersion en phase aqueuse de terre verte est viscoélastique et rhéofluidifiante alors que le jaune d'œuf est seulement rhéofluidifiant. Est-ce que ces propriétés sont conservées lors du mélange des deux phases ? À l'échelle moléculaire, pour les dispersions, l'eau diffuse entre les minéraux, est-ce que le jaune d'œuf laissera cette dynamique de l'eau à la surface du pigment ou l'englobera-t-il avec ses protéines ? Quelles sont les interactions entre les deux matériaux ?

4. Formulation de la peinture *a tempera*

La différence majeure entre la peinture et la suspension aqueuse de terre verte est la présence du jaune d'œuf comme liant qui par définition assure la cohésion du système. Tout d'abord elle augmente l'homogénéité de la peinture à l'état statique lors de sa conservation et une fois celle-ci étalée, la tenue du film déposé. Lorsque des formulations de fractions massiques identiques en pigment sont comparées (30 %m), la consistance des échantillons change de manière spectaculaire, comme le montre les photos de la Figure 4.29.

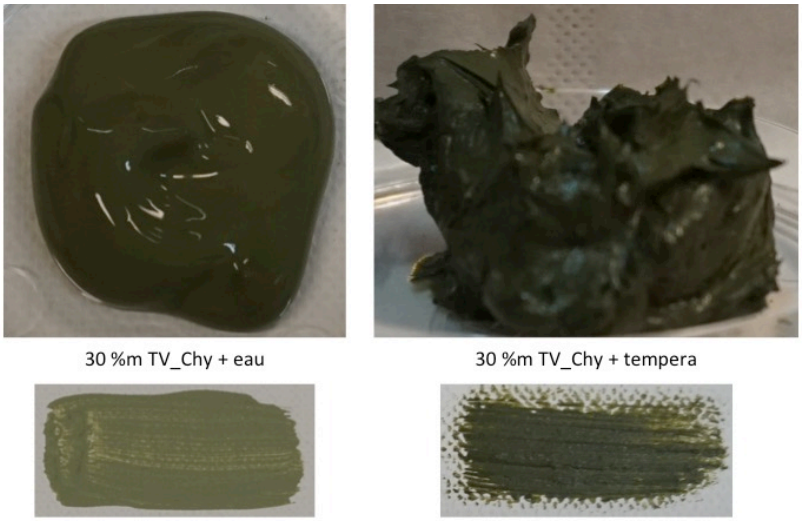


Figure 4.29 : comparaison visuelle de formulation avec 30%m de TV_Chy, à gauche en suspension dans de l'eau, à droite, dans la peinture *a tempera* à base de jaune d'œuf

Ce changement soulève de nombreuses interrogations sur les interactions permettant cela. Ce type de peinture n'ayant jamais été caractérisée d'un point de vue physico-chimique auparavant, une étude exploratoire est menée : les propriétés rhéologiques de la peinture *a tempera* sont d'abord comparées à celles de ces constituants puis les interactions du jaune d'œuf et de la terre verte sont caractérisées par infra-rouge, la dynamique des protons au sein des échantillons est suivie par relaxométrie.

4.1. Propriétés rhéologiques de la peinture *a tempera*

4.1.1. Caractérisation rhéologique dans le domaine linéaire

Comme pour la dispersion aqueuse de terre verte, les peintures *a tempera* sont d'abord soumises à un balayage en contrainte τ à la fréquence constante $\omega = 1$ Hz. En réponse aux contraintes oscillantes appliquées, la déformation γ est mesurée ainsi que les modules élastique *G'* et visqueux *G''*. Ces mesures sont comparées à celles des dispersions aqueuses de terres vertes (Figure 4.30).

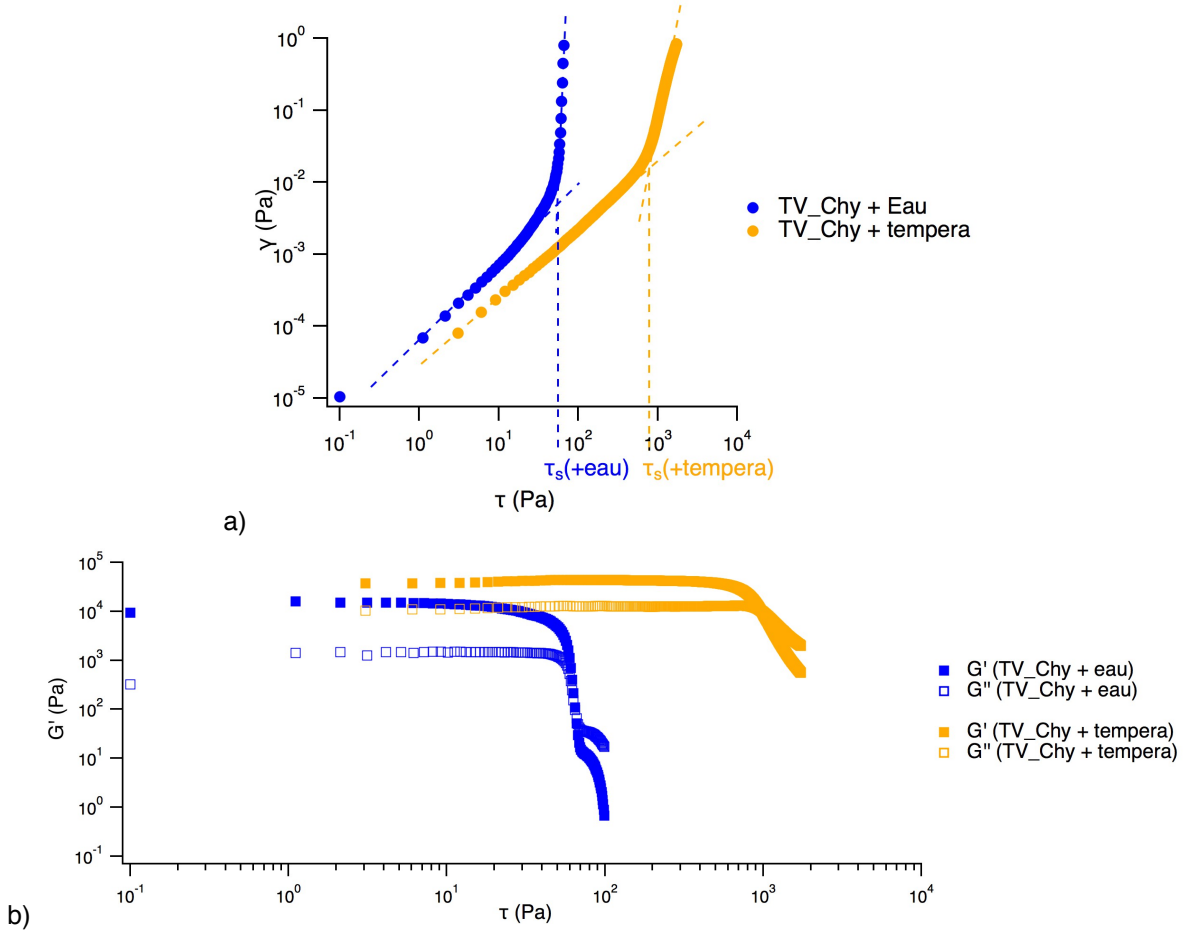


Figure 4.30 : comparaison sur la figure (a) de la contrainte seuil τ_s et sur la figure (b) des modules élastique *G'* et visqueux *G''* d'un mélange à 30%m de TV_Chy avec de l'eau (bleu) ou de la *tempera* (jaune). Rhéogrammes réalisés en balayage en contrainte à la fréquence de 1Hz, à 25°C

La déformation γ en fonction de la contrainte met en évidence comme pour les dispersions aqueuses, deux types de comportements de la peinture *a tempera* (Figure 4.30, a). Aux faibles contraintes, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Au-delà d'une contrainte seuil τ_s, un changement de pente entre la déformation et la contrainte, est observé ; le système s'écoule. La contrainte seuil est augmentée d'un facteur dix. Cela signifie que pour une même quantité de pigment, le peintre doit appliquer une force dix fois supérieure afin d'étaler sa peinture.

Aux faibles déformations, le module élastique *G*' est supérieur au module visqueux *G*'', et les modules sont globalement constants (Figure 4.30, b) : la peinture est élastique sur tout ce domaine de contrainte appelé le plateau viscoélastique linéaire. Au-delà, de la contrainte seuil, le module élastique chute, la peinture est déstructurée et s'écoule (*G''* > *G'*). Ainsi, en comparant les résultats sur la peinture *a tempera* avec la dispersion aqueuse, le premier constat est un renforcement des propriétés

viscoélastiques des modules G' d'un facteur trois. Le jaune d'œuf augmente considérablement les propriétés visqueuses des mélanges. Ainsi les formulations sont plus consistantes c'est-à-dire que les forces de cohésion sont plus importantes. De plus, au delà de ce plateau, la décroissance des modules (*G''* > *G'*) est moins abrupte que dans le cas du pigment dispersé dans l'eau, ainsi lors de l'écoulement, la viscosité est importante.

4.1.2.Caractérisation rhéologique dans le domaine non linéaire

La formulation de la peinture *a tempera* avec 30%m en TV_Chy ne s'écoule pas. Une formulation avec une concentration de 20 %m est donc soumise à un balayage en taux de cisaillement (écoulement). La viscosité diminue avec le taux de cisaillement (Figure 4.32), le matériau est rhéofluidifiant. Ceci est en accord avec les propriétés désirées pour une peinture : sous contrainte, elle est liquide et en absence, elle se restructure. Sur la Figure 4.31, les viscosités de la dispersion aqueuse de TV_Chy, de la préparation *a tempera* (1 jaune + 1 ml d'eau), et de la peinture *a tempera* avec 20 %m de TV_Chy sont comparées.

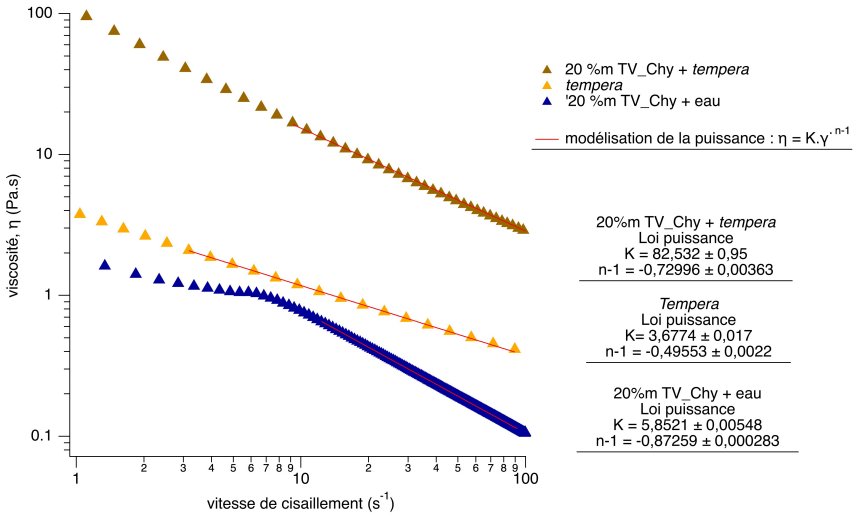


Figure 4.31 : comparaison des viscosités de la dispersion aqueuse de terre verte, de la préparation *a tempera* et de la peinture *a tempera* à 20%m en TV_Chy et modélisation par une loi puissance de la viscosité

Comme vu dans les parties précédentes, la dispersion aqueuse de TV_Chy et la préparation *a tempera* sont des matériaux rhéofluidifiants. Les valeurs des viscosités de la *tempera* et de la dispersion aqueuse de TV_Chy (20 %m) sont du même ordre de grandeur (Figure 4.32). Le comportement de la peinture est quasiment identique à celui de la dispersion aqueuse, la viscosité de la peinture semble translatée de plus d'une décade vers de plus grandes viscosités. D'après la loi puissance modélisée sur la viscosité (Figure 4.32), leurs indices de rhéofluidification sont proches, néanmoins la peinture est davantage rhéofluidifiante (0,27 > 0,13). Les indices de consistance sont quant à eux très différents, celui de la peinture est seize fois plus important que celui de la dispersion. La peinture peut donc être également définie comme un matériau rhéofluidifiant. Ceci met en évidence la présence d'un effet synergique important entre la terre verte et le jaune d'œuf au sein de la peinture *a tempera* : sa consistance et ses propriétés rhéofluidifiantes sont considérablement supérieures à celles de l'eau et de la préparation *a tempera* sans pigment.

4.1.3.Effet de la teneur en pigment

Le peintre ajoute une quantité plus ou moins importante de pigment, dans sa formulation afin d'obtenir des peintures plus ou moins pâteuses permettant de réaliser divers effets. Nous cherchons à les quantifier d'un point de vue rhéologique.

Des dispersions de 3,6 %vol à 12,7 %vol en pigment de TV_Chy sont caractérisées sur la Figure 4.32 par un balayage oscillatoire à la fréquence de 1 Hz en contrainte imposée afin d'observer l'évolution de leur comportement rhéologique.

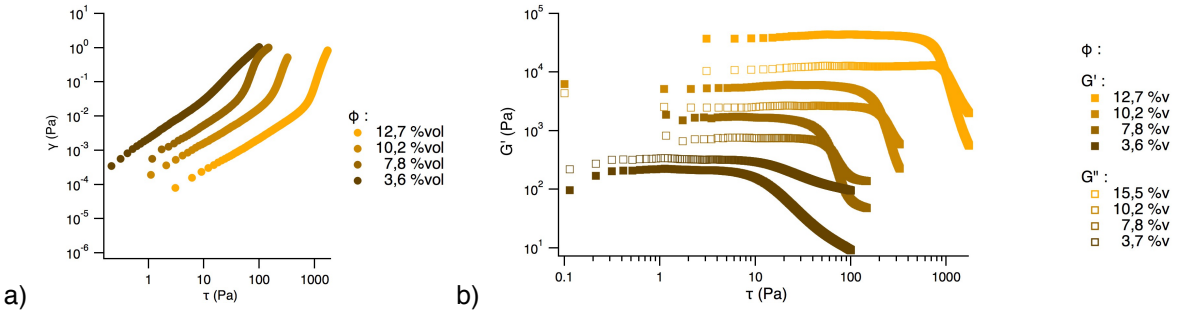


Figure 4.32 : mesure en balayage oscillatoire en contrainte à 1 Hz (a) de la déformation γ qui permet de calculer la contrainte seuil τ_s, et (b) des modules élastique *G'* et visqueux *G''* en fonction de la concentration en pigment ϕ de TV_Chy mélangée à la préparation *a tempera*

L'influence de la concentration sur le comportement des suspensions est clairement visible sur la Figure 4.32, la contrainte seuil τ_s et le module élastique *G'*, à 1 Hz augmentent avec la fraction volumique, ce qui est tout à fait cohérent.

La contrainte seuil (Figure 4.32, b) est non mesurable à 3,6 %vol de TV_Chy, et est de plus en plus élevée avec la concentration en pigment.

D'une part, sur le plateau viscoélastique (Figure 4.32, a), pour une concentration à 3,6 %vol de TV_Chy, le module visqueux *G''* est supérieur au module élastique *G'*, la peinture forme donc un gel à cette concentration. Pour les concentrations supérieures, (G' > G'') la peinture est alors viscoélastique, les modules *G'* et *G''* augmentent avec la concentration en pigment. D'autre part, au-delà de la contrainte seuil τ_s, la pente des modules est de plus en plus raide : aux concentrations les plus faibles en pigment, les propriétés visqueuses (*G''* > *G'*) de la peinture assurent la cohésion de la matière puis au fur et à mesure que cette concentration augmente, ces propriétés chutent. Ainsi plus la concentration en pigment augmente, moins la peinture a de propriétés visqueuses après le seuil d'écoulement.

Ainsi, lorsque la concentration en pigment augmente (Figure 4.33), le module élastique *G'* et la contrainte seuil τ_s, augmentent en suivant une loi puissance d'un ordre de grandeur supérieur à la suspension aqueuse.

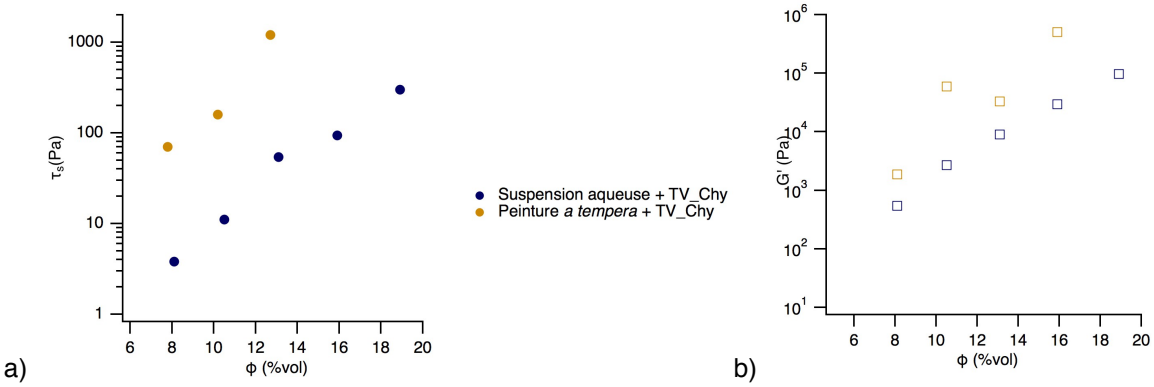


Figure 4.33 : évolution de la contrainte seuil τ_s et du module élastique *G'* en fonction de la fraction volumique ϕ

Les propriétés élastiques de la peinture permettent au mélange de former un film homogène, néanmoins lorsque celles-ci sont trop importantes (G'> 5.10^4 Pa), mis à part que le pinceau ne peut plus être trempé dans la préparation, le film devient compact et rugueux. Pour la peinture *a tempera*, le module élastique augmente tellement rapidement que seulement de faibles concentrations (< 10 %vol soit < 24 %m) en terre verte sont nécessaires pour obtenir une peinture suffisamment élastique pour ne pas s'écouler sans contrainte.

Plus la concentration en pigment est grande, plus le peintre devrait appliquer pour ce type de mélange, une contrainte importante pour l'étaler (2 ordres de grandeur entre 8,1 et 18,9 %vol).

La peinture *a tempera* est sûrement formée par différentes structures qui assurent une grande cohésion au système. Ces propriétés interrogent sur les interactions entre le jaune d'œuf et la terre verte, l'organisation de la matière à l'échelle mésoscopique ainsi que son comportement.

4.2. Interactions physico-chimiques suivies par infra-rouge

La peinture *a tempera* réalisée avec la terre verte présente une cohésion macroscopique. Comme le jaune d'œuf est composé majoritairement de lipides et de protéines, ceux-ci peuvent interagir avec la surface des phyllosilicates. Afin de voir si des interactions se produisent entre le jaune d'œuf et la terre verte, des isothermes d'adsorption de lécithine et de jaune ont été tentés en suivant la concentration par UV-Vis et se sont avérés sans succès, ils ne sont donc pas présentés ici.

Ainsi, seules les liaisons chimiques sont analysées par infra-rouge de l'adsorption du jaune d'œuf sur la terre verte.

4.2.1. L'adsorption des protéines

L'adsorption des protéines est semblable aux polymères poly-amphotères pour lesquels l'adsorption en surface est maximale à leur point isoélectrique (pI). Il est important de noter que les protéines peuvent s'adsorber sur des surfaces malgré des répulsions électrostatiques, ceci implique que d'autres mécanismes d'adsorption sont à l'œuvre.

La structure des protéines adsorbées évolue avec le temps de résidence à la surface et la surface disponible : lorsque le temps de contact est long et que la concentration en protéine est faible, les protéines adsorbées se désorbent moins. Il semble que les protéines s'étalent sur la surface au cours du temps et cela maximise les interactions avec la surface[80–82].

Norde propose un modèle qui détaille les mécanismes sous-jacents à l'adsorption et afin de prédire l'adsorption ou non des protéines sur une surface[80,83–86]. Dans ce modèle, l'adsorption est exprimée pour la protéine en fonction de son point isoélectrique et de la stabilité de sa structure, pour la surface d'adsorption de sa charge et son hydrophobicité. Les modifications structurales[87] des protéines définissent la stabilité des protéines adsorbées et les distinguent en deux catégories :

- Les protéines « dures » subissent peu de modifications structurales
- Les protéines « molles » perdent une partie de leur structure lors de leur adsorption.

Selon le modèle de Norde[84], toutes les protéines s'adsorbent globalement sur des surfaces hydrophobes. Les interactions hydrophobes sont prédominantes sur les effets de répulsion électrostatiques et induisent une déshydratation de la surface qui augmente son hydrophobicité. Pour les surfaces hydrophiles, il n'y a pas de déshydratation de ces surfaces lors de l'adsorption des protéines, selon Norde. Les interactions de Van der Waals sont trop faibles pour réaliser l'adsorption. Dans le cas des charges opposées entre les protéines et la surface, les interactions électrostatiques assurent l'adsorption. Dans le cas des charges de même signe entre les protéines et la surface, les protéines dites « molles » pourraient s'adsorber sur la surface, une couche de contre-ions se forme à l'interface et masque la répulsion électrostatique. La protéine perd sa structure ordonnée et un gain en entropie conformationnelle est à l'origine de l'adsorption. Les protéines « dures » dont la structure ne se modifie ne peuvent ainsi pas s'adsorber.

4.2.2.Cas du jaune d'œuf et de la terre verte

4.2.2.1. Mise en contact du liant et du pigment

Afin de comprendre si le jaune d'œuf interagit avec les particules de pigment, la terre verte est placée dans une solution de jaune d'œuf et homogénéisée par un vortex et pendant 2 min sous ultrasons, lorsque le mélange semble bien homogène, il est centrifugé, deux phases apparaissent, le surnageant qui est prélevé et le culot pâteux qui est remis en solution dans de l'eau ultra pure et homogénéisé puis séparé par les mêmes procédés qu'auparavant, ceci trois fois afin d'assurer le lavage des échantillons, dans le but d'éliminer toutes les molécules non adsorbées au solide. Après ces lavages, les échantillons sont laissés à sédimenter puis le surnageant est retiré et les échantillons sont placés à l'étuve pendant 1 h à 50°C.

4.2.2.2. Caractérisation par Infra-Rouge du mélange lavé

Le solide du mélange est analysé par infra-rouge (spectre en rouge sur la Figure 4.34). Afin d'observer si des interactions se réalisent entre la terre verte et le jaune d'œuf, il est comparé aux spectres des deux composés.

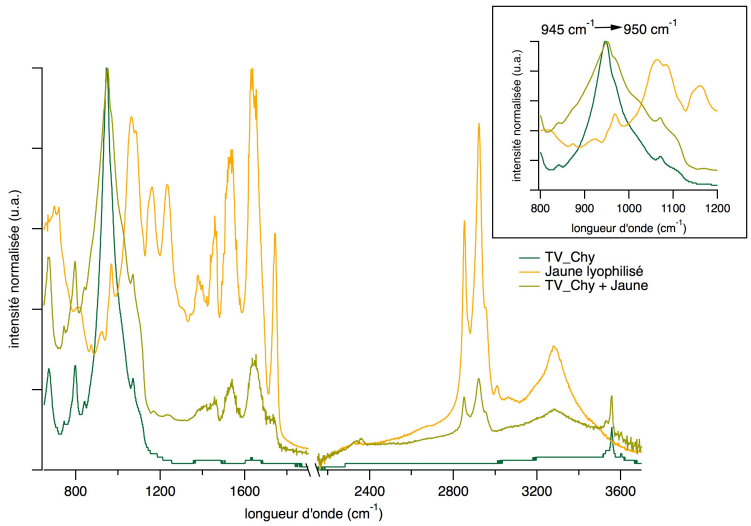


Figure 4.34 : spectres en moyen IR normalisés de la terre verte avec du jaune d'œuf et des composés seuls

Les bandes correspondant à TV_Chy (spectre vert) sont retrouvées aux mêmes positions dans le mélange solide (672 ; 743 ; 795 ; 840 ; 3555 cm^{-1}), un léger décalage est observé pour la bande Si-O (945 -> 950 cm^{-1}).

Des bandes du jaune d'œuf (spectre jaune) semblent ne plus être présentes ou décalées. Afin de mieux observer les interactions des composés du jaune d'œuf grâce aux décalages de ses bandes, les spectres du mélange (TV_Chy+Jaune) et de TV_Chy sont normalisés sur la bande à 3555 cm^{-1}, puis le spectre de TV_Chy est soustrait à celui du mélange (TV_Chy+Jaune). Ce nouveau spectre est normalisé sur celui du jaune d'œuf afin de les comparer (Figure 4.34). La soustraction met en évidence le décalage de la bande Si-O à 950 cm^{-1} qui est visible sur le spectre en étant en négatif et l'absence de modification des autres bandes.

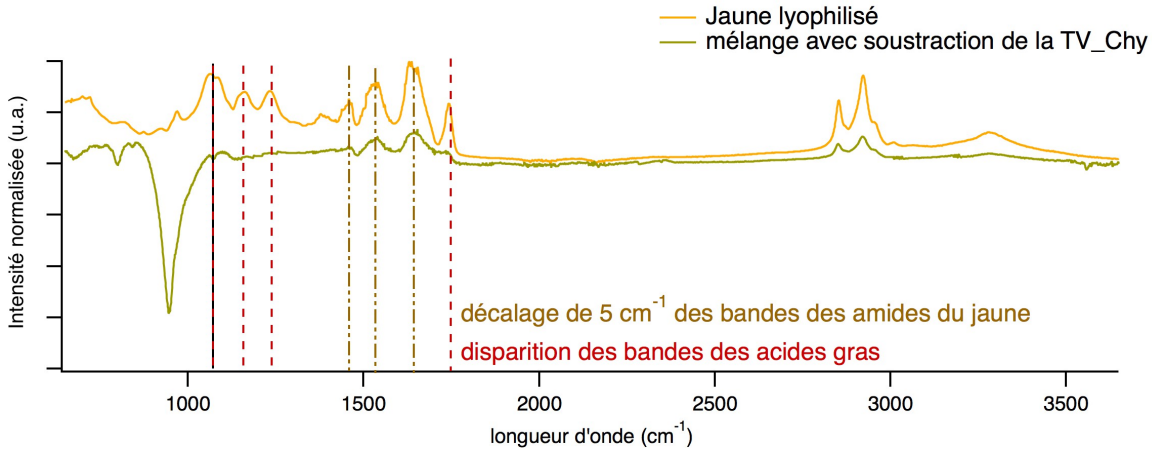


Figure 4.35 : spectres en MIR du mélange avec soustraction de la TV_Chy, normalisée pour comparer avec le jaune d'œuf

Les trois bandes du jaune d'œuf entre 1000 et 1300 cm^{-1} qui correspondent aux acides gras[64] (acides palmitiques et oléiques) n'apparaissent pas dans le spectre du mélange avec soustraction du spectre de la terre verte, tout comme la bande C=O à 1730 cm^{-1} qui correspond également à une bande des acides gras. Cela montre que les acides gras n'interagissent donc pas avec la terre verte.

Les trois bandes entre 1400 et 1700 cm^{-1} se superposent entre le jaune et le mélange avec un très léger décalage de 5 cm^{-1}, ce qui indique une interaction entre les amides primaires et secondaires du

jaune d'œuf avec la terre verte. Ces fonctions sont portées par les protéines présentent dans le jaune d'œuf. Les bandes à 2850 et 2920 cm^{-1} sont également légèrement décalées de quelques unités vers la gauche par rapport au jaune d'œuf, l'épaulement à 2950 cm^{-1} et la large bosse à 3260 cm^{-1} correspondent parfaitement. On peut donc conclure que les protéines du jaune d'œuf interagissent avec la surface de la terre verte.

4.3. Dynamique des protons suivie par relaxométrie RMN

La mobilité des protons est suivie au sein des peintures *a tempera* pour différentes concentrations de TV_Chy (à 3,6 à 15,5 % en volume) sur une gamme de fréquences de 0,01 à 30 MHz. Le premier constat lors des mesures est que les courbes d'aimantation ne peuvent plus être décrites par une décroissance mono-exponentielle. La relaxation longitudinale T_1, fait apparaitre deux populations distinctes de protons présentes au sein de la peinture.

Afin de suivre la mobilité de l'eau au sein de la peinture *a tempera*, la Figure 4.36 compare la dispersion des vitesses de relaxation ($R_1 = 1/T_1$) à une concentration d'environ 13 %vol en TV_Chy dans une suspension (en bleu sur la figure) et dans la peinture *a tempera* (en vert sur la figure). Le résultat de la mesure pour le jaune d'œuf est également représenté (en jaune).

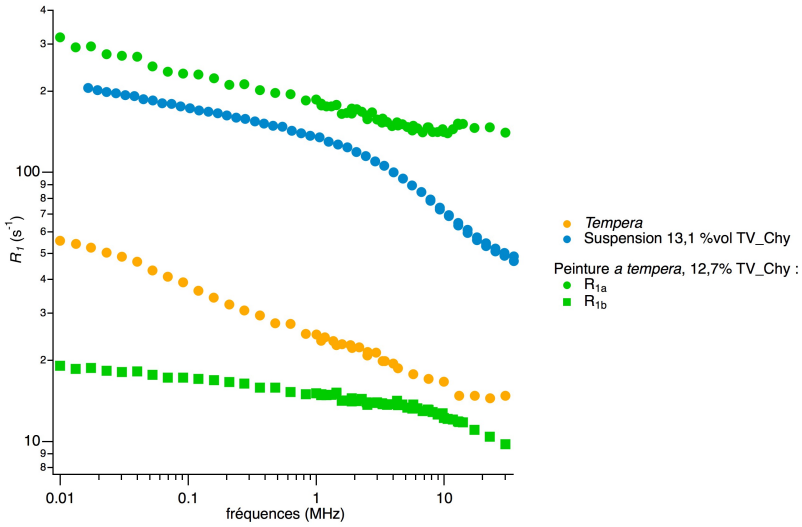


Figure 4.36 : dispersion des vitesses de relaxation du ^1H pour des préparations avec environ 13%vol de TV_Chy, la peinture *a tempera* : deux populations (R_{1a} et R_{1b}) représentées en vert, pour la suspension de TV_Chy, une population de ^1H en bleu et la préparation de la *tempera*, une population de ^1H en jaune

La relaxation des deux populations de protons présentes au sein de la peinture évolue de manière différente par rapport à la préparation *a tempera* et à la suspension aqueuse de TV_Chy à la même concentration. Cela prouve que la relaxation des protons et l'organisation de la matière au sein de la *tempera*, sont complètement modifiées lorsque la terre verte est ajoutée.

La vitesse de relaxation R_{1a} est dix fois supérieure à celle de R_{1b}, et également à celle des protons dans la suspension de TV_Chy, ce qui montre qu'une population d'eau est confinée à la surface des phyllosilicates. Sa vitesse élevée suppose qu'elle est très proche des espèces paramagnétiques à la surface des particules de pigment, de plus aux plus hautes fréquences (10 à 35 MHz),

Aux basses fréquences, de 0,01 à 1 MHz, R_{1a} décroit de la même manière que le R_1 de la suspension de TV_Chy, une même pente est observée (les courbes peuvent être superposées grâce à un coefficient multiplicateur). Le modèle de diffusion[23,24,88,89] de l'eau à la surface des phyllosilicates contenant des espèces paramagnétiques développé par J.-P. Korb, précédemment appliqué aux

suspensions de TV_Chy sera à adapter à cette population (R_{1a}) afin de mieux caractériser la dynamique de cette population de proton et pouvoir confirmer la structure supposée du système.
La vitesse de relaxation R_{1b} est quant à elle bien plus faible que celle du jaune d'œuf seul et n'a pas la même allure que cette dernière.
Ainsi au sein de la peinture, une population de protons (a) est confinée à la surface des particules de phyllosilicate tandis qu'une autre (b) évolue au sein de la matrice composée majoritairement de jaune comme illustré sur la Figure 4.37.

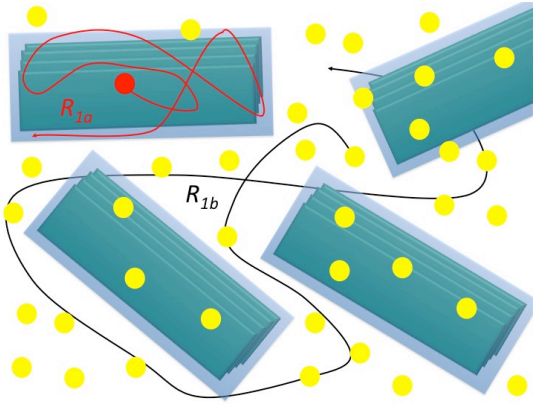


Figure 4.37 : schéma de la dynamique des deux populations de protons, population *a* en rouge et *b* en noir, au sein de la peinture *a tempera*

Comme les populations de protons *a* et *b* évoluent de manière très différente au sein de la peinture et que l'artiste peut chercher à ajouter plus ou moins de pigment à sa préparation, il est intéressant de regarder l'influence de la concentration de terre verte dans la peinture. Les dispersions des vitesses de relaxation ($R_1 = 1/T_1$) des peintures à différentes concentrations en pigment sont représentées sur la Figure 4.38 avec celle de la *tempera* en jaune.

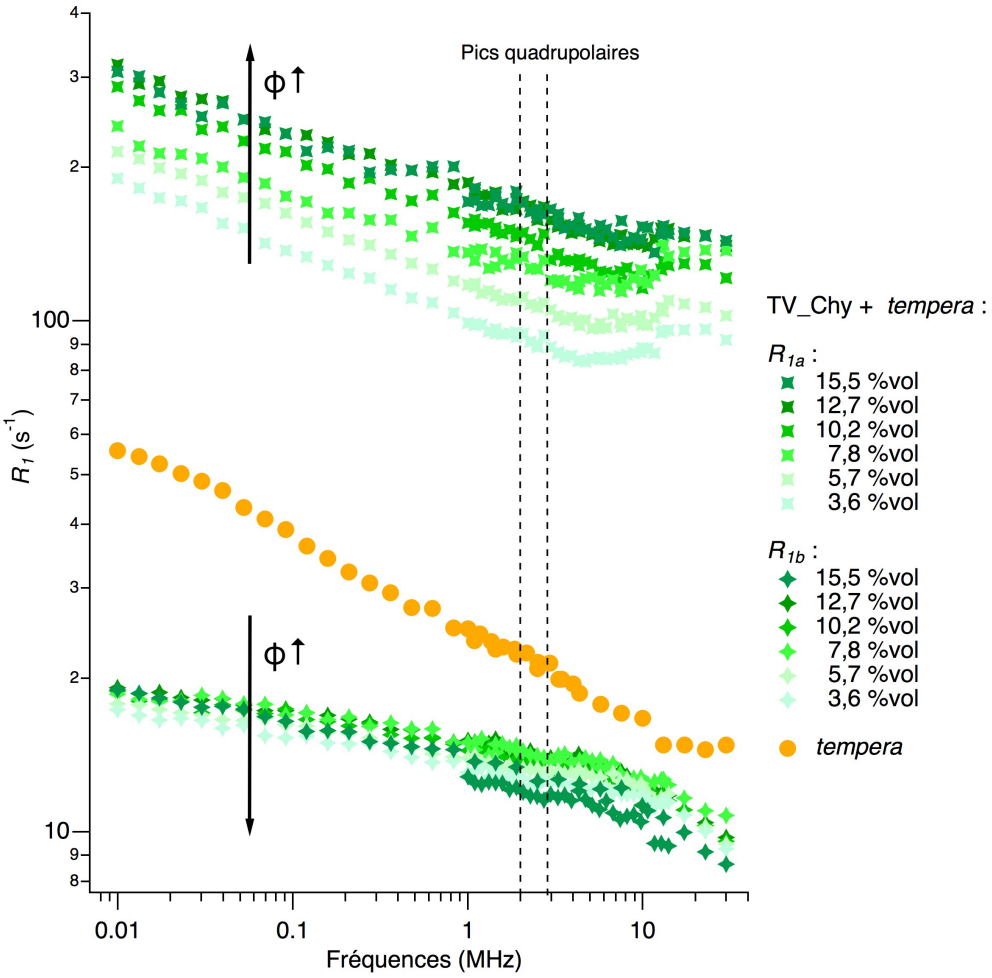


Figure 4.38 : comparaison des dispersion des vitesses de relaxation R_1 en fonction de la fréquence de 35 à 0,01 MHz pour les peintures *a tempera* à différentes concentrations de pigments

La Figure 4.38 met en évidence une dépendance des vitesses de relaxations en fonction de la teneur en pigment pour R_{1a}, comme pour les suspensions de TV_Chy, plus la concentration en pigment est importante, plus R_{1a} est grand dû à une augmentation de la présence de sites paramagnétiques et de la surface à explorer.

Les profils sont décalés en intensité mais présentent la même allure.

De plus, pour les plus faibles concentrations en TV_Chy, (3,6 et 5,7 %vol), les pics quadrupolaires (Figure 4.39) qui sont liés à un phénomène de relaxation des protons en interaction avec l'azote présent dans la protéine indiquent que les protéines se sont adsorbées à la surface des feuillets de phyllosilicates.

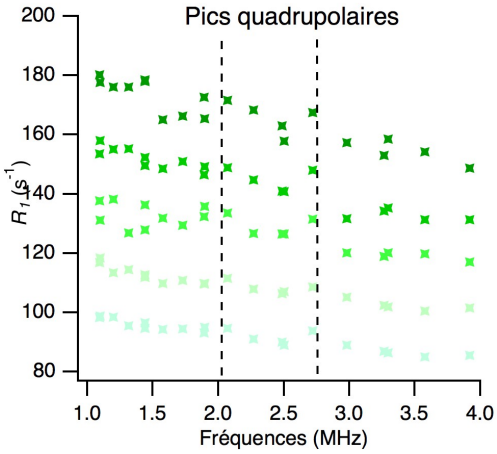


Figure 4.39 : zoom de la Figure 4.38 sur les pics quadrupolaires sur la population de protons relaxant à la vitesse R_{1a} vers 2 et 3 MHz

Les R_{1b} des peintures *a tempera* aux différentes concentrations de pigment varient beaucoup plus faiblement en fonction de la concentration en pigment que R_{1a}. La pente à basse fréquence augmente légèrement avec ϕ, ce qui est relié à une diminution du coefficient de diffusion de l'eau[90]. Il semble que plus la concentration en pigment augmente plus le R_{1b} diminue, néanmoins selon la fréquence à laquelle nous regardons l'effet n'est pas toujours très visible. La vitesse assez faible de R_{1b} montre que cette population de protons n'est pas influencée par la présence des sites paramagnétiques présents dans les feuillets. Elle est sûrement influencée par le confinement qui augmente avec la concentration en particule. Comme les protéines s'adsorbent à la surface des phyllosilicates, cette population correspond majoritairement aux lipides du jaune.

Cette étude de la variation de pigment permet de confirmer la dynamique des deux populations de protons (a) et (b) respectivement à la surface des phyllosilicates et dans la matrice, elle ajoute que des protéines sont adsorbées à la surface des phyllosilicates et que ce sont sûrement des lipides qui composent la matrice de la peinture (Figure 4.40).

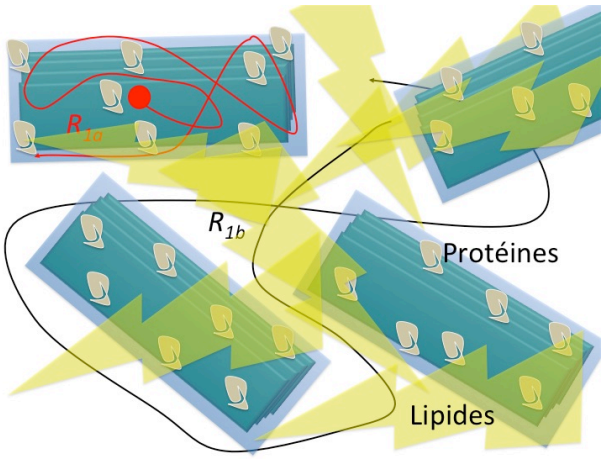


Figure 4.40 : schéma de la dynamique des deux populations de protons, population *a* en rouge et *b* en noir, au sein de la peinture *a tempera*

La dynamique moléculaire du proton est également suivie par RMN à 20 MHz en parallèle de la rhéologie pour les peintures *a tempera*. La mobilité de l'eau dans des formulations de peinture avec différentes concentrations de terre verte est mesurée et présentée sur la Figure 4.41. Dans ce cas, une seule population de protons est mesurée car la RMN MOUSE n'est pas aussi sensible aux temps

très courts ainsi la population *a* avec les R_1 élevés n'est pas visible. Seule la population de protons *b* est sondée. À cette fréquence de 20 MHz, le R_1 de la peinture *a tempera* diminue légèrement avec la concentration en pigment, ils sont du même ordre de grandeurs que ceux mesurés précédemment dans les gammes de fréquences pour la population (b). La faible dépendance en concentration de terre verte, de la dynamique moléculaire montre que cette population est peu affectée par l'augmentation des pigments et bien au contraire leur présence favorise la dynamique de cette population de protons.

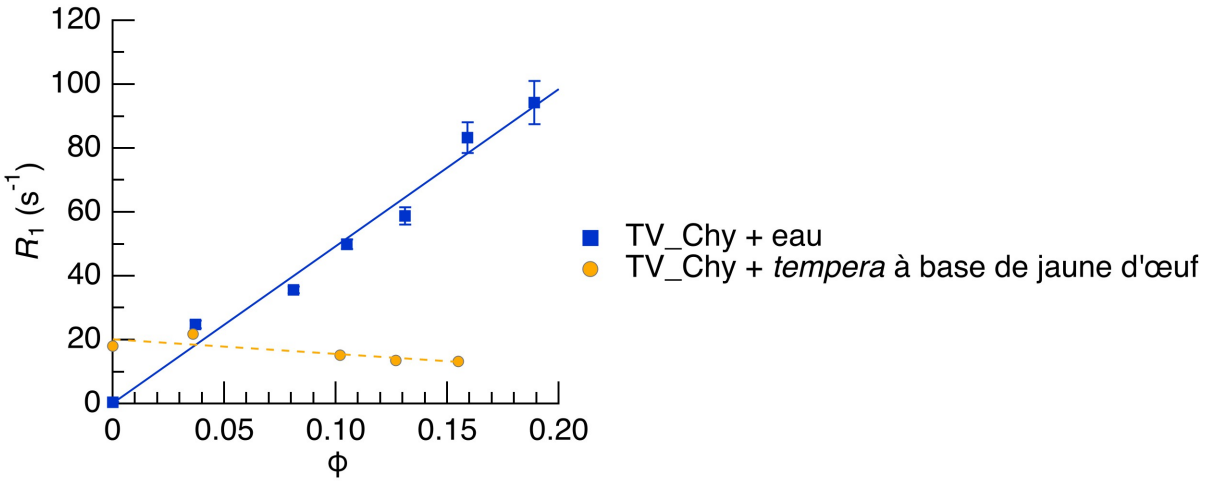


Figure 4.41 : comparaison des vitesses de relaxation (R_1) des suspensions, en bleu et des peintures *a tempera*, en jaune, à différents pourcentages volumiques de TV_Chy

La vitesse de relaxation dans les suspensions et dans les peintures *a tempera* est reliée au module élastique *G'* afin de corréler la dynamique observée à l'échelle mésoscopique à celle observée à l'échelle macroscopique (Figure 4.42).

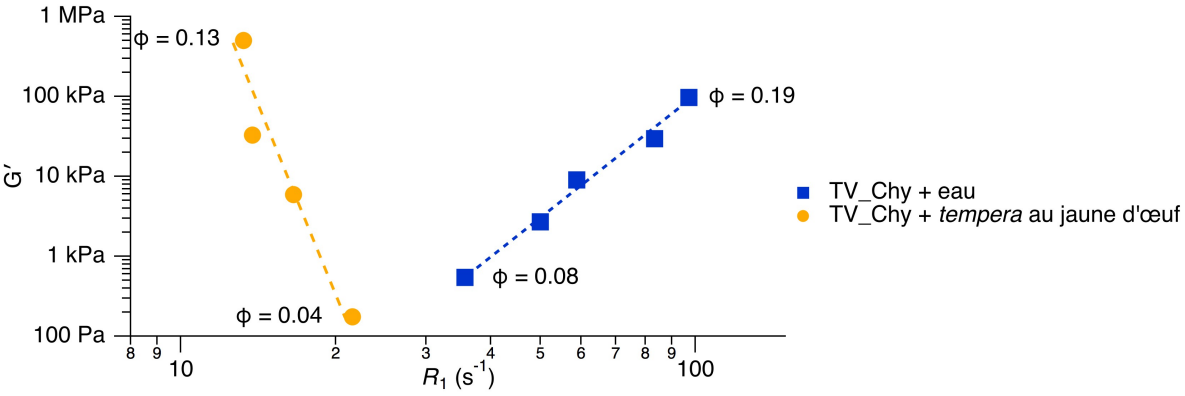


Figure 4.42 : évolution du module élastique *G'* en fonction de la vitesse de relaxation R_1 pour les peintures *a tempera*, en jaune, et les suspensions de terres vertes, en bleu, en fonction du pourcentage volumique en TV_Chy

Comme pour les suspensions de TV_Chy, le module élastique *G'* de la peinture *a tempera* est relié à la dynamique au sein de l'échantillon bien que celle-ci augmente au cours du temps. Ainsi plus le matériau est concentré, plus la dynamique des lipides est favorisée ce qui entraîne une augmentation du module élastique de la peinture.

La peinture est en effet, au vu des résultats l'enchevêtrement d'au moins deux réseaux :

- Un premier composé des lipides avec une dynamique plus lente
- Un autre composé des phyllosilicates avec des protéines adsorbées dessus aux abords duquel l'eau diffuse.

Ces deux réseaux sûrement reliés par les protéines donnent une plus grande élasticité à la peinture *a tempera* que les suspensions de terre verte seule et de même explique que le module visqueux *G"* soit quasi équivalent à *G'* pour les peintures avec une faible concentration en pigment et dont l'écart avec *G'* augmente avec la concentration de pigment.

4.4. Bilan

La peinture *a tempera* présente des propriétés macroscopiques bien supérieures à celles de la dispersion aqueuse de terre verte. Au repos, pour des formulations avec une concentration supérieures à 7,8 %vol, le module élastique est supérieur au module visqueux, la peinture est donc rhéofluidifiante. Ces propriétés viscoélastiques évoluent en fonction de la fraction volumique de la même manière que la dispersion mais pour une décade supérieure. Ces propriétés élastiques plus élevées sont le signe d'une importante cohésion de la matière. D'un point de vue du peintre, cela signifie que sa peinture va être difficile à prélever si trop de pigments sont incorporés mais que dans tous les cas elle ne goutte pas du pinceau.

Sous écoulement, le comportement de la peinture *a tempera* est rhéofluidifiant avec une consistance bien supérieure à celles de ses constituants ($K_{tempera} = 16 \times K_{dispersion}$) alors que leurs indices d'écoulement sont similaires ($n \sim 0{,}2$). Ainsi le jaune d'œuf renforce les propriétés du système et produit un effet synergique.

Le spectre infra-rouge montre en effet que des interactions ont lieu entre la terre verte et les protéines du jaune d'œuf au niveau des liaisons amides.

La dynamique des protons met en évidence deux populations de protons distinctes. Une qui relaxe dix fois plus vite que l'autre. Son allure est très proche de celle de la dispersion de la terre verte dans l'eau. Une analyse poussée de ces derniers résultats doit être menée. Il serait notamment intéressant d'appliquer le modèle développé dans la partie à ce profil. La deuxième population qui a un R_1 compris entre 10 et 20 s^{-1}, semble peu sensible à la fraction volumique, en certains points du profil, le R_1 est plus faible pour des concentrations en pigment plus importantes, ce qui est assez surprenant car la terre verte contient des espèces paramagnétiques qui généralement augmente le R_1. Cette évolution surprenante est confirmée par les mesures avec la RMN MOUSE. Les protons de cette population correspondent aux protons des lipides ou protéines ou du moins de l'eau à leur surface. Une étude reste encore à être menée afin de répondre à cette question. Pour cela, l'analyse d'un système en remplaçant l'eau par de l'eau lourde (D_2O) serait judicieux.

Cette étude exploratoire montre la complexité des interactions entre la terre et le jaune. Des caractérisations de structure et des images mésoscopiques restent à être étudiée afin de comprendre les mécanismes et l'organisation des molécules du jaune en présence de la terre verte.

5. Conclusion

L'analyse à plusieurs échelles met en évidence l'influence de la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire sur le comportement de la dispersion aqueuse à l'échelle macroscopique.

Pour la suspension aqueuse de terre verte, une population de protons s'échangeant de manière rapide entre le volume et la surface sur laquelle l'eau peut rester et résider dans le champ de ligand du fer. Ce premier phénomène décrit rend compte de l'échange biphasique rapide et démontre l'excellente interaction entre l'eau et la surface. L'homogénéité de la suspension aqueuse de pigment est vérifiée, cela signifie que le pigment est correctement dispersé.

Pour le jaune d'œuf, bien que possédant une structure complexe, une seule population de protons est identifiée et suit une loi similaire à la matière molle et aux protéines qu'il reste à modéliser, grâce à des études sur les fractions du jaune d'œuf. Une caractérisation de leur temps de relaxation dans l'eau et l'eau lourde permettrait de mieux comprendre la dynamique des protons du jaune d'œuf.

Pour la peinture *a tempera*, deux populations sont observées, une avec un temps de relaxation rapide dont le profil a la même allure que ceux modélisés pour la dispersion aqueuse, il semble porter la signature de pics quadrupolaires. Des mesures répétées à ces fréquences permettraient de confirmer cette observation. Ces pics signifient que les fonctions amides des azotes sont en interaction avec la surface des phyllosilicates. Cette population de protons serait donc proche des minéraux de céladonite avec des protéines fixées dessus. La deuxième population ne semble pas être affectée par le paramagnétisme du fer comme l'a montrée l'étude avec la RMN MOUSE, en effet, sa vitesse de relaxation décroit faiblement au fur et à mesure que le pigment est ajouté. Elle correspond donc sûrement aux protéines et aux lipides plutôt hydrophobes.

La dynamique des protons est un moyen simple de sonder notre système complexe, et des modélisations sont à réaliser pour confirmer ces hypothèses. Néanmoins le comportement des matériaux à l'échelle mésoscopique influe sur leurs propriétés macroscopiques.

La dispersion aqueuse de terre verte présente des propriétés viscoélastiques qui assurent la stabilité de la suspension. Sous écoulement est rhéofluidifiant, ce qui facilite son dépôt par le peintre. Le jaune d'œuf est également rhéofluidifiant et l'ajout d'eau diminue seulement sa viscosité. Ses propriétés macroscopiques se conservent bien lors d'un stockage pendant quelques jours au réfrigérateur.

La peinture *a tempera* est toujours rhéofluidifiante mais sa viscosité est renforcée, son indice de consistance est seize fois supérieur à la dispersion aqueuse, cela traduit un effet synergique du jaune d'œuf et de la terre verte dont la dynamique des protons rend compte en montrant deux populations de protons. De même, l'augmentation de la concentration en pigment conduit à une peinture pâteuse avec des propriétés de plus en plus élastiques. Pour le peintre, cela se traduit par une peinture qui ne s'écoule que lors de l'application d'une contrainte. Selon les effets qu'il désire réaliser il peut donc utiliser plus ou moins de pigment ; dans tous les cas, les formulations de peinture *a tempera* restent parfaitement homogènes.

6. Bibliographie

1. Cennini, C., Tambroni, G. & Merrifield, M. P. (Mary P. *A treatise on painting*. (London, Lumley, 1844).

2. Laurie, A. P. *The painter's methods & materials: traditional techniques and materials for practicing artists, oil, watercolor, tempera*. (Dover Publ, 1988).

3. Vytlacil, V. *Egg Tempera Painting, Tempera Underpainting, Oil Emulsion Painting - A Manual Of Technique*. (Read Books Ltd, 2013).

4. *Painting in tempera, c. 1900*. (Swiss Institute for Art Research, 2016).

5. Couarraze, G., Grossiord, J.-L. & Huang, N. *Initiation à la rhéologie: bases théoriques et applications expérimentales*. (2014).
6. Coussot, P. *Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*. (2002).
7. Baravian, C., Vantelon, D. & Thomas, F. Rheological Determination of Interaction Potential Energy for Aqueous Clay Suspensions. *Langmuir* **19**, 8109–8114 (2003).
8. Blachier, C., Jacquet, A., Mosquet, M., Michot, L. & Baravian, C. Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions: A combined X-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study. *Applied Clay Science* **87**, 87–96 (2014).
9. ten Brinke, A. J. W., Bailey, L., Lekkerkerker, H. N. W. & Maitland, G. C. Rheology modification in mixed shape colloidal dispersions. Part I: pure components. *Soft Matter* **3**, 1145 (2007).
10. de Viguerie, L., Ducouret, G., Lequeux, F., Moutard-Martin, T. & Walter, P. Historical evolution of oil painting media: A rheological study. *Comptes Rendus Physique* **10**, 612–621 (2009).
11. Salvant Plisson, J., de Viguerie, L., Tahroucht, L., Menu, M. & Ducouret, G. Rheology of white paints: How Van Gogh achieved his famous impasto. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **458**, 134–141 (2014).
12. Overbeek, A., Bückmann, F., Martin, E., Steenwinkel, P. & Annable, T. New generation decorative paint technology. *Progress in Organic Coatings* **48**, 125–139 (2003).
13. Asbeck, W. K., Laiderman, D. D. & Van Loo, M. A high shear method of rating brushability of paints. *Journal of Colloid Science* **7**, 306–315 (1952).
14. Salvant, J. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de peinture employés par Van Gogh: les peintures blanches. 314
15. Steele, R. M., Korb, J.-P., Ferrante, G. & Bubici, S. New applications and perspectives of fast field cycling NMR relaxometry. *Magnetic Resonance in Chemistry* **54**, 502–509 (2016).
16. D'Orazio, F., Bhattacharja, S., Halperin, W. P., Eguchi, K. & Mizusaki, T. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. *Phys. Rev. B* **42**, 9810–9818 (1990).
17. Kowalewski, J. & Mäler, L. *Nuclear spin relaxation in liquids: theory, experiments, and applications*. (Taylor & Francis, 2006).
18. Abragam, P. A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. (Clarendon Press, 1961).
19. Korb, J.-P. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **104**, 12–55 (2018).
20. Bloembergen, N., Purcell, E. M. & Pound, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.* **73**, 679–712 (1948).
21. *Field-cycling NMR relaxometry: instrumentation, model theories and applications*. (Royal Society of Chemistry, 2019).
22. Bertini, I., Luchinat, C., Parigi, G. & Ravera, E. *Solution NMR of paramagnetic molecules: applications to metallobiomolecules and models.* (2017).
23. Korb, J.-P., Freiman, G., Nicot, B. & Ligneul, P. Dynamical surface affinity of diphasic liquids as a probe of wettability of multimodal porous media. *Phys. Rev. E* **80**, 061601 (2009).
24. Barberon, F., Korb, J.-P., Petit, D., Morin, V. & Bermejo, E. Probing the Surface Area of a Cement-Based Material by Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 116103 (2003).
25. Solomon, I. Relaxation Processes in a System of Two Spins. *Phys. Rev.* **99**, 559–565 (1955).
26. Bloembergen, N. & Morgan, L. O. Proton Relaxation Times in Paramagnetic Solutions. Effects of Electron Spin Relaxation. *The Journal of Chemical Physics* **34**, 842–850 (1961).

27. Liu, X., Lu, X., Meijer, E. J., Wang, R. & Zhou, H. Atomic-scale structures of interfaces between phyllosilicate edges and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **81**, 56–68 (2012).

28. Fripiat, J., Cases, J., Francois, M. & Letellier, M. Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels. *Journal of Colloid and Interface Science* **89**, 378–400 (1982).

29. Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G. J. & Totsche, K. U. Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N2) and -liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science* **53**, 20–26 (2011).

30. Porion, P., Faugère, A. M., Michot, L. J., Paineau, E. & Delville, A. Orientational Microdynamics and Magnetic-Field-Induced Ordering of Clay Platelets Detected by 2H NMR Spectroscopy. *Langmuir* **26**, 7035–7044 (2010).

31. *Bioactive Egg Compounds*. (Springer-Verlag, 2007).

32. Nau, F., Guérin-Dubiard, C. & Baron, F. *Science et technologie de l'œuf. Volume 2, De l'oeuf aux ovoproduits*. (Tec & Doc : Lavoisier, 2010).

33. Nau, F., Guérin-Dubiard, C. & Baron, F. *Science et technologie de l'œuf. Volume 1, Volume 1,*. (Tec & Doc : Lavoisier, 2010).

34. Anton, M. Egg yolk: structures, functionalities and processes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **93**, 2871–2880 (2013).

35. Chang, C. M., Powrie, W. D. & Fennema, O. Microstructure of Egg Yolk. *Journal of Food Science* **42**, 1193–1200 (1977).

36. Bellairs, R. THE STRUCTURE OF THE YOLK OF THE HEN'S EGG AS STUDIED BY ELECTRON MICROSCOPY: I. The Yolk of the Unincubated Egg. *The Journal of Cell Biology* **11**, 207–225 (1961).

37. Bee, L. E. M. & Cotterill, O. J. Ion-Exchange Chromatography and Electrophoresis of Egg Yolk Proteins. *Journal of Food Science* **44**, 656–667 (1979).

38. Causeret, D., Matringe, E. & Lorient, D. Ionic Strength and pH Effects on Composition and Microstructure of Yolk Granules. *Journal of Food Science* **56**, 1532–1536 (1991).

39. Martin, W. G., Augustyniak, J. & Cook, W. H. Fractionation and characterization of the low-density lipoproteins of hen's egg yolk. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Specialized Section on Lipids and Related Subjects* **84**, 714–720 (1964).

40. Saari, A., Powrie, W. D. & Fennema, O. Isolation and Characterization of Low-Density Lipoproteins in Native Egg Yolk Plasma. *Journal of Food Science* **29**, 307–315 (1964).

41. Banaszak, L. J. & Seelig, J. Lipid domains in the crystalline lipovitellin/phosvitin complex: a phosphorus-31 and proton NMR study. *Biochemistry* **21**, 2436–2443 (1982).

42. Anton, M. *et al.* Chemical and structural characterisation of low-density lipoproteins purified from hen egg yolk. *Food Chemistry* **83**, 175–183 (2003).

43. Le Denmat, M., Anton, M. & Beaumal, V. Characterisation of emulsion properties and of interface composition in O/W emulsions prepared with hen egg yolk, plasma and granules. *Food Hydrocolloids* **14**, 539–549 (2000).

44. Dauphas, S., Beaumal, V., Riaublanc, A. & Anton, M. Hen Egg Yolk Low-Density Lipoproteins Film Spreading at the Air–Water and Oil–Water Interfaces. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 3733–3737 (2006).

45. Dauphas, S. *et al.* Structures and rheological properties of hen egg yolk low density lipoprotein layers spread at the air–water interface at pH 3 and 7. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **57**, 124–133 (2007).

46. Burley R.W. & Cook W.H. Isolation and composition of avian egg yolk granules and their constituent alpha- and beta-lipovitellins. *Can. J. Biochem. Physiol.* **39**, 1295–1307 (10/041961).

47. Sirvente, H. *et al.* Structuring and Functionalization of Dispersions Containing Egg Yolk, Plasma and Granules Induced by Mechanical Treatments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**, 9537–9544 (2007).

48. Causeret, D., Matringe, E. & Lorient, D. Mineral Cations Affect Microstructure of Egg Yolk Granules. *Journal of Food Science* **57**, 1323–1326 (1992).

49. Allerton, S. E. & Perlmank, E. Chemical characterization of the Phosphoprotein Phosvitin. *The Journal of Biological Chemistry* **240**, 8 (1965).

50. Clark, R. C. The primary structure of avian phosvitins: Contributions through the edman degradation of methylmercaptovitins prepared from the constituent phosphoproteins. *International Journal of Biochemistry* **17**, 983–988 (1985).

51. Anton, M. & Gandemer, G. Composition, Solubility and Emulsifying Properties of Granules and Plasma of Egg Yolk. *Journal of Food Science* **62**, 484–487 (1997).

52. Kiosseoglou, V. D. & Sherman, P. Influence of Egg Yolk Lipoproteins on the Rheology and Stability of O/W Emulsions and Mayonnaise 1. Viscoelasticity of Groundnut Oil-in-Water Emulsions and Mayonnaise. *Journal of Texture Studies* **14**, 397–417 (1983).

53. Kiosseoglou, V. D. & Sherman, P. The influence of egg yolk lipoproteins on the rheology and stability of O/W emulsions and mayonnaise: 2. Interfacial tension-time behaviour of egg yolk lipoproteins at the groundnut oil-water interface. *Colloid & Polymer Sci* **261**, 502–507 (1983).

54. Bringe, N. A., Howard, D. B. & Clark, D. R. Emulsifying Properties of Low-fat, Low-cholesterol Egg Yolk Prepared by Supercritical CO2 Extraction. *Journal of Food Science* **61**, 19–23 (1996).

55. Mizutani, R. & Nakamura, R. Physical State of the Dispersed Phases of Emulsions Prepared with Egg Yolk Low Density Lipoprotein and Bovine Serum Albumin. *Journal of Food Science* **50**, 1621–1623 (1985).

56. Anton, M., Nau, F., Lechevalier, V., Guérin-Dubiard, C. & Croguennec, T. Les ovoproduits : des ingrédients fonctionnels pour des matrices complexes. 10 (2010).

57. Zhang, M. *et al.* Effect of egg yolk on the textural, rheology and structural properties of egg gels. *Journal of Food Engineering* **246**, 1–6 (2019).

58. Seli, H. M., Olsen, A. G. & Kremers, R. E. Lecitho-Protein The Emulsifying Ingredient in Egg Yolk. *Ind. Eng. Chem.* **27**, 1222–1223 (1935).

59. Kiosseoglou, V. Egg yolk protein gels and emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **8**, 365–370 (2003).

60. Anton, M., Beaumal, V. & Gandemer, G. Adsorption at the oil–water interface and emulsifying properties of native granules from egg yolk: effect of aggregated state. *Food Hydrocolloids* **14**, 327–335 (2000).

61. Chang, C. H., Powrie, W. D. & Fennema, O. Studies on the Gelation of Egg Yolk and Plasma Upon Freezing and Thawing. *Journal of Food Science* **42**, 1658–1665 (1977).

62. Kojima, E. & Nakamura, R. Heat Gelling Properties of Hen's Egg Yolk Low Density Lipoprotein (LDL) in the Presence of Other Protein. *Journal of Food Science* **50**, 63–66 (1985).

63. Wakamatu, T., Sato, Y. & Saito, Y. Identification of the Components Responsible for the Gelation of Egg Yolk during Freezing. *Agricultural and Biological Chemistry* **46**, 1495–1503 (1982).

64. Prinsloo, L. C., Tournié, A., Colomban, P., Paris, C. & Bassett, S. T. In search of the optimum Raman/IR signatures of potential ingredients used in San/Bushman rock art paint. *Journal of Archaeological Science* **40**, 2981–2990 (2013).

65. Meilunas, R. J., Bentsen, J. G. & Steinberg, A. Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy. *Studies in Conservation* **35**, 33–51 (1990).

66. Capozzi, F., Cremonini, M. A., Luchinat, C., Placucci, G. & Vignali, C. A Low Frequency 1H-NMR External Unit for the Analysis of Large Foodstuff Samples. *Journal of Magnetic Resonance* **138**, 277–280 (1999).

67. Laghi, L. *et al.* A proton NMR relaxation study of hen egg quality. *Magnetic Resonance Imaging* **23**, 501–510 (2005).

68. Jayasundar, R., Ayyar, S. & Raghunathan, P. Proton resonance imaging and relaxation in raw and cooked hen eggs. *Magnetic Resonance Imaging* **15**, 709–717 (1997).

69. Hills, B., Benamira, S., Marigheto, N. & Wright, K. T 1-T 2 correlation analysis of complex foods. *Appl. Magn. Reson.* **26**, 543–560 (2004).

70. Au, C., Wang, T. & Acevedo, N. C. Development of a low resolution 1H NMR spectroscopic technique for the study of matrix mobility in fresh and freeze-thawed hen egg yolk. *Food Chemistry* **204**, 159–166 (2016).

71. Kimmich, R. *et al.* Field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry of thermoreversible polybutadiene networks. *The Journal of Chemical Physics* **107**, 5973–5978 (1997).

72. Korb, J.-P. & Bryant, R. G. Magnetic field dependence of proton spin-lattice relaxation times. *Magnetic Resonance in Medicine* **48**, 21–26 (2002).

73. Calucci, L. & Forte, C. Proton longitudinal relaxation coupling in dynamically heterogeneous soft systems. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **55**, 296–323 (2009).

74. Sunde, E. P. & Halle, B. Mechanism of 1H–14N cross-relaxation in immobilized proteins. *Journal of Magnetic Resonance* **203**, 257–273 (2010).

75. Kruk, D. *et al.* Quadrupole relaxation enhancement—application to molecular crystals. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **40**, 114–120 (2011).

76. Winter, F. & Kimmich, R. NMR field-cycling relaxation spectroscopy of bovine serum albumin, muscle tissue, micrococcus luteus and yeast: 14N1H-quadrupole dips. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **719**, 292–298 (1982).

77. Sharma, S. C. Mathematical Modeling of the Visco-Elastic Characteristics of Egg Yolk. *Journal of Food Science* **44**, 1123–1128 (1979).

78. Kumbár, V., Strnková, J., Nedomová, Š. & Buchar, J. Fluid dynamics of liquid egg products. *J Biol Phys* **41**, 303–311 (2015).

79. Cunningham, F. E. VISCOSITY AND FUNCTIONAL ABILITY OF DILUTED EGG YOLK. *Journal of Milk and Food Technology* **35**, 615–617 (1972).

80. Andrade, J. D. & Hlady, V. Protein adsorption and materials biocompatibility: A tutorial review and suggested hypotheses. in *Biopolymers/Non-Exclusion HPLC* **79**, 1–63 (Springer Berlin Heidelberg, 1986).

81. van der Veen, M., Stuart, M. C. & Norde, W. Spreading of proteins and its effect on adsorption and desorption kinetics. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **54**, 136–142 (2007).

82. Soderquist, M. E. & Walton, A. G. Structural changes in proteins adsorbed on polymer surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **75**, 386–397 (1980).

83. Devineau, S. Adsorption des protéines sur les nanomatériaux. Biochimie et physico-chimie d'un nouveau stress. *2013* 302

84. Norde, W. My voyage of discovery to proteins in flatland …and beyond. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **61**, 1–9 (2008).

85. Norde, W. & Lyklema, J. Thermodynamics of protein adsorption. Theory with special reference to the adsorption of human plasma albumin and bovine pancreas ribonuclease at polystyrene surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **71**, 350–366 (1979).

86. Haynes, C. A., Sliwinsky, E. & Norde, W. Structural and Electrostatic Properties of Globular Proteins at a Polystyrene-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **164**, 394–409 (1994).

87. Lyklema, J. & Norde, W. Interfacial behaviour of biomacromolecules. in *Interfaces, Surfactants and Colloids in Engineering* (ed. Jacobasch, H.-J.) **101**, 9–17 (Steinkopff, 1996).

88. Levitz, P. E. & Korb, J.-P. Probing glass transition of clay colloids by NMR relaxometry: Interplay between fluid Brownian dynamics and particle jamming. *Europhys. Lett.* **70**, 684–689 (2005).

89. Korb, J.-P. *et al.* Direct Probing of the Wettability of Plaster Pastes at the Nanoscale by Proton Field Cycling Relaxometry. in *AIP Conference Proceedings* 55–58 (AIP, 2008). doi:10.1063/1.3058546

90. Kruk, D. *et al.* Determining diffusion coefficients of ionic liquids by means of field cycling nuclear magnetic resonance relaxometry. *J. Chem. Phys.* **140**, 244509 (2014).

Broyage du pigment

D'après Cennino Cennini, la réalisation de la peinture nécessite de travailler le pigment afin d'obtenir une taille de grains adaptée pour qu'il se disperse correctement, ce qui peut se traduire par des temps de broyage longs. En effet, il indique que le pigment peut être broyé pendant des jours voire des années. N'ayant à disposition des périodes de temps aussi longues pour étudier l'impact d'un broyage manuel, un broyeur planétaire à billes est utilisé afin de caractériser l'effet du broyage à une puissance importante.

Le procédé du broyage est décrit dans une première partie. Néanmoins, il n'est pas le but principal de cette étude. Différentes durées de broyage ont été réalisées dans des conditions sèches ou humides.

L'objet de ce chapitre est la caractérisation des terres vertes après ce broyage. L'influence du broyage est étudiée sur les terres vertes de Bohème et de Chypre par une analyse multi-technique déjà mise en œuvre dans le chapitre 3.

Enfin grâce à l'évaluation de ces caractéristiques morphologiques et structurelles, l'impact du broyage du pigment sur sa dispersion dans l'eau et dans la peinture *a tempera* est évalué aux échelles macroscopiques et mésoscopiques.

1. PREPARATION DU PIGMENT : LE BROYAGE 147

1.1. PROTOCOLES DE BROYAGE 148
1.1.1. UTILISATION DE LA MOLETTE 148
1.1.2. UTILISATION D'UN BROYEUR PLANETAIRE 149
1.2. ASPECTS THEORIQUES DU BROYAGE 149
1.2.1. PHYSIQUE DE LA RUPTURE DES MATERIAUX 150
1.2.2. MODES DE FRAGMENTATION 150
1.2.3. CARACTERISATION DES MATERIAUX A BROYER 151
1.2.4. ASPECTS QUANTITATIFS 152
1.2.4.1. Les lois énergétiques 152
1.2.4.2. Les distributions granulométriques 153

2. IMPACT DU BROYAGE SUR LA STRUCTURE DES MINERAUX 153

2.1. ASPECTS MORPHOLOGIQUES ET TAILLES DES PARTICULES 154
2.1.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 154
2.1.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) 155
2.2. CHANGEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DU PIGMENT 157
2.2.1. CHANGEMENT DE COULEUR 157
2.2.2. MODIFICATION DE LA STRUCTURE 159
2.2.2.1. Suivi de la structure christallographique par DRX 159
2.2.2.2. Suivie des liaison par MIR 161
2.2.2.3. Suivi de l'évolution du fer par spectroscopie Mössbauer 162
2.2.3. ÉVOLUTION DES SILANOLS DE BORDS 166
2.2.3.1. Suivi de l'évolution des silanols par ATG 167
2.2.3.2. Suivi de l'évolution des silanols par spectroscopie RMN ^{29}Si 167
2.2.3.3. Etude de l'acidité de surface par spectroscopie RMN ^{1}H 169
2.3. ADSORPTION / DESORPTION D'AZOTE 170
2.3.1. POROSITE DES TERRES VERTES 170
2.3.2. AIRE DE LA SURFACE SPECIFIQUE : METHODE BET 171
2.4. BILAN 171

3. INFLUENCE SUR LA DISPERSION DU PIGMENT 172

3.1. INFLUENCE DU BROYAGE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES 172
3.1.1. DISPERSION DANS L'EAU DES PIGMENTS BROYES 172
3.1.2. CAS REEL DE LA PEINTURE A TEMPERA 173
3.2. INFLUENCE SUR LA DYNAMIQUE DES PROTONS : RELAXOMETRIE RMN ^{1}H 174
3.2.1. DISPERSIONS AQUEUSES DES PIGMENTS BROYES 174
3.2.2. CAS REEL DE LA PEINTURE A TEMPERA 175

3.3. BILAN 178

4. CONCLUSION 178

5. BIBLIOGRAPHIE 179

1. Préparation du pigment : le broyage

Dans la deuxième partie de son traité sur la peinture[1], Cennino Cennini détaille le procédé de préparation des pigments afin d'obtenir les couleurs souhaitées par les peintres. Il insiste sur le fait que la couleur et la texture de certains pigments sont satisfaisantes – alors que d'autres ont besoin d'être travaillés avant utilisation. Ainsi, selon lui, le broyage et/ou l'ajout d'un diluant doivent être appliqués à ces pigments avec des durées variables selon la couleur et la texture voulues par l'artiste (Figure 5.1).

Figure 5.1 : partie droite de la gravure *Color Olivi* de Jan van der Straet, ca. 1600, représentant un atelier de peinture, sur la droite, deux hommes sont en train d'effectuer différents broyages

Le broyage du pigment consiste à le réduire en grains plus fins. Cennino Cennini détaille les différentes pierres[1] utilisées à son époque pour broyer les pigments :

- le porphyre (dureté de Mohs 7), meilleure pierre pour moudre.
- la serpentine (dureté de Mohs 2,5-3,3), pierre tendre, et selon lui pas bonne pour cet emploi.
- le marbre (3-5), pierre assez tendre et encore moins adapté que la serpentine selon Cennino Cennini.

Plus la dalle est polie, meilleur est le rendu. La dalle doit avoir une surface d'environ 15 cm^2. Une autre pierre est utilisée comme molette (Figure 5.2). Elle est également en porphyre avec un bout plat et lisse d'un côté et un manche de l'autre afin de pouvoir le prendre en main.

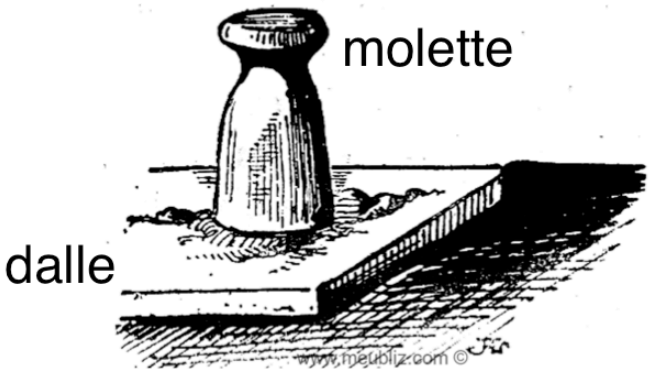


Figure 5.2 : outils pour réaliser le broyage : la dalle et la molette en porphyre[2]

Puis, Cennino indique de déposer une portion de pigment de la taille d'une noix sur la dalle et de la broyer avec la molette. Il indique d'ajouter de l'eau claire de rivière, de fontaine ou d'un puits et de broyer le pigment avec l'eau pendant une demi-heure, ou une heure ou aussi longtemps que désiré. Il précise néanmoins, que si le mélange est broyé pendant un an, meilleure est la couleur. Pour conserver le pigment ainsi préparé, il conseille de récupérer le mélange avec un couteau (lame souple avec un manche en bois) et de le déposer dans un petit vase. Il précise de garder ce mélange liquide afin qu'il puisse s'écouler sur la pierre et être par la suite finement broyé. Il conseille pour finir de verser de l'eau jusqu'à ce que le vase soit plein, et de le recouvrir afin d'éviter que de la poussière ou de la saleté altère la préparation.

Dans le chapitre 51, il précise pour la terre verte (*verde terra*) que cette couleur a de nombreuses propriétés. Tout d'abord, Cennini qualifie ce pigment de très onctueux et approprié pour peindre. Il conseille de le broyer comme pour les autres couleurs avec de l'eau et que plus le pigment est broyé, meilleur il est. Etant donné le constat sur la difficulté de reconnaître la terre verte dans les œuvres, au début de ce manuscrit, nous nous sommes demandés si la terre n'était pas parfois broyée à sec. C'est pourquoi une étude sur le broyage à sec et humide est menée.

1.1. Protocoles de broyage

1.1.1. Utilisation de la molette

Une molette (Figure 5.3, a) est utilisée sur une plaque en verre rugueuse, sa masse est d'environ 290 g et son diamètre de base est soit de 6 cm ou 10 cm.

a) b)

Figure 5.3 : (a) molettes[3] et plaques en verre utilisées pour (b) broyer les pigments et préparer la peinture

Les paramètres de broyage sont :

- la masse d'échantillon : 2 g de terre
- la vitesse de rotation approximative : 1 Hz soit 60 rpm, l'expérimentateur fait des gestes en forme de huit pour broyer (Figure 5.3, b).
- le temps de broyage : 2 à 30 min

Ce broyage est très aléatoire d'un expérimentateur à l'autre, ou même d'un jour à l'autre puisqu'il dépend de la force que la personne applique sur la molette.

1.1.2. Utilisation d'un broyeur planétaire

Afin d'être le plus reproductible possible, le broyage est effectué avec un broyeur planétaire à billes (Pulverisette 7 de Fritsch), dans des bols (Figure) en zircone (ZrO_2) d'un volume de 20 mL avec dix billes également en zircone de 1 cm de diamètre (2,98 g).

Figure 5.4 : bol de broyage (20 mL) et son couvercle, en zircone avec dix billes et le pigment

Les paramètres d'un cycle de broyage sont :

- la masse d'échantillon : 2 g de terre
- la vitesse de rotation : 400 rpm
- le temps de broyage : 15 min
- le temps de pause entre chaque temps de broyage : 1 min si plusieurs cycles sont réalisés, de même le sens de rotation est inversé à chaque cycle de 15 min dans ce cas.

Pour réaliser les différents temps de broyage, ces paramètres sont conservés, seul le nombre de cycles change. Afin de comprendre les conséquences du broyage humide par rapport au broyage sec, différents temps de broyage sec sont étudiés et des broyages humides (ajout d'un millilitre d'eau distillée) de 12 ou 24 h sont également effectués.

1.2. Aspects théoriques du broyage

Le broyage est un procédé initialement empirique réalisé depuis la préhistoire qui vise à fragmenter un matériau afin de le réduire en taille, de lui donner une forme adéquate pour l'utilisation désirée ici une fine poudre pouvant se disperser aisément dans un liant afin de former une peinture homogène.

1.2.1.Physique de la rupture des matériaux

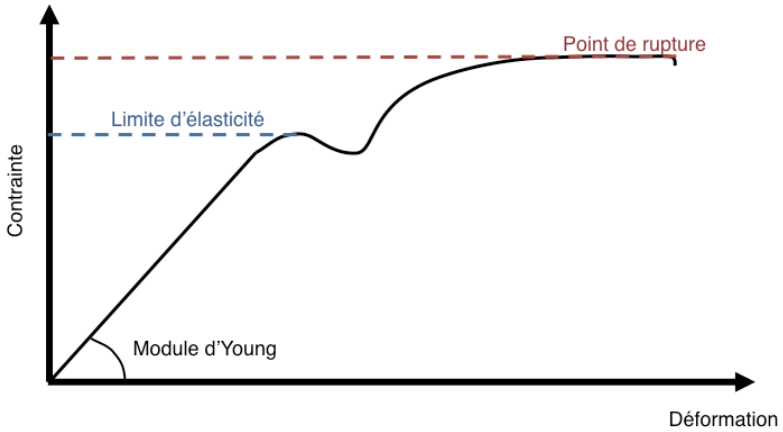


Figure 5.4 : évolution de la déformation en fonction de la contrainte[4]

Lors du broyage, le matériau est soumis à des sollicitations mécaniques qui génèrent une augmentation de son énergie sous l'effet de ces contraintes. Cette dernière peut être convertie sous différentes formes. Pour des faibles déformations, il s'agit d'énergie élastique et dans ce cas la déformation est réversible, mais pour de plus grandes énergies, la limite d'élasticité est dépassée et le matériau se déforme irréversiblement (voir Figure 2).

La rupture est dite fragile si le point de rupture et le point de limite d'élasticité sont proches. Elle se propage dans ce cas de manière rapide en suivant les surfaces de cohésion minimale du matériau.

La rupture est dite ductile si le point de rupture est situé après un large domaine de plasticité ; dans ce cas, elle est progressive et le maintien de la contrainte est nécessaire jusqu'à la séparation des fragments. Pour des matériaux fragiles comme les phyllosilicates, le matériau se fracture, mais peut également présenter des modifications structurales plus profondes comme l'amorphisation et l'agglomération[5].

Une des grandes difficultés dans la compréhension du broyage est que la fissuration progresse à partir de défauts préexistants dans le matériau. Le réseau de fissures se crée par les forces de contact appliquées sur le matériau ; la densité et l'orientation de ce réseau conditionne la taille et la forme des fragments lors de la rupture du matériau. Le résultat du broyage est donc lié d'une part à la nature du solide broyé et d'autre part à la nature, la répartition et l'intensité des contraintes appliquées par le broyeur.

1.2.2.Modes de fragmentation

Différents types de broyeurs existent et chacun d'eux impose des contraintes de natures différentes au matériau à broyer (Figure 5.5).

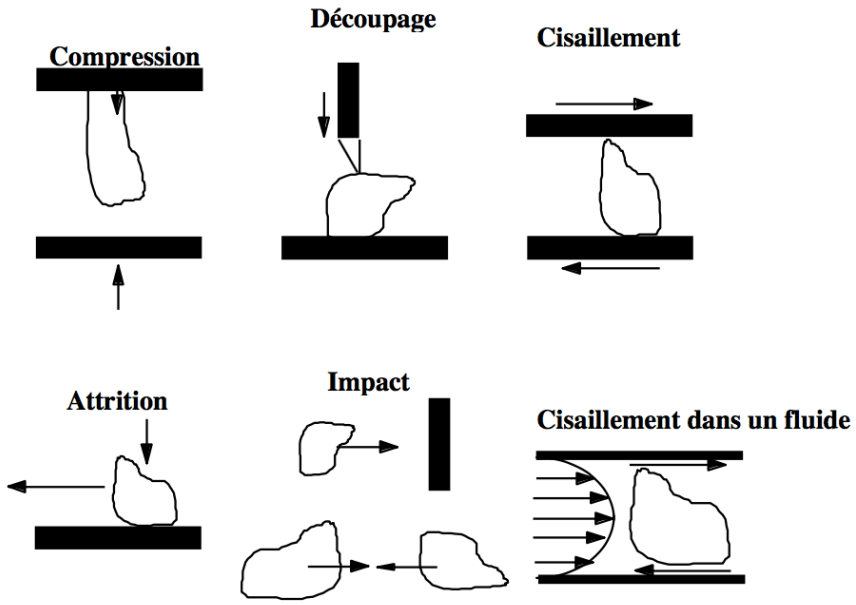


Figure 5.5 : différentes contraintes de fragmentation appliquées sur le matériau selon le broyeur utilisé, d'après Chamayou et Fages, 2016[4]

Ces contraintes engendrent des fragmentations qui interviennent souvent simultanément du fait de la répartition inhomogène des défauts structuraux des particules. Les trois principaux modes de fragmentation constatées sont[4] :

- l'abrasion qui est une érosion de la surface des particules. Deux populations de particules sont produites : une première qui est de la taille de la particule abrasée et la seconde qui est formée par les fragments arrachés. Ces derniers sont de tailles beaucoup plus petites.

- Le clivage consiste à fournir l'énergie nécessaire pour permettre la propagation des fractures préexistantes dans les particules. Les fragments fournis sont généralement du même ordre de grandeur que la particule initiale.

- La désintégration est le résultat d'une contrainte appliquée qui est largement au-dessus du point de fracture. Les fragments obtenus sont donc de petite taille par rapport à la particule initiale et leur distribution de taille est très étalée.

1.2.3.Caractérisation des matériaux à broyer

La première caractéristique du matériau est sa dureté, c'est-à-dire sa résistance à la propagation des fissures en son sein. L'échelle de Mohs, représentée sur la Figure 5.6, classe les matériaux du plus *fragiles* (1) au plus *durs* (10).

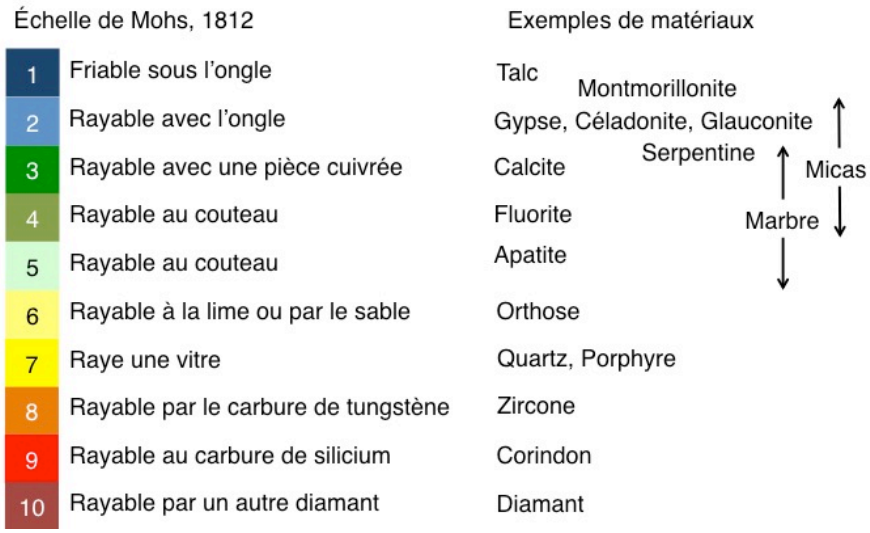


Figure 5.6 : échelle de Mohs et différents exemples de matériaux

Ainsi, les matériaux présents dans la terre verte semblent globalement avoir un indice assez faible sur l'échelle de Mohs (Figure 5.6), entre 2 et 4 avec comme matériau le plus dur le quartz qui a un indice de 7.

L'abrasivité d'un matériau qui est lié à sa dureté est la capacité d'un matériau à user la surface d'un autre. Cette propriété conditionne l'usure du broyeur et la contamination du produit résultant. L'adhésivité est la capacité des particules à s'agglomérer entre elles ou à coller aux parois du broyeur. Cette grandeur est liée à l'humidité du matériau broyé et à la taille des particules. Enfin, la structure des particules et leur distribution de taille sont déterminantes sur la qualité du broyage.
La théorie générale[5,6] de la fracture apporte les réponses aux mécanismes de fragmentation et à l'interprétation des phénomènes observés. Néanmoins, elle ne permet pas de déterminer l'énergie mise en jeu lors d'un broyage ou la distribution de taille des particules à sa fin.

1.2.4.Aspects quantitatifs

Afin de quantifier les processus de fragmentation ayant lieu au cours du broyage, différentes approches furent élaborées. Deux grandes approches essentiellement empiriques se distinguent. La plus ancienne étudie les aspects énergétiques sur l'évolution de la taille des particules, la seconde s'intéresse à l'évolution des distributions granulométriques.

1.2.4.1. Les lois énergétiques

Les lois énergétiques développées reposent sur des hypothèses de conversion d'énergie en fissuration du matériau en associant l'énergie fournie à la réduction de la taille du matériau. Elles sont soit basées sur des hypothèses théoriques (Von Rittinger, 1867, pour des particules fines ; Kick, 1885, pour une fragmentation grossière) ou sont empiriques (Bond, 1952, utilisé dans l'intervalle entre l'application des précédentes lois). La détermination précise de l'énergie fournie au matériau empêche de développer des lois plus générales.

Une autre difficulté est de décrire précisément la mécanique du broyage. Cette étude va bien au-delà du cadre de ce manuscrit mais il est possible de donner quelques repères. Le lecteur intéressé par cette étude mécanique détaillé pourra trouver des compléments d'information dans les références suivantes[7,8]. Une estimation rapide de l'énergie cinétique disponible pour le broyage à la molette et le

broyeur planétaire à billes conduit à un résultat numérique proche, de l'ordre de la dizaine de millijoules avec les paramètres détaillés au §1.1 de ce chapitre. Bien que proches en termes énergétiques, on peut s'attendre à des différences entre les deux modes de broyage. Pour la molette, il s'agit principalement de cisaillement favorisant l'abrasion des particules tandis que dans le broyeur planétaire, le mode principal est l'impact qui favorise davantage le clivage des particules.

1.2.4.2. Les distributions granulométriques

Une autre approche est de considérer l'évolution de la distribution granulométrique au cours de l'étape du broyage. Cette approche essentiellement empirique se propose de prédire la distribution granulométrique de sortie connaissant la distribution granulométrique d'entrée. Le broyage est défini, selon Epstein[9,10], comme une succession d'étapes unitaires avec au départ la sélection d'une fraction de matière puis par la suite le broyage de cette fraction. Des modèles de simulation et de prédiction du broyage sont développés à partir de ce concept[11,12]. Des fonctions de *sélection* et de *broyage* sont définies de manière continue dans le temps et discrète par rapport aux fractions de tailles des particules broyées. La fonction de *sélection* représente la proportion broyée par unité de temps pour une fraction donnée de taille de particules. La fonction de *broyage*, quant à elle, donne la distribution granulométrique récupérée à partir d'une fraction broyée au cours d'une étape élémentaire. Le broyage est alors modélisé par un bilan de population comme réalisé par Kapur[13–15] ou Berthiaux et Dodds[16,17] pour des broyages en mode discontinu.

Dans ce manuscrit, l'aspect granulométrique sera rapidement évoqué mais non modélisé, nous nous intéressons essentiellement à l'évolution structurale des échantillons.

La physico-chimie du solide a ainsi développé de nombreuses théories sur la fragmentation des particules lors des procédés de broyage. Cependant, notre étude s'intéressant au broyage manuel des préparateurs du Moyen-Âge, aborde de manière plutôt superficielle la quantification du broyage. L'impact du broyage sur la terre verte est davantage présenté dans une première partie grâce à de nombreuses caractérisations puis dans une deuxième partie, l'influence de ce broyage sur la dispersion des particules notamment dans la peinture *a tempera* aux échelles macro et mésoscopique.

2. Impact du broyage sur la structure des minéraux

L'impact du broyage sur la structure est reporté pour d'autres phyllosilicates que la céladonite et la glauconite ainsi que sur d'autres minéraux présent dans les terres vertes tel que le quartz ou la calcite[18–21]. De nombreuses études ont été menées sur la kaolinite[20,22,23], la pyrophyllite[22,24], le talc[21] et également les smectites[21,23,25]. Ces études montrent que le broyage intensif mène à une amorphisation en quelques heures et des défauts de structure, affectant les propriétés des matériaux comme leur capacité d'échange cationique, leur point isoélectrique[26,27]. Pour la kaolinite et le talc on observe au-delà d'une certaine durée de broyage, une agglomération des particules avec une diminution de la surface[20,28], ce qui n'est pas observé sur les montmorillonites par exemple.

Pour la montmorillonite[29,30] les auteurs décomposent l'effet du broyage en trois principales étapes. Le premier effet est la modification des cations compensateurs en quelques minutes, suivi d'un

changement des groupes hydroxyles (quelques dizaines de minutes) et enfin la séparation des couches octaédriques et tétraédriques au bout de quelques heures

Pour le talc, Borges[28] a aussi effectué des mesures de RPE mettant en évidence l'apparition de fer III due à l'oxydation du fer II initial lors du broyage. Enfin, par RMN MAS du ^{29}Si une dégradation progressive de la structure a été observée faisant apparaître de nouveaux sites et donc de nouveaux signaux RMN de types Q2 et Q4.

Dans notre cas, nous nous intéressons particulièrement à la structure et aux propriétés des minéraux liées à la dispersion du pigment. Notre étude se focalise sur les terres vertes de Bohème (TV_Boh) et de Chypre (TV_Chy) qui sont principalement composées respectivement de glauconite et de céladonite.

2.1. Aspects morphologiques et tailles des particules

Afin d'évaluer l'impact du broyage sur le pigment, la morphologie et la taille des particules sont d'abord observées au microscope électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM). La mesure de la granulométrie des particules, quant à elle, est réalisée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et en microscopie à force atomique (AFM). Ces résultats sont présentés en annexe comme ils ne sont pas probants.

2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'évolution morphologique des particules de la terre verte de Bohème est observée au microscope électronique à balayage (MEB) après différents temps de broyage à sec de 4, 12 et 24 heures. La Figure 5.7 présente des clichés représentatifs après chaque broyage.

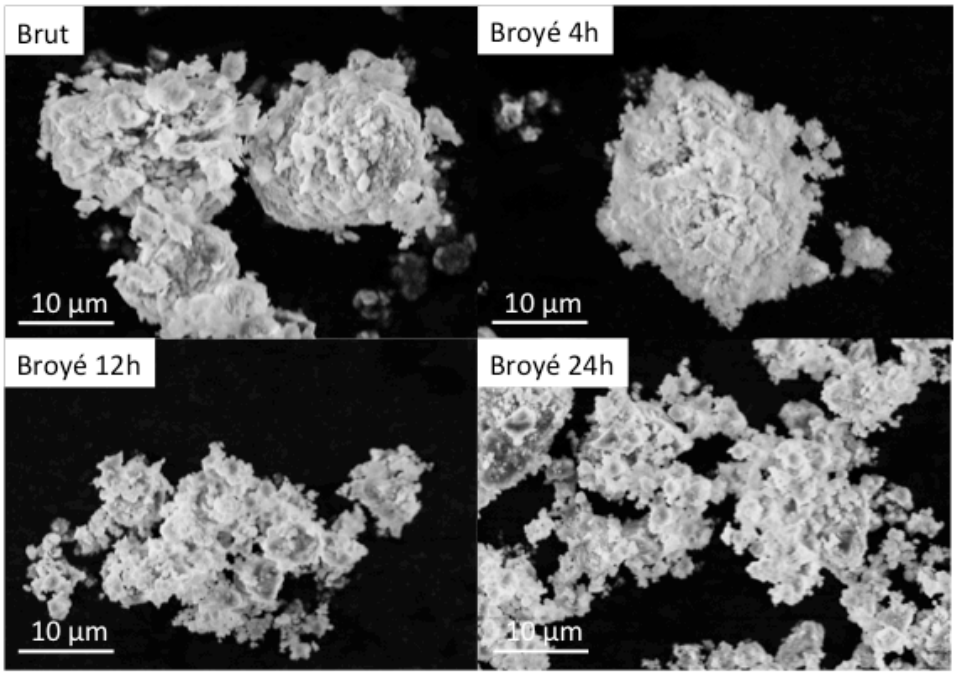


Figure 5.7 : images réalisées avec le MEB de la TV_Boh brute puis à différents temps de broyage 4 h, 12 h et 24 h

Les feuillets restent agglomérés après différents temps de broyage (Figure 5.7). Cependant, les empilements de feuillets ont des contours qui semblent plus flous dès 4 h de broyage ; ceci suppose une perte de leur structure, qui semble totale au bout de 24h de broyage à sec.

Afin d'évaluer de manière plus quantitative le broyage, les particules sont comptées à l'aide du logiciel Image J pour établir une estimation de la granulométrie observée (Figure 5.8).

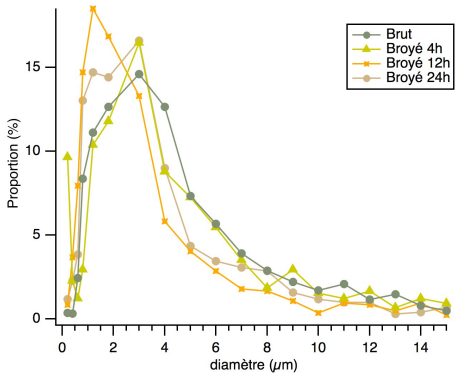


Figure 5.8 : évolution de la distribution en taille des particules à différents temps de broyage pour la TV_Boh

Avant et après les différents broyages, le diamètre moyen des agglomérats est mesurée et s'étend de 200 nm à environ 10 μm (Figure 5.8); la majorité des particules a un diamètre compris entre 800 nm et 5 μm. La Figure 5.8 montre que la taille moyenne des agglomérats ne diminue pas après le broyage, surtout après 4 h de broyage, celle-ci semble même légèrement supérieure. Les broyages de 12 et 24 h ont des distributions de taille quasi similaire et présente un léger décalage de leur distribution de taille avec des agglomérats compris entre 1 et 3 μm. En effet, le D_{90}[a] de la terre brute est de 13 μm, il est légèrement supérieur après le broyage de 4 h (14 μm) puis il chute pour les particules broyées 12 et 24 h, respectivement à 7 et 9 μm, cela montre que les feuillets de phyllosilicates ont tendance à s'agréger entre eux même après des temps longs de broyage.

Ce résultat n'est pas ce que l'on attendait puisque pour les peintres, le broyage visait à avoir une poudre la plus fine possible pour avoir la meilleure dispersion possible et la meilleure texture.

Les clichés MEB montrent ainsi que le broyage affecte la structure des agglomérats et non leur taille. Néanmoins, cette technique n'est sans doute pas la plus adaptée pour réaliser une mesure granulométrique, de plus l'échantillonnage est sans doute à reconsidérer.

2.1.2.Microscopie électronique en transmission (MET)

Des images sont réalisées par microscopie électronique en transmission (MET) sur la TV_Boh afin d'observer l'évolution dans l'empilement et la taille des feuillets pour différents temps de broyage à sec et en milieu humide. Les estimations de longueurs et d'épaisseurs sont réalisées sur une dizaine de feuillets pour chaque échantillon.

La Figure 5.9 montre clairement la perte de structure des feuillets lors du broyage de 12 heures à sec ; plus aucune organisation n'est observée alors que les feuillets sont clairement visibles après un broyage humide, leur aspect semble identique aux feuillets avant broyage (épaisseur : $e \sim 1$ nm ; longueur : $L \geq 90$ nm).

[a] Diamètre équivalent pour lequel la valeur de la distribution cumulative est de 90% des particules

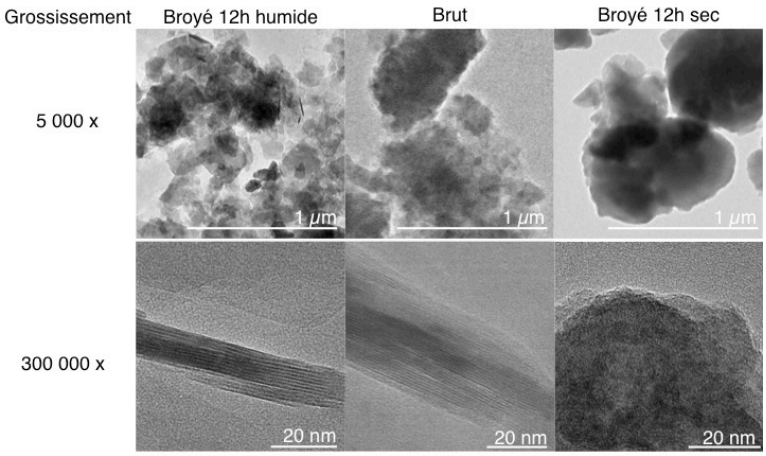


Figure 5.9 : comparaison de l'évolution de la taille feuillets de TV_Boh à 300 000 x (MET) et de leur agglomération à 5 000 x suite aux broyages de 12 h humide et sec

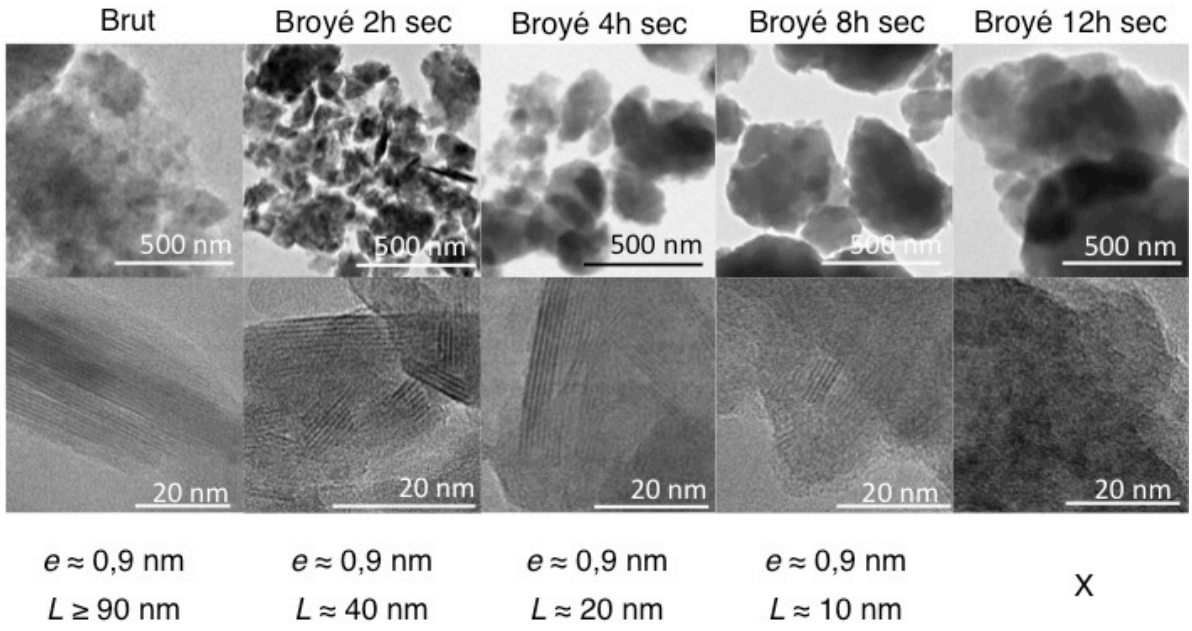


Figure 5.10 : évolution de la taille des feuillets de la TV_Boh (MET, 300 000 x) et de leurs agglomérats (MET, 5 000 x) après différents temps de broyage ; e est l'épaisseur des feuillets et L leur longueur

La Figure 5.10 présente l'évolution des feuillets de la TV_Boh et de leur état d'agrégation, de l'état brut jusqu'à 12 h de broyage sec. Des feuillets sont observables jusqu'à 8 h de broyage. Leur épaisseur (*e*) soit l'empilement des couches TOT[b], ne varie pas au cours du broyage, environ 1 nm, cela signifie que la structure de la céladonite et de la glauconite est globalement conservée jusqu'à 8h de broyage. À l'opposé, la longueur (*L*) des feuillets est considérablement affectée par le broyage, cette dernière supérieure à 90 nm avant broyage passe à une longueur d'environ 40 nm pour 2 h, 20 nm pour 4h et 10 nm pour 8 h de broyage sec, jusqu'à ne plus être visible après 12h de broyage. Ceci montre qu'au cours du broyage à sec, les feuillets ne se délaminent pas les uns des autres mais qu'ils se cassent jusqu'à leur amorphisation complète au bout de 12h de broyage.

[b] TOT pour Tétraédrique – Octaédrique –Tétraédrique (chapitre 1)

Les agrégats de feuillets empilés (Figure 5.10) sont très faiblement affectés par le broyage, ils présentent simplement une structure de plus en plus amorphe comme le montrait déjà les photographies obtenues en MEB.

2.2. Changement physico-chimique du pigment

Les aspects morphologiques sont caractérisés par les techniques de microscopie, la taille des particules de terre verte semble plus difficile à définir, néanmoins des ordres de grandeurs sont estimés. Ces premières observations suggèrent que plus le broyage est long, plus les particules s'amorphisent. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors du broyage et les propriétés des particules à la suite des différents temps de broyage, des caractérisations physico-chimiques complémentaires sont essentielles. L'évolution de la couleur suivie par spectro-photocolorimétrie, est présentée dans une première partie puis dans une deuxième, les modifications structurales sont abordées afin de comprendre les différences observées après les différents broyages pour conclure dans une troisième et dernière partie, sur les phénomènes observés et l'impact du broyage sur la terre verte.

2.2.1. Changement de couleur

La première observation constatée à la fin du broyage, est un changement de couleur de la poudre du pigment. Des mesures de spectro-colorimétrie sont réalisées afin de caractériser et de quantifier cette évolution de teinte dans l'espace *L*a*b** CIE[c] 1976. Les valeurs *L*a*b** sont retranscrites dans le codage informatique des couleurs RVB (Rouge Vert Bleu) afin de les visualiser dans ce manuscrit. Le Tableau 5.1 présente l'évolution de la teinte de cinq terres vertes après différentes durées de broyage à sec.

Tableau 5.1 : évolution de la teinte (RVB) des cinq terres vertes en fonction du temps de broyage à sec[d]

Condition	Temps	TV_Boh	TV_Chy	TBV_Chy	TV_Bren	TV_Sen
Brute	0 h					
Broyée à sec	4 h					
	12 h					
	24 h					

Après les différentes durées de broyage à sec, deux groupes de pigments se distinguent, le premier (TV_Boh, TV_Chy et TBV_Chy) dont la couleur évolue et tend vers le brun et ceux (TV_Bren et TV_Sen) qui restent vert avec un changement de clarté (ΔL^* respectif de -2 et -5) dans la teinte. Il est intéressant de constater que ces échantillons contiennent un colorant organique (cf. chapitre 3). Ainsi malgré l'intensité du broyage, la teinte est conservée, seule la clarté est affectée par le broyage.

Afin de mieux comprendre l'évolution du vert au brun du premier groupe, nous avons focalisé notre étude sur un seul pigment : TV_Boh. Le broyage sec et humide est étudié à différents temps, l'effet sur la teinte est présenté dans le Tableau 5.2.

[c] Commission Internationale de l'Éclairage
[d] La correspondance RVB des couleurs est mise en annexe.

Tableau 5.2 : évolution de la teinte de la TV_Boh en fonction des conditions de broyage : sec ou humide et du temps de broyage

Condition	Humide				Sec								
Temps	48 h	24 h	12 h	0 h	15 min	30 min	45 min	1 h	2 h	4 h	8 h	12 h	24 h
Couleur RVB													

Lorsque le broyage est effectué en condition humide, la couleur de la terre verte évolue très peu, l'unique changement visible sur la Figure 5.11 est l'évolution de la clarté (*L**), qui augmente au bout de 48 h de broyage. La teinte après 12, 24 et 48 h de broyage est identique à celle de la terre brute avec des valeurs de *a** = -10 et *b** = 13 qui correspondent à la teinte verte attendue.

Comme déjà remarqué, les terres obtenues après un broyage à sec présentent un important changement de couleur à partir de 2 h de broyage (Tableau 5.2), temps à partir duquel le pigment tend vers le marron. Le suivi *L*a*b** de l'échantillon sur la Figure 5.11 montre que les paramètres *L**, *a** et *b** tendent tous les trois vers des valeurs plus importantes lorsque le temps de broyage augmente.

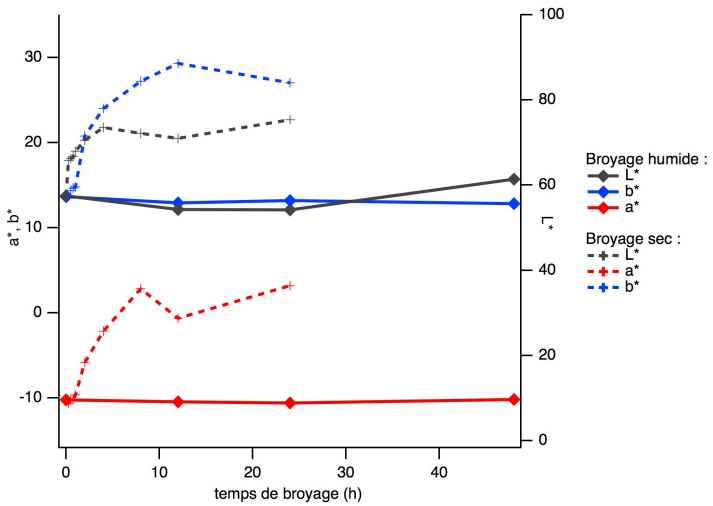


Figure 5.11 : évolution de la teinte de la TV_Boh dans l'espace *L*a*b** en fonction des temps de broyage et de ses conditions : humide (trait plein) ou sec (trait pointillé)

Les spectres UV-Visible (Figure 5.12) des terres vertes après des temps de broyage de plus en plus long ont les transitions caractéristiques de la glauconite de plus en plus atténuées.

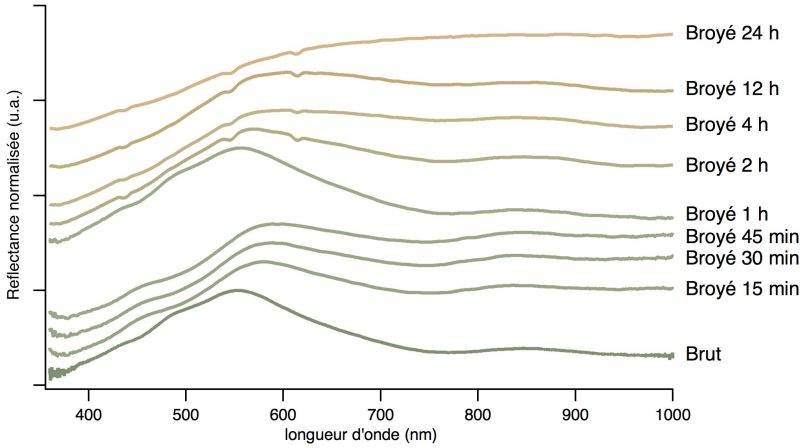


Figure 5.12 : spectres UV-visible normalisés de TV_Boh après différents temps de broyage à sec

Ainsi, à partir d'une heure de broyage à sec, l'épaulement à 485 nm n'est plus visible. Ce changement d'allure des spectres indique une évolution de la structure et de l'état des ions fer dans les échantillons.

2.2.2.Modification de la structure

La colorimétrie rend compte de l'évolution de la teinte déterminée par le spectre de réflectance. Lorsque le temps de broyage augmente ce dernier semble perdre les caractéristiques d'attribution de la glauconite, comme la partie précédente l'a montré. Une analyse plus approfondie de la structure et des interactions semble nécessaire afin de comprendre les modes de fragmentation et les effets du broyage sur le pigment.

2.2.2.1. Suivi de la structure christallographique par DRX

La cristallographie des TV_Boh et TV_Chy est suivie par diffraction des rayons X (DRX) afin de comprendre les changements de morphologie observés en TEM et en colorimétrie (Figure 5.13). L'évolution de la cristallographie du pigment évolue de manière très différente lors des broyages sec et humide.

Le broyage à sec entraîne l'amorphisation de la glauconite et de la céladonite respectivement pour TV_Boh et TV_Chy qui débute à partir de 2 h de broyage à sec, caractérisée par un élargissement et une intensité plus faible des réflexions (001), (020) et (060). La disparition progressive des réflexions *hkl* indique que la perte de cristallinité n'est pas due à une délamination des feuillets mais à des fractures perpendiculaires aux feuillets. Ceci confirme la réduction de la longueur des feuillets lors du broyage à sec qui est observée en MET. Néanmoins, même après 24 h de broyage à sec, le pic principal de diffraction du quartz est observé, il semble de plus en plus fin, cela est sûrement lié à l'amorphisation des autres phases.

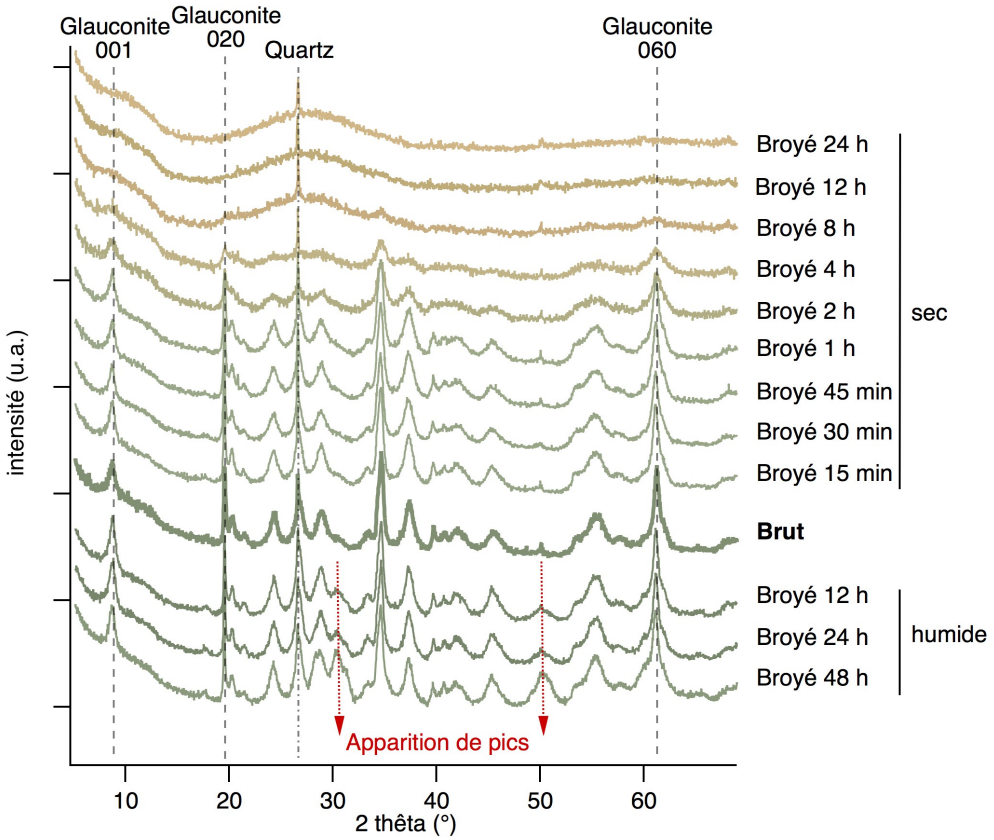


Figure 5.13 : diffractogrammes de rayons X de la TV_Boh après différents temps de broyage à sec ou humide

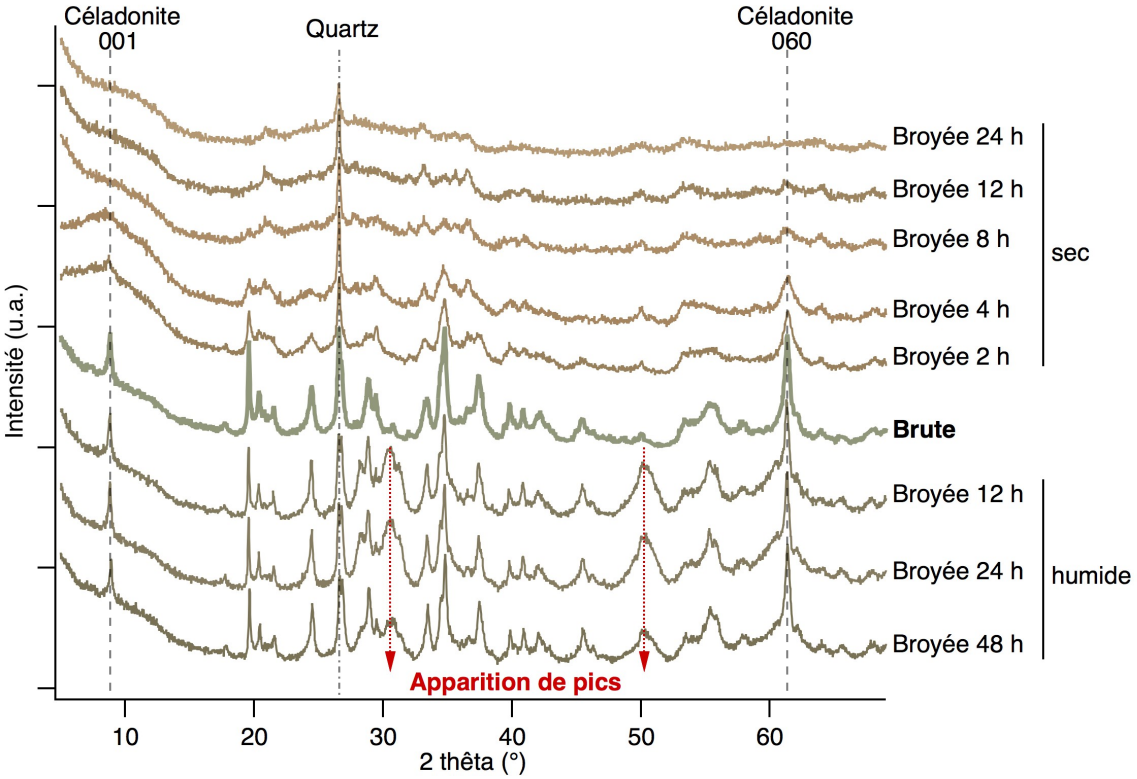
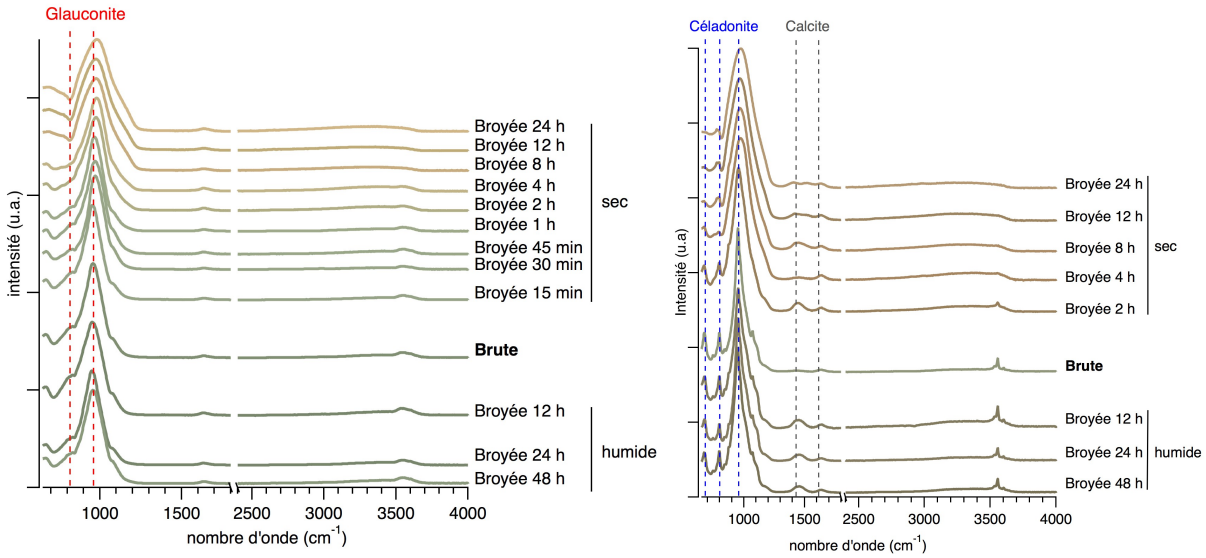


Figure 5.14 : diffractogrammes de rayons X de la TV_Chy après différents temps de broyage à sec ou humide

À l'opposé, le broyage humide conserve parfaitement la cristallinité des minéraux. Des pics de diffraction semblent même s'intensifier au fur et à mesure du broyage humide, un à 30° correspondant respectivement aux réflexions (11-3) et (22-4) qui représentent des plans transverses aux feuillets. La mise en évidence de ces feuillets peut indiquer une structuration de la glauconite au cours de ce broyage soumis à des contraintes violentes en condition humide avec une augmentation possible de la température dans le bol de broyage qui n'est pas contrôlée.

2.2.2.2. Suivie des liaison par MIR

L'analyse des spectres en moyen infra-rouge (MIR) permet de suivre l'évolution des liaisons au sein des échantillons. L'évolution des spectres de la TV_Boh (Figure 5.14, a) et de la TV_Chy (Figure 5.14, b) en fonction du temps de broyage en milieu sec et humide, montre que pour ce dernier, les bandes de vibration sont identiques. Cela confirme que le broyage humide n'a pas d'impact sur la structure des échantillons. Pour la TV_Chy, le broyage met en évidence la présence de calcite dont les bandes sont très peu visibles dans l'échantillon brut (Figure 5.15).

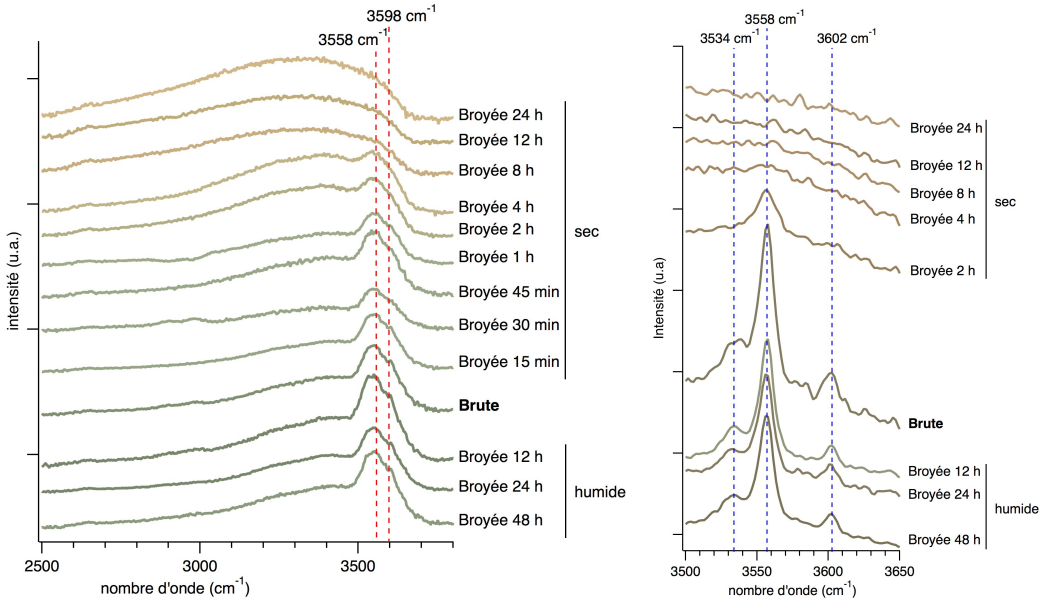


a) TV_Boh b) TV_Chy

Figure 5.15 : spectres MIR de la TV_Boh (a) et de la TV_Chy (b) après différents temps de broyage sec et humide

Pour les deux terres, le broyage à sec entraîne une perte de la structure de la couche octaédrique. Pour la TV_Boh à partir de 8 h de broyage, la bande d'élongation de Si-O à 962 cm^{-1} est déplacée vers 995 cm^{-1} et comme le montre la Figure 5.16, un agrandissement de la zone de 3500 à 3650 cm^{-1}, les bandes de vibration de combinaison des hydroxyles avec les cations métalliques de la couche octaédriques disparaissent.

Pour la TV_Chy, les mêmes phénomènes sont observés sur la Figure 5.16, mais l'influence du broyage à sec apparaît dès 2 h de broyage où les bandes sont déjà élargies ou ont disparu. Dans cette terre, comme déjà observé avec le broyage humide, les bandes de la calcite ressortent lors du broyage sec. Cette dernière ne semble pas perdre sa structure, même au bout de 24 h de broyage sec, les bandes sont toujours visibles bien que plus élargies et moins intenses.



a) TV_Boh b) TV_Chy

Figure 5.16 : zoom des spectres MIR de la TV_Boh (a) entre 2500 et 3800 cm^{-1} et de la TV_Chy (b) entre 3500 et 3650 cm^{-1}

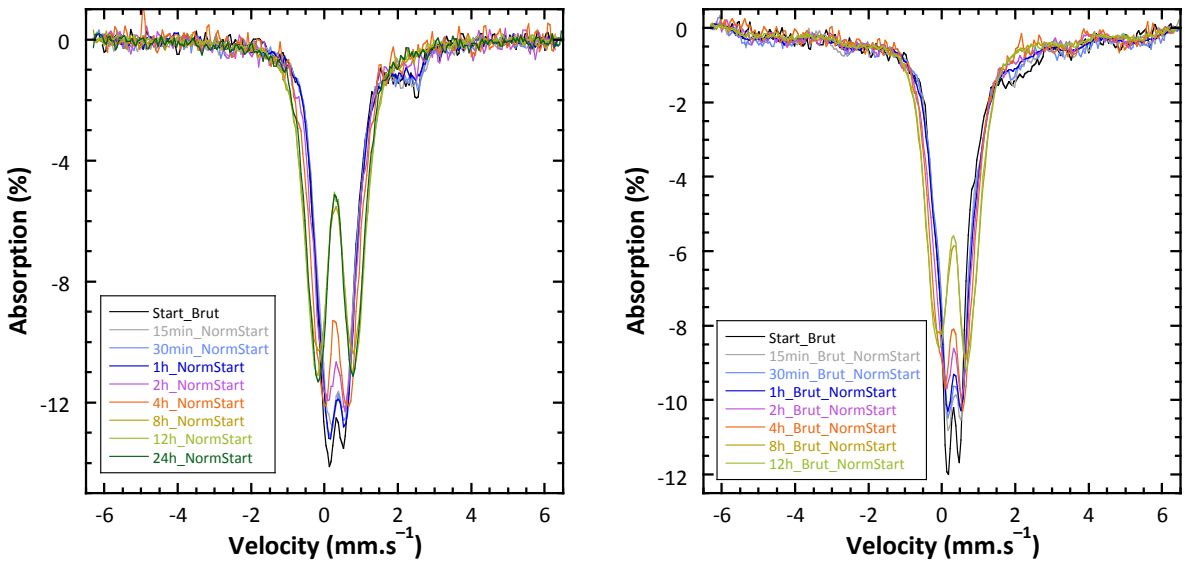
La spectroscopie MIR montre la perte de structure de la céladonite et de la glauconite au cours du broyage. L'analyse met également en évidence que la céladonite qui a une structure plus ordonnée initialement, semble plus sensible au broyage à sec que la glauconite, en effet les bandes de vibration évoluent au bout de 2 h de broyage soit en étant décalées, soit en disparaissant. La TV_Chy montre aussi que toutes les phases ne réagissent pas de la même manière lors du broyage, en effet, la calcite est d'abord révélée puis ses liaisons semblent peu dénaturées par le broyage à sec, ce qui s'explique car sa dureté selon l'échelle de Mohs est supérieure à celle de la céladonite et de la glauconite (3 > 2), elle est donc moins sensible au broyage. La TV_Boh montre, comme mentionné ci-dessus que la glauconite, dont la structure est moins ordonnée, est moins sensible au broyage à sec, le déplacement et la disparition des bandes n'apparaîssent qu'au bout de 8 h de broyage.

Les modifications des liaisons interrogent sur la manière dont est affecté le fer et son environnement ainsi que les silanols de bord, d'autres techniques analytiques sont étudiées par la suite pour répondre à ces interrogations.

2.2.2.3. Suivi de l'évolution du fer par spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est réalisée par les Drs. Geneviève Blondin et Martin Clémancey du LCBM. Comme observé par colorimétrie, les terres vertes changent considérablement de couleur au cours du broyage, et comme nous savons que le fer est responsable de cette dernière, cela signifie qu'il évolue au cours du broyage.

Différents échantillons des TV_Boh et TV_Chy broyés à sec ou humide pour différents temps sont donc analysés. Les spectres, acquis à température ambiante et sans champ magnétique externe, sont représentés sur la Figure 5.17. Ils sont ramenés à l'aire du spectre de l'échantillon « start » c'est-à-dire à l'état brut afin de comparer les ratios de fer.



a) TV_Boh b) TV_Chy

Figure 5.17 : spectres Mössbauer après différents temps de broyage de TV_Boh à gauche et TV_Chy à droite. Les spectres sont ramenés à l'aire de l'échantillon avant broyage, c'est-à-dire à une même quantité de fer

Comme constaté dans le chapitre 3, la ligne de base est parfaite pour la série de la TV_Boh alors qu'elle est en première approximation parabolique avec des ondulations pour la série de la TV_Chy : ceci reflète la présence d'oxyde/hydroxyde de fer dans cet échantillon. La contribution de ces composés est indépendante du temps de broyage.

En observant de plus près, la superposition des spectres est excellente dans les domaines où la vitesse est inférieure à –1,5 mm.s^{-1} ou supérieure à 3,0 mm.s^{-1}. Le broyage à sec provoque néanmoins quelques modifications, notamment une disparition de l'absorption entre +1,5 et 3,00 mm.s^{-1} qui correspond aux ions Fe^{II} haut-spin et un élargissement de l'absorption au centre.

Pour la TV_Boh, comme la ligne de base est parallèle à l'axe des abscisses, les spectres sont simulés sans correction préalable et ne sont pas ramenés à l'aire du spectre de l'échantillon brut pour leur étude respective. Ils sont simulés en considérant quatre doublets, deux associés aux ions Fe^{III}, la composante majoritaire, les deux autres aux ions Fe^{II}, la composante minoritaire. Les paramètres nucléaires (déplacement isomérique δ et l'éclatement quadrupolaire ΔE_Q) et les largeurs de raies des entités Fe^{II} ont été fixés à leurs valeurs déterminées pour l'échantillon sans broyage. En effet, les contributions initiales étant faibles et diminuant avec le temps de broyage, il est impossible d'avoir une bonne précision sur ces grandeurs et sur leurs évolutions en fonction du temps de broyage. Les paramètres nucléaires et la largeur de raies des deux contributions Fe^{III} sont autorisés à varier d'un spectre à l'autre, tout comme les pourcentages relatifs des quatre doublets.

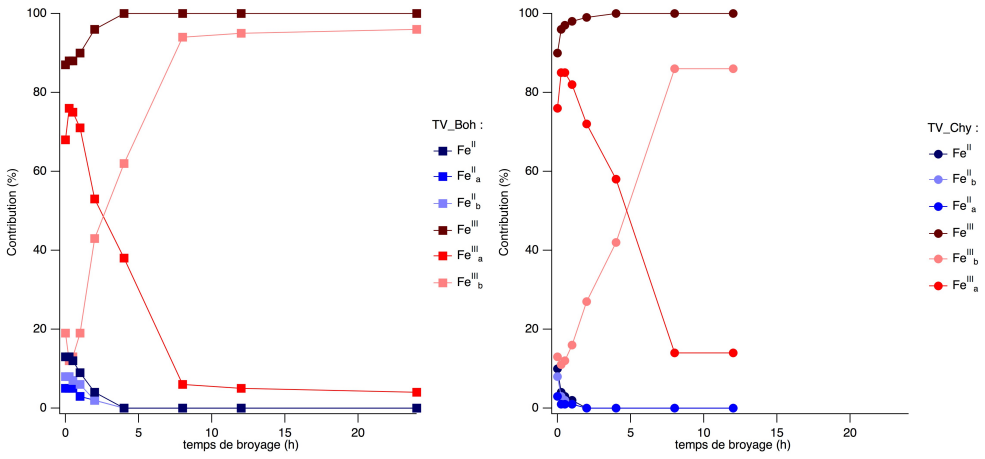
Pour la TV_Chy, l'ensemble des spectres est ramené à l'aire du spectre de la TV_Chy brute, c'est-à-dire sans broyage. Comme mentionné précédemment, une parabole a été soustraite afin d'obtenir une ligne de base parallèle à l'axe des abscisses. L'aire de cette parabole représente entre 25 et 30% de l'aire des différents spectres enregistrés. Les simulations ont été effectuées sur les spectres corrigés. Les paramètres des simulations des spectres Mössbauer des TV_Boh et TV_Chy sont donnés respectivement dans le Tableau 5.3.

Pour la TV_Boh, les paramètres nucléaires sont sensiblement constants : les déplacements isomériques varient dans l'intervalle [0,30 ; 0,37] mm.s^{-1} pour l'entité Fe^{III}_a et [0,30 ; 0,35] mm.s^{-1} pour l'entité Fe^{III}_b ; les éclatements quadrupolaires varient respectivement dans les intervalles [0,40 ; 0,45] et [0,95 ; 1,10] mm.s^{-1} pour Fe^{III}_a et Fe^{III}_b. Seules les variations de l'éclatement quadrupolaire des entités Fe^{III}_b semblent significatives (car supérieures à l'incertitude de mesure qui est de l'ordre de 0,05 mm.s^{-1}). La largeur de raie de ces ions augmente avec le temps de broyage : cela suggère une certaine hétérogénéité pour ces sites et/ou la présence de plusieurs sites présentant des paramètres voisins. La largeur de raie de l'entité Fe^{III}_a diminue avec le temps de broyage. Leur contribution étant inférieure à 5% pour des temps de broyage supérieurs à 12 h, cette largeur a été fixée à la valeur obtenue pour 8 h de broyage. Etant donné que la proportion de cette espèce diminue au cours du broyage, il est difficile d'affirmer qu'une diminution de la largeur de raie est associée à une meilleure définition de la sphère de coordination de ces ions Fe^{III}.

Les mêmes phénomènes pour le broyage de la TV_Chy sont sensiblement observés. Le déplacement isomérique des sites Fe^{III}_a (respectivement Fe^{III}_b) varie dans l'intervalle [0,32 ; 0,36] (respectivement [0,29 ; 0,42]) mm.s^{-1}. Le domaine de variation pour les sites Fe^{III}_b semble plus important ici que pour la TV_Boh.

Cependant, la contribution de ces sites étant inférieure à 15 % pour des temps de broyage n'excédant pas 30 min, l'incertitude sur ces valeurs est importante et ne permet pas une conclusion définitive. La largeur de raie pour cette famille augmente pour des broyages à sec de 15 min à 12 h.

Cette augmentation semble plus conséquente que pour la TV_Boh puisqu'une largeur de raie négative est considérée pour des temps de broyage supérieurs à 8 h. Ceci traduit donc une forte hétérogénéisation de ces sites. À l'inverse de la TV_Boh, la largeur de raie pour les sites Fe^{III}_a a tendance à augmenter également.
La Figure 5.18 reproduit les variations des contributions des différents sites en fonction du temps de broyage.



a) TV_Boh b) TV_Chy

Figure 5.18 : effet du broyage à sec sur le fer pour la TV_Boh (a) et la TV_Chy (b) avec $Fe^{II} = Fe^{II}_a + Fe^{II}_b$ et $Fe^{III} = Fe^{III}_a + Fe^{III}_b$

Tableau 5.3 : paramètres de la simulation des spectres Mössbauer pour les différents échantillons broyés de TV_Boh et TV_Chy

	TV_Boh						TV_Chy					
Temps de broyage	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	%	Site	$\%_{total}$	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)[e]	%	Site	$\%_{total}$
brut	0,34	0,40	0,46	68	Fe^{III}_a	87	0,32	0,35	0,36	76	Fe^{III}_a	89
	0,33	0,99	0,44	19	Fe^{III}_b		0,39	1,13	0,35	13	Fe^{III}_b	
	1,24	2,55	0,23	5	Fe^{II}_a	13	1,00	2,55	0,30	3	Fe^{II}_a	11
	0,93	2,30	0,60	8	Fe^{II}_b		1,00	1,70	0,50	8	Fe^{II}_b	
15 min à sec	0,37	0,43	0,54	76	Fe^{III}_a	88	0,35	0,40	0,45	85	Fe^{III}_a	96
	0,35	1,10	0,43	12	Fe^{III}_b		0,42	1,26	0,32	11	Fe^{III}_b	
	1,24	2,54	0,23	5	Fe^{II}_a	13	1,11	2,62	0,20	1	Fe^{II}_a	4
	0,93	2,31	0,60	8	Fe^{II}_b		1,10	1,69	0,23	3	Fe^{II}_b	
30 min à sec	0,36	0,43	0,53	75	Fe^{III}_a	88	0,36	0,40	0,47	85	Fe^{III}_a	97
	0,34	1,04	0,38	13	Fe^{III}_b		0,42	1,25	0,36	12	Fe^{III}_b	
	1,24	2,54	0,23	5	Fe^{II}_a	12	1,00	2,40	0,20	1	Fe^{II}_a	3
	0,93	2,31	0,60	7	Fe^{II}_b		1,10	1,63	0,20	2	Fe^{II}_b	
1 h à sec	0,36	0,43	0,51	71	Fe^{III}_a	90	0,35	0,42	0,46	82	Fe^{III}_a	98
	0,34	1,01	0,45	19	Fe^{III}_b		0,38	1,16	0,41	16	Fe^{III}_b	
	1,24	2,54	0,23	3	Fe^{II}_a	9	1,00	2,40	0,23	1	Fe^{II}_a	2
	0,93	2,31	0,60	6	Fe^{II}_b		1,10	1,51	0,25	1	Fe^{II}_b	
2 h à sec	0,33	0,42	0,50	53	Fe^{III}_a	96	0,33	0,43	0,46	72	Fe^{III}_a	99
	0,31	0,95	0,57	43	Fe^{III}_b		0,31	1,07	0,47	27	Fe^{III}_b	
	1,24	2,54	0,23	2	Fe^{II}_a	4				0	Fe^{II}_a	0
	0,93	2,31	0,60	2	Fe^{II}_b					0	Fe^{II}_b	
4 h à sec	0,31	0,45	0,42	38	Fe^{III}_a	100	0,32	0,44	0,41	58	Fe^{III}_a	100
	0,30	0,99	0,57	62	Fe^{III}_b		0,29	1,00	0,45	42	Fe^{III}_b	
8 h à sec	0,31	0,45	0,35	6	Fe^{III}_a	100	0,35	0,45	-0,28	14	Fe^{III}_a	100
	0,30	1,08	0,66	94	Fe^{III}_b		0,31	0,97	-0,73	86	Fe^{III}_b	
12 h à sec	0,31	0,45	0,35	5	Fe^{III}_a	100	0,34	0,45	-0,28	14	Fe^{III}_a	100
	0,30	1,08	0,63	95	Fe^{III}_b		0,31	0,95	-0,68	86	Fe^{III}_b	
24 h à sec	0,30	0,45	0,35	4	Fe^{III}_a	100						
	0,31	1,02	0,61	96	Fe^{III}_b							
12 h humide	0,36	0,41	0,47	71	Fe^{III}_a	87	0,35	0,39	0,42	82	Fe^{III}_a	95
	0,33	1,01	0,39	16	Fe^{III}_b		0,40	1,18	0,35	13	Fe^{III}_b	
	1,24	2,54	0,23	6	Fe^{II}_a	13	1,00	2,40	0,21	2	Fe^{II}_a	6
	0,93	2,31	0,60	7	Fe^{II}_b		1,10	1,64	0,25	4	Fe^{II}_b	

[e] $\Gamma < 0$ signifie que la largeur à mi-hauteur est trop importante. Un profil de Voigt est appliqué : une fonction lorentzienne de la largeur de raie (fwhm) 0.19 mm/s (= largeur naturelle) est convoluée par une gaussienne dont la largeur de raie (fwhm) est la valeur absolue du nombre négatif donné.

La contribution des sites Fe^{III}_b devient majoritaire au sein des sites Fe^{III} après environ 3 h de broyage pour la TV_Boh et environ 5 h pour la TV_Chy. Les changements de couleur étant observés au bout d'environ 2 h de broyage pour la TV_Cyp et d'environ 4 h pour la TV_Boh, on ne peut directement les relier à la prépondérance des sites Fe^{III}_b. On peut davantage faire le parallèle avec la disparition des ions Fe^{II}. Cependant, alors que les sites Fe^{III}_b sont devenus majoritaires pour la TV_Boh après 4 h de broyage, ils sont encore minoritaires pour la TV_Cyp après 2 h de broyage (comparaison des premiers échantillons sans Fe^{II}). La couleur marron/beige pourrait donc provenir de chacune des deux familles. Il est important de noter que les spectres Mössbauer sont analysés en supposant l'existence de quatre types de sites Fe et que des largeurs de raie importantes sont utilisées. Des simulations avec davantage de doublets présentant des largeurs de raie plus faibles pourraient être entreprises, mais en l'absence d'indices supplémentaires, de nombreuses solutions peuvent être obtenues entre lesquelles il faudra trancher.

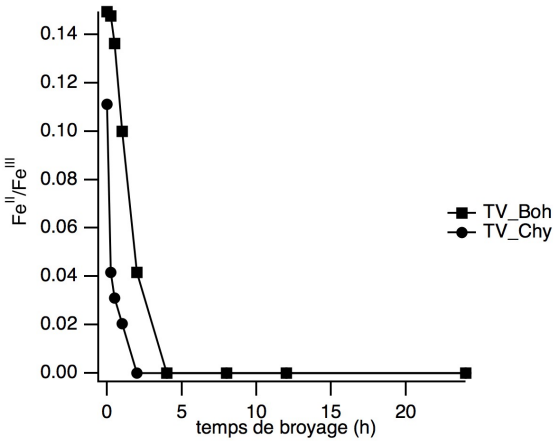


Figure 5.19 : comparaison de l'évolution du ratio de Fe^{II}/Fe^{III} en fonction du temps de broyage à sec entre TV_Boh et TV_Chy

La Figure 5.19 reproduit la variation du rapport Fe^{II}/Fe^{III} en fonction du temps de broyage. Ce rapport est plus important au temps zéro pour la TV_Boh que pour la TV_Ch. Ce rapport s'annule pour des temps de broyage de 4 h pour la TV_Boh et de seulement 2 h pour la TV_Chy. Cette dernière observation est certainement liée à la première.

Pour chaque série, un échantillon est broyé 12 h en milieu humide. Dans les deux cas, les spectres se superposent quasiment parfaitement avec le spectre de la terre brute. Cela indique que les compositions sont identiques. Les résultats des simulations sont présentés dans la dernière ligne du Tableau 5.3. Ceci confirme l'absence d'effet du broyage en milieu humide.

2.2.3.Évolution des silanols de bords

Comme le broyage semble modifier la longueur des feuillets, une étude sur l'évolution de la densité des silanols de bords est nécessaire. Dans cette partie, nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) sur les TV_Boh et TV_Chy. Puis, dans une seconde partie, la RMN du ^{29}Si à 500 MHz est réalisée afin de suivre l'environnement du silicium présent dans la couche tétraédrique au cours du broyage, la RMN du ^{1}H est également effectuée afin de quantifier les hydroxyles en surface des feuillets.

2.2.3.1. Suivi de l'évolution des silanols par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la composition des échantillons au cours du broyage. Les résultats des analyses sont présentés sur la Figure 5.20.

Lors de l'analyse ATG, trois pertes de masses sont observées lors de la rampe de température :

- La première entre 26 et 200-220 °C est l'eau moléculaire physisorbée liée par liaison hydrogène aux groupes de surface.
- De 200-220 °C à 320-700 °C, la perte en masse correspond à la condensation des groupes hydroxyles adjacents qui conduit à la perte d'une molécule d'eau.
- Au-delà de là, la perte en masse correspond à la déshydroxylation des silanols isolés. L'élévation de la température permet leur migration par diffusion sur la surface.

Le nombre d'hydroxyle total doit être calculé de 200 à 1000 °C[31].

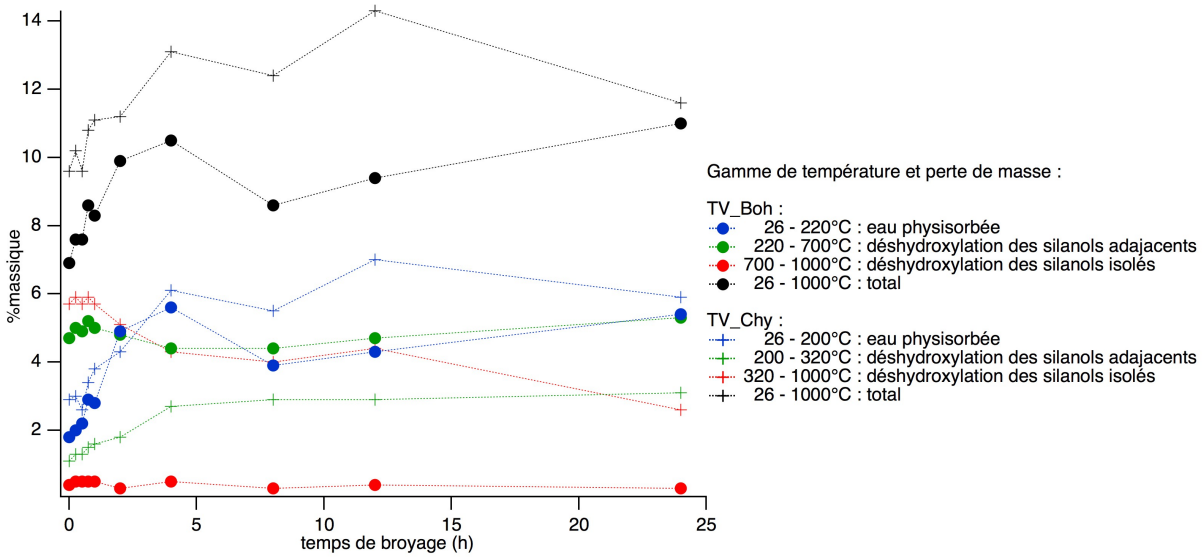


Figure 5.20 : comparaison de l'évolution des pertes de masse suivi par ATG après différents temps de broyage à sec entre TV_Boh et TV_Chy

Sur le graphique (Figure 5.20) représentant les différentes pertes en masse pour chaque tranche de température où une perte en masse est observée, en fonction du temps de broyage pour la TV_Boh et la TV_Chy, l'évolution est globalement similaire pour les deux terres. Le premier constat est une augmentation des pertes en masse totale lorsque le temps de broyage augmente. Les différentes composantes de cette perte en masse indiquent une augmentation de la teneur en eau des terres vertes au cours du broyage alors que les mesures ATG sont réalisées après une conservation des échantillons pendant au moins 48 h dans une enceinte sans humidité. Cette augmentation est d'autant plus importante pour TV_Boh que TV_Chy qui se stabilise autour de 6%$_{massique}$. La déshydroxylation des silanols adjacents (entre 200 et 700 °C) a tendance à diminuer au cours du broyage pour TV_Boh et augmenter pour TV_Chy. Celles des silanols isolés quant à elle ne varie que très peu pour TV_Boh et augmente pour TV_Chy.

2.2.3.2. Suivi de l'évolution des silanols par spectroscopie RMN ^{29}Si

La RMN du ^{29}Si à 500 MHz à l'angle magique (MAS) est réalisée sur de la montmorillonite synthétique afin de s'affranchir des effets des atomes paramagnétiques tels que le fer contenu dans les terres

vertes et qui induisent une forte relaxation du signal RMN. Cette technique permet de suivre la nature et la répartition des sites silanols en surface par déconvolution des spectres obtenus.

Dans la couche tétraédrique, les sites Silanols peuvent avoir différents environnements qui sont différenciés par la terminologie Q^n avec n qui correspond au nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome de silicium central.

Différents types de groupements de surface existent et sont distinguables, seuls ceux attribués à notre structure sont décrits :

- Les pont siloxanes Si-O-Si (Q^4 ou Q^4(1Al)), le silicium est lié grâce à des ponts oxygènes à quatre autres silicium ou trois autres silicium et un aluminium coordonné à quatre. Leur déplacement chimique en RMN ^{29}Si est aux environs de -110 ppm. Ce sont des structures condensées.

- Les silanols (Q^3), l'atome de silicium est lié à trois autres tétraèdres SiO_4 par des oxygènes pontants et à deux sites distincts de la couche octaédrique grâce à des oxygènes apicaux tricoordonnés. Leur déplacement[32,33] chimique en RMN ^{29}Si est aux environs de [-94,1 ;-93,3] ppm.

- Les silanols (Q^3 (1Al))[32,34], le silicium est lié par des ponts oxygènes à deux autres silicium et un aluminium tétraédrique et à la structure hexagonale par un oxygène apical. Cette fraction est généralement un épaulement des silanols Q^3. Leur déplacement chimique se situe vers -86 ppm).

Les spectres RMN ^{29}Si de la montmorillonite brut et après deux broyages à sec de 4 et 12 h sont déconvolués avec trois contributions correspondant aux silanols Q^3, Q^3(1Al) et Q^4 (Figure 5.21).

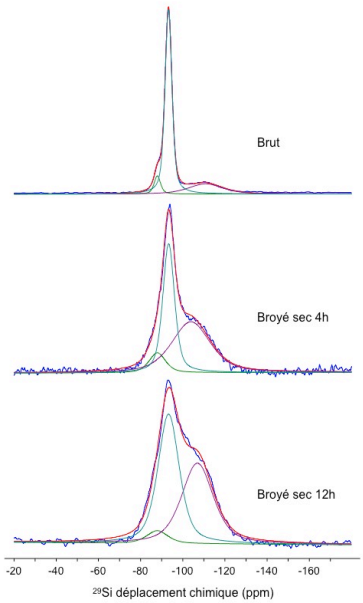


Figure 5.21 : déconvolution des spectres RMN ^{29}Si de la montmorillonite brute, broyée 4 h et 12 h à sec

Les spectres RMN ^{29}Si rendent compte de l'évolution de l'environnement du silicium tétraédrique au cours du broyage (Figure 5.21).

Plus le temps de broyage est long, plus les raies sont larges. De plus, la position du Q^4 change de -110 à -106 ppm.

L'espèce Q^3(1Al) semble faiblement affectée par le broyage, sa proportion est de 6,72 % avant le broyage et décroit à 8,72 % puis 4,82 % au bout de 4 et 12 h de broyage. L'espèce Q^3 est initialement l'espèce majoritaire (73,20 %), diminue à 4 h de broyage (40 %) puis augmente légèrement au bout de 12 h de broyage (50 %). L'espèce Q^4 augmente de 20 % à environ 50 % dès 4 h de broyage et qui baisse très légèrement au bout de 12 h de broyage (46 %).

La largeur à mi-hauteur des raies correspondant au Q^3(1Al) et Q^3 augmente alors que celle de la contribution des Q^4 n'évolue pas. Cela signifie que les angles sont moins bien définis et rend compte de l'amorphisation qui est également bien observée par DRX sur les terres vertes au bout de 4 h de broyage.

Ainsi au cours du broyage, des ponts siloxanes ont tendance à se former ce qui confirme l'amorphisation de la structure tout comme la perte de définition des angles observées. Il serait intéressant de réaliser la RMN du ^{27}Al et ^{25}Mg afin de suivre l'évolution de la couche octaédrique au cours du broyage.

2.2.3.3. Etude de l'acidité de surface par spectroscopie RMN ^{1}H

L'étude de l'acidité des surfaces est menée par Wang Liu et Benoît Louis du laboratoire ICPEES de l'Université de Strasbourg par une méthode de dosage isotopique H/D développée dans leur laboratoire pour divers acides solides dont les zéolithes[35]. La méthode est expliquée dans le chapitre 2 et appliquée sur des terres vertes brutes et broyées ainsi que sur la montmorillonite.

Les résultats de la titration des acides de Brønsted de TV_Boh, TV_Chy et de la montmorillonite en fonction du temps de broyage à sec sont montrés sur la Figure 5.22. Les hydrogènes titrés sont principalement ceux des groupements hydroxyles des silanols de bord, et également ceux de la couche octaédrique liés aux oxydes métalliques aux bords.

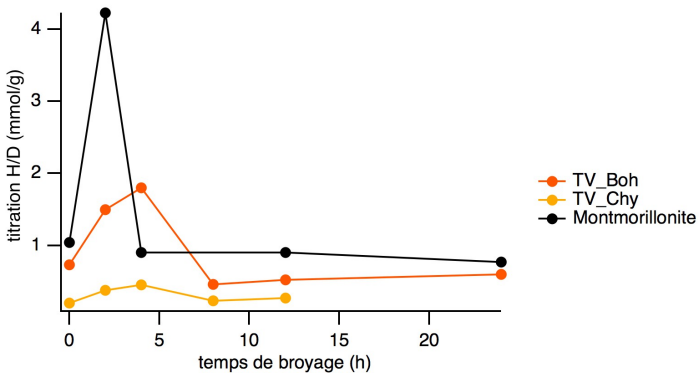


Figure 5.22 : comparaison de l'évolution de l'acidité des phyllosilicates en fonction du temps de broyage à sec entre TV_Boh, TV_Chy et la montmorillonite

Le nombre d'acides de Brønsted suit la même tendance pour les trois échantillons au cours du broyage. Le nombre des sites acides augmente jusqu'à 4 h de broyage. Ceci traduit une augmentation des sites de bord lors du broyage jusqu'à 4 h ainsi les phyllosilicates sont de plus en plus sectionnés, leur surface est plus grande. Puis après ce maximum, l'acidité diminue, cela correspond sûrement à une déshydroxylation[36].

TV_Chy est également titrée après avoir été broyée pendant 12 h avec 1 mL d'eau, sa quantité de sites acides (0,90 mmol/g) est supérieure à celle de l'échantillon brut (0,20 mmol/g). Ceci traduit une hydratation de la terre verte suite à ce broyage.

2.3. Adsorption / Désorption d'azote

Comme le broyage modifie la morphologie des terres, étudier son impact sur la surface spécifique semble essentiel afin de comprendre l'influence de ce dernier sur la dispersion des particules de pigment dans la peinture et les interactions de ce dernier avec le liant.

2.3.1. Porosité des terres vertes

Des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K, sont réalisées auxquels la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est appliquée (chapitre 2) dans la zone où elle est valable.

La Figure 5.23 représente l'isotherme d'adsorption / désorption de l'azote sur la TV_Boh à l'état brut.

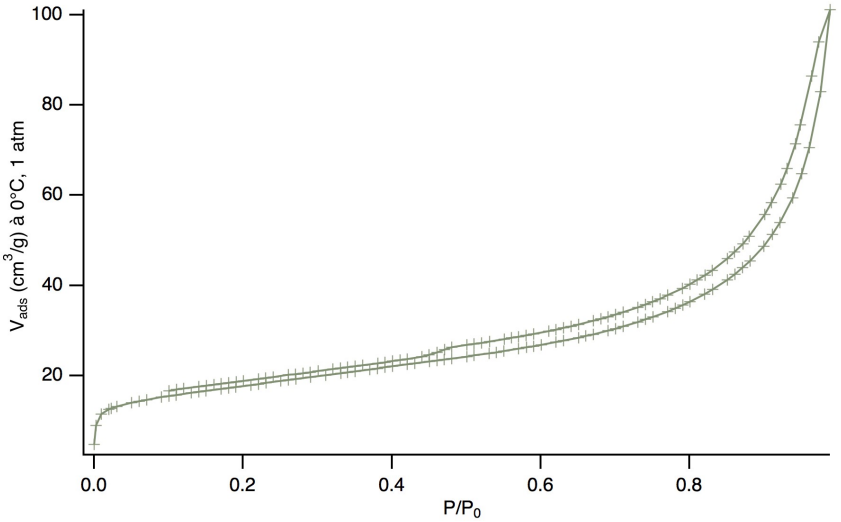


Figure 5.23 : isotherme d'adsorption / désorption de l'azote sur la TV_Boh, brute, à 77 K

En s'appuyant sur les modèles d'isothermes[37] admis par l'IUPAC (chapitre 2), l'isotherme de la TV_Boh est de type IV avec une hystérèse de type H4, qui correspond à un matériau mésoporeux. L'hystérèse est directement liée à la structure des pores soit leurs interconnections et soit leur forme. Dans le cas présent, aucun palier n'est observé en fin d'adsorption, hystérèse de type H4, elle est caractéristique d'agrégats ou de particules en forme de feuillets. Cela est parfaitement en accord avec les caractéristiques physico-chimiques de TV_Boh.

Les isothermes des terres vertes broyées à sec et humides sont comparables à celui de la terre brute.

2.3.2. Aire de la surface spécifique : méthode BET

La Figure 5.24 représente l'évolution de l'aire de la surface spécifique déterminée à partir de la théorie BET (décrite dans le chapitre 2) pour la série de TV_Boh broyées à sec et humide. Pour chaque échantillon, cette aire est en accord parfait avec l'aire estimée à la fin du recouvrement par une couche monomoléculaire.

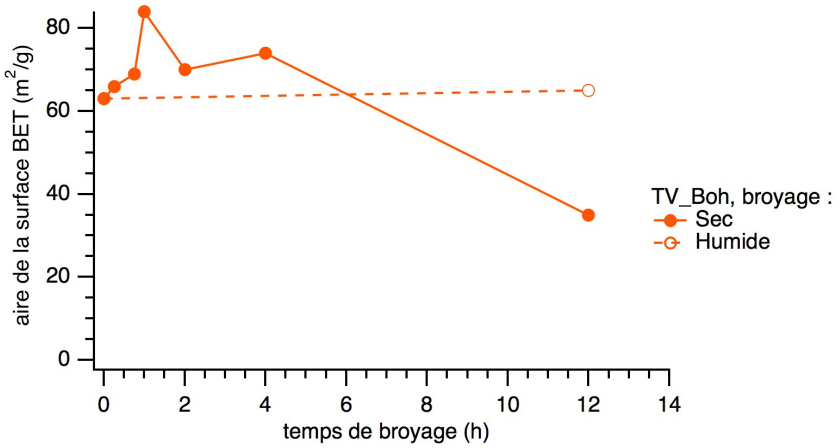


Figure 5.24 : évolution de l'aire de la surface BET en fonction du temps de broyage sec et humide pour la TV_Boh

Dans un premier temps, lors du broyage à sec, l'aire de la surface spécifique (Figure 5.24) augmente pour les temps de broyage courts (< 1 h). Cela est en accord avec l'augmentation des sites de bord observée précédemment. A partir de 2 h de broyage à sec, cette aire diminue.

Au contraire pour le broyage humide, l'aire de la surface ne semble pas varier après 12 h de broyage. Cela confirme l'absence d'effet du broyage humide.

La TV_Chy présente globalement le même comportement lors de l'adsorption/désorption d'azote à 77 k, la théorie BET est également appliquée. Les aires de la surface spécifique augmentent au temps de broyage courts (< 2 h) puis une chute de cette aire est observée pour les temps les plus longs. De même l'aire de sa surface spécifique varie peu lors du broyage humide.

2.4. Bilan

Les broyages à sec et humide agissent de manière totalement différente sur les terres vertes : le broyage à sec entraîne une amorphisation des minéraux sauf du quartz. Le broyage à sec peut également mettre en avant la présence de calcite dans la TV_Chy, puisqu'elle n'a pas la même dureté, elle résiste mieux au broyage que la céladonite et glauconite.

A l'inverse, le broyage humide conserve parfaitement la structure de tous les minéraux. Cela justifie le fait que les pigments sont broyés avec de l'eau comme Cennino Cennini le précise dans son traité[1].

Néanmoins, le broyage à sec entraîne un changement de morphologie intéressant. Avant de devenir amorphe, la terre est d'abord fracturée en feuillets de plus en plus courts, pour les temps de broyage (< 2 h). Cela entraîne une augmentation du nombre de silanols de bord et de l'aire de la surface spécifique. La dispersion des particules est sûrement favorisée après ces temps de broyage.

Puis au delà de ce temps critique, vers 2h de broyage à sec, la terre verte devient amorphe : les silanols de bord se condensent et forment des ponts siloxanes. De plus le Fe^{II} s'oxydent entraînant une disparition de la couleur verte.

Ainsi, un broyage humide convient parfaitement pour désagglomérer les agrégats avant de disperser la terre avec la préparation *a tempera*. Un broyage à sec s'il est effectué ou si au cours du broyage humide, toute l'eau s'évapore, ne doit pas être trop puissant ou trop long (> 2 h) pour les conditions énoncées au début du chapitre. Sinon une amorphisation du pigment se produit. Il peut être intéressant de réaliser de courts broyages à sec pour activer les surfaces des céladonites / glauconites et faciliter leur dispersion.

3. Influence sur la dispersion du pigment

Les pigments broyés sont dispersés dans de l'eau puis de la préparation *a tempera* pour des fractions massiques supérieures à 20%m. Pour les dispersions aqueuses, la terre verte broyée à tendance à sédimenter très rapidement, ce qui a complexifié la mise en œuvre des mesures de rhéologie et de relaxométrie.

3.1. Influence du broyage sur les propriétés rhéologiques

3.1.1. Dispersion dans l'eau des pigments broyés

Au repos, les dispersions de TV_Chy broyées s'écoulent, ce qui n'est pas le cas sans broyage. Le broyage a donc une influence sur les propriétés rhéologiques des dispersions de terre verte et d'eau, que nous cherchons à caractériser.

Une mesure en écoulement est réalisée afin de mesurer la viscosité pour des formulations à 13,1 %vol (Figure 5.25).

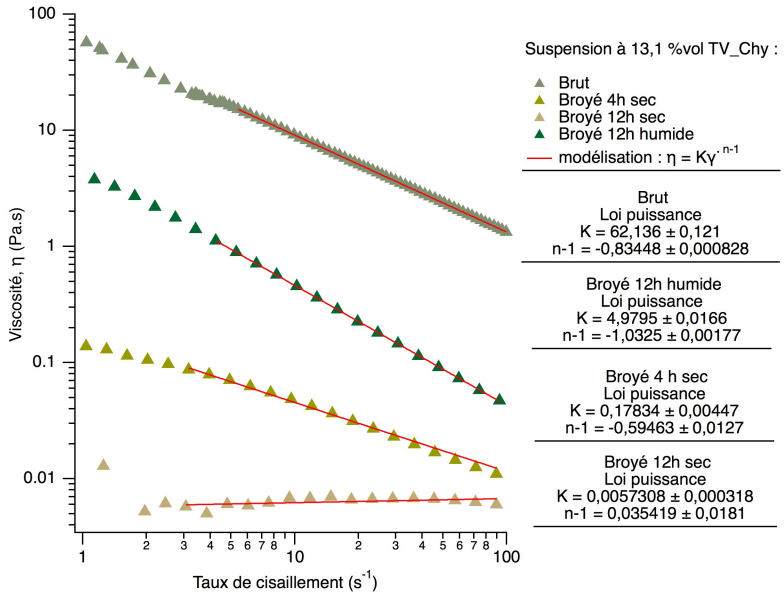


Figure 5.25 : évolution de la viscosité en fonction du temps de broyage sec et humide de TV_Chy

La première observation de la Figure 5.25 est une chute de la viscosité avec la durée du broyage. La modélisation des résultats permet de mesurer l'indice de consistance *K* et l'indice d'écoulement *n*, leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 : coefficient de la loi puissance pour tous les échantillons de TV_Chy broyés, *K* : indice de consistance, *n*, indice d'écoulement

Échantillons		K	n
	Brut	62	0.17
sec	Broyé 4h	0.2	0.41
	Broyé 12h	0	1.03
humide	Broyé 12h	5	0

L'indice de consistance chute quelque soit le type de broyage, lors du broyage à sec, après 12 h, $K = 0$. L'indice d'écoulement, au contraire, augmente jusqu'à 1, ainsi la dispersion aqueuse de TV_Chy broyée à sec pendant 12 h est un matériau newtonien ($n = 1$). La dispersion aqueuse de TV_Chy broyée humide pendant 12 h, est rhéofluidifiante, l'indice d'écoulement est proche de zéro.
Un broyage à sec entraîne donc une modification du comportement rhéologique, d'un fluide rhéofluidifiant à newtonien ; au contraire le broyage humide entraîne une augmentation du caractère rhéofluidifiant. Il faudrait cependant confirmer cette influence par un temps intermédiaire de broyage humide.

On peut interpréter ces résultats par rapport aux modifications d'organisation et de structure des terres vertes après broyage (voir partie précédente) : dans le cas d'un broyage à sec, la terre verte devenue amorphe ne s'organise plus ce qui explique le passage à un comportement newtonien.

3.1.2.Cas réel de la peinture *a tempera*

Afin de se placer dans le cas réel de la préparation de la peinture par le peintre, nous nous sommes limités pour cette étude à des temps de broyage courts, permettant de conserver la tonalité verte du pigment.

Les propriétés viscoélastiques de la peinture *a tempera* sont mesurées (Figure 5.27) pour une formulation avec 7,8 %vol de TV_Chy pour 15 min et 1 h de broyage à sec.
Un broyage de 15 ou 60 min entraîne une diminution du module élastique des formulations *a tempera* (Figure 5.26), cependant moins fortement que pour les dispersions aqueuses.

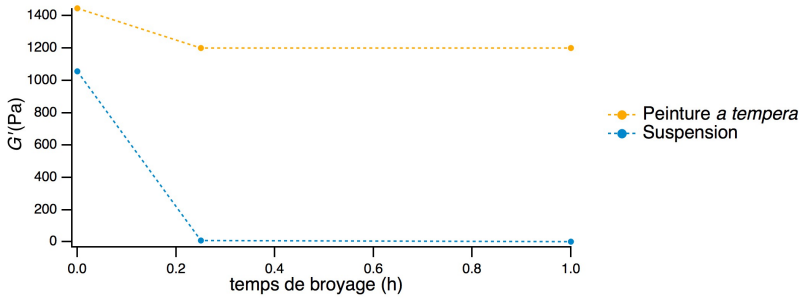


Figure 5.26 : évolution du module élastique *G'* en fonction du temps de broyage pour les suspensions et peinture *a tempera* avec 8 %vol de TV_Chy

Les modules *G'* et *G''* sont mesurés lors d'un balayage en contrainte (Figure 5.27). Il semble que la contrainte seuil τ_s n'évolue pas avec le broyage, elle est pour toutes les formulations à 100 Pa.

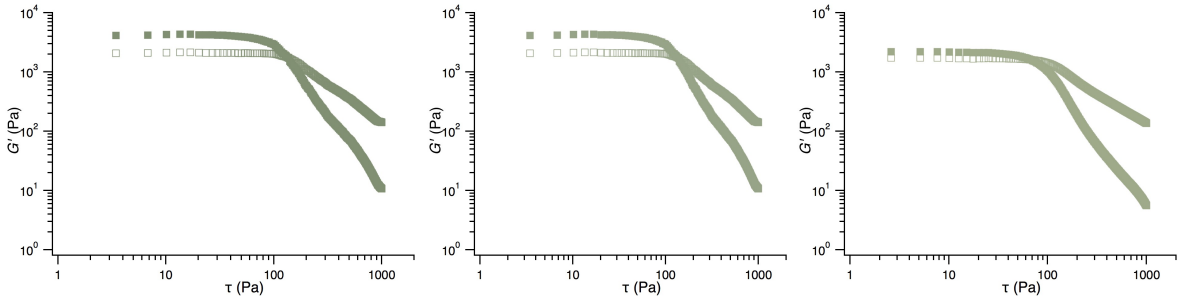


Figure 5.27 : balayage en contrainte à 1Hz, mesure des modules élastiques (*G*', carré plein) et visqueux (*G*'', carré vide) pour des formulations à 7,8 %vol de TV_Chy : (a) sans broyage (b) après 15 minutes de broyage, et (c) 1h de broyage

L'écart entre *G'* et *G''* diminue lorsque le temps de broyage à sec augmente (Figure 5.27), ainsi les propriétés élastiques des peintures *a tempera* sont de moins en moins importantes au fur et à mesure que la terre verte est broyée. Cela est sûrement lié au changement de morphologie et à la réduction de la longueur des phyllosilicates avec le broyage à sec.

Le broyage du pigment entraîne une modification significative des propriétés rhéologiques des formulations. En fonction de la consistance désirée par le peintre, de sa volonté de laisser des traces de pinceau ou au contraire d'obtenir une peinture très lisse, il pourra ajuster ce temps de broyage.

3.2. Influence sur la dynamique des protons : relaxométrie RMN ^{1}H

3.2.1. Dispersions aqueuses des pigments broyés

Comme pour les sections précédentes, seuls les résultats sur TV_Chy seront présentés, TV_Boh donnant des résultats similaires. Les dispersions avec une fraction volumique faible sédimentant, seules des formulations avec des dispersions riches en terre sont étudiés, typiquement 13,1 %vol de TV_Chy. Quelle que soit la fréquence, pour tous les échantillons, la variation temporelle de l'aimantation longitudinale est modélisée par une simple exponentielle, c'est-à-dire qu'un seul T_1 est mesuré pour chaque fréquence.

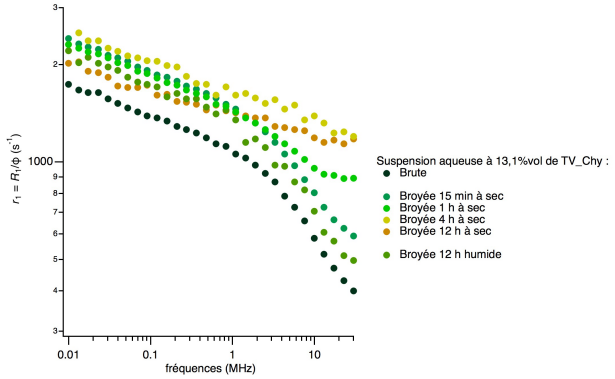


Figure 5.28 : profil de dispersion de R_1 en fonction des conditions de broyage : sec ou humide à différents temps de broyage pour des dispersions aqueuses de TV_Chy à 13,1 %vol

La Figure 5.28 présente les profils de relaxation pour des TV_Chy broyées dans différentes conditions de broyage (durée, humidité). On constate que tous les profils présentent à bas champ une décroissance avec une pente similaire indiquant que les processus dynamiques à temps long sont conservés (diffusion à la surface/échange avec une eau de volume). Toutefois, la relaxivité augmente ce qui témoigne de l'augmentation de la surface accessible à l'eau. La différence importante sur les profils se trouve aux valeurs plus élevées de fréquence. On magnifier cette évolution, les profils de dispersions des terres vertes broyées sont divisés par celui de la terre verte brute à la même fraction volumique (Figure 5.29).

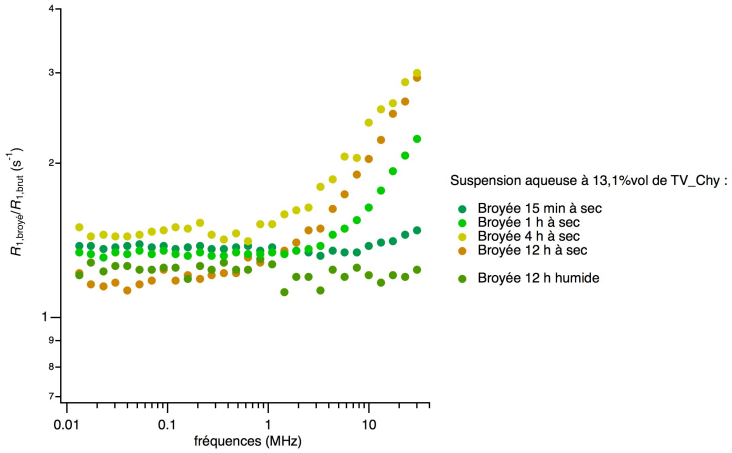


Figure 5.29 : profil de dispersion de R_1 en fonction des conditions de broyage : sec ou humide à différents temps de broyage pour des dispersions aqueuses de TV_Chy à 13,1 %vol

De 10 kHz à 1 MHz, le plateau démontre que la dynamique de l'eau à la surface de la céladonite ne semble pas influencée par le broyage. À l'inverse, aux plus hautes fréquences (de 1 à 30 MHz) elle semble complètement affectée par le broyage, cette partie du profil correspond à la contribution des fer de bord, ainsi de manière logique, le broyage humide ne présente quasiment aucune modification alors qu'au fur et à mesure du temps de broyage à sec, elle augmente de plus en plus, cela prouve l'augmentation du nombre de sites de bords accessible. L'application du modèle développé dans le chapitre 4 permettrait sûrement d'évaluer la quantité de fer accessible sur les bords. Des mesures à plus hautes fréquences seraient également pertinentes afin de confirmer l'influence de ce fer paramagnétique.

3.2.2.Cas réel de la peinture *a tempera*

Pour être dans le cas réel du peintre, une formulation de peinture *a tempera* est réalisée avec 13,1 %vol de TV_Chy broyée 15 min à sec. Son profil de dispersion de R_1 en fonction de la fréquence est comparé à celui de la suspension aqueuse réalisée dans les même condition, soit avec 13,1 %vol de TV_Chy broyée 15 min à sec (Figure 5.30).

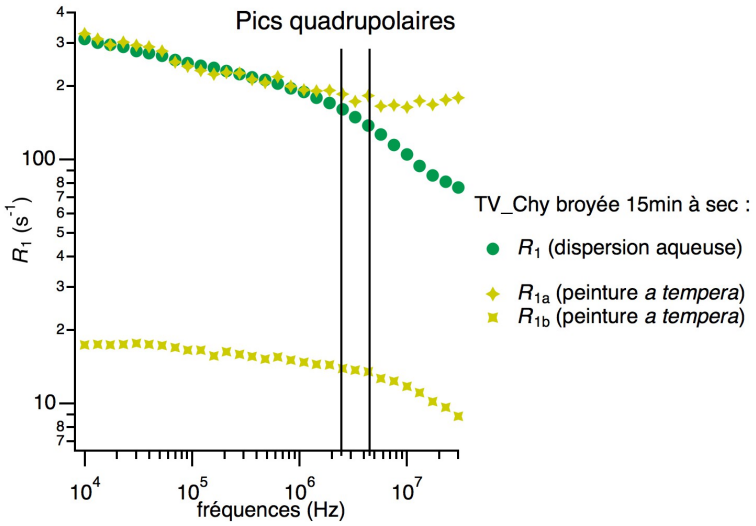


Figure 5.30 : comparaison des profils de dispersion de R_1 d'une dispersion aqueuse et de la peinture *a tempera* à 30 %m de TV_Chy

Comme pour les peintures *a tempera* avec le pigment brut (chapitre 4), celle avec le pigment broyée 15 min, ne peut pas être décrite pas une décroissance mono-exponentielle. La relaxation longitudinale T_1 fait apparaitre deux populations distinctes de protons présentes au sein de la peinture. De manière surprenante, la vitesse de relaxation R_{1a} est similaire à celle de la population de ^{1}H dans la dispersion de la TV_Chy broyée dans les mêmes conditions pour les plus basses fréquences (< 1 MHz). L'application du modèle de diffusion[38–40] de l'eau à la surface des phyllosilicates contenant des espèces paramagnétiques, développé dans le chapitre 4 à cette population R_{1a} permettrait de confirmer le confinement de l'eau à la surface des minéraux de terres vertes. Des pics quadrupolaires semblent également visibles, des mesures avec davantage de points dans cette gamme de fréquences sont à réaliser pour confirmer leur présence. En effet, leur présence signifie que les protéines du jaune d'œuf s'adsorbent toujours sur la terre verte broyée.

La vitesse de relaxation R_{1b} est comme pour la peinture *a tempera* avec de la terre verte brute, bien plus faible ($R_{1b} \sim R_{1a} / 10$) et à une allure similaire à cette dernière. Elle n'est donc pas sensible aux particules de pigments et évoluent au sein de la matrice composée de jaune d'œuf.

Comme les populations de protons *a* et *b* évoluent toujours de manière très différente au sein de la peinture *a* tempera et que l'artiste peut broyer plus ou moins longtemps la terre verte et dans des conditions différentes (sec ou humide), il est intéressant de regarder l'influence de ces conditions de broyage des terres vertes sur la peinture. Les dispersions des vitesses de relaxation des peintures *a tempera* avec la TV_Chy broyée à sec à différents temps ainsi qu'en condition humide sont représentées sur Figure 5.31.

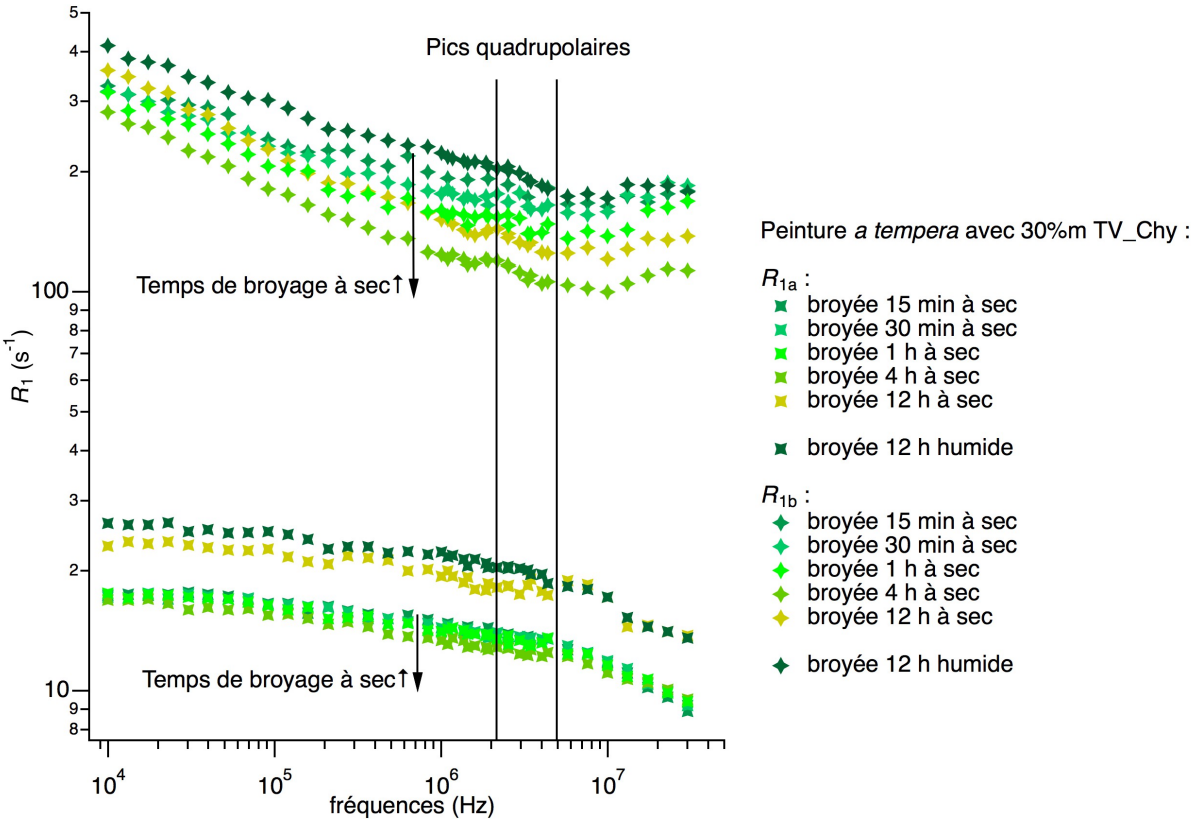


Figure 5.31 : profil de dispersion de R_1 en fonction du temps de broyage pour des peintures *a tempera* avec 13,1 %vol de TV_Chy

La Figure 5.31 met en évidence une dépendance des vitesses de relaxations en fonction du temps de broyage à sec pour R_{1a}, comme pour les suspensions de TV_Chy, globalement plus le temps de broyage est long, plus R_{1a} est faible. Aux plus hautes fréquences, une augmentation de la présence de sites paramagnétiques et de la surface à explorer.

Les profils sont décalés en intensité mais présentent la même allure.
La présence des pics quadrupolaires (Figure 5.31) qui sont liés aux protéines indique que les protéines s'adsorbent toujours à la surface des feuillets de phyllosilicates même après le broyage.

L'application du modèle développé dans le chapitre 4 à la population R_{1a} permettrait de confirmer le confinement de l'eau à la surface des minéraux de terres vertes et l'augmentation des sites de bord lors du broyage à sec.

Les R_{1b} des peintures *a tempera* aux différents temps de broyage varient beaucoup plus faiblement que R_{1a}. Seules les R_{1b} des terres broyées 12 h à sec et humide ont une vitesse de relaxation plus rapide. Cela est d'ailleurs étrange car cette population de protons ne semblait pas jusqu'à présent influencée par les phyllosilicates et en considérant ces deux broyages, ils produisent des minéraux avec une morphologie et structure totalement différente. Des analyses de l'organisation du système seraient intéressantes afin de mieux comprendre la dynamique observée.

Excepté le broyage de 12 h, il semble que plus le temps de broyage à sec augmente, plus le R_{1b} diminue, néanmoins l'effet n'est pas toujours très visible. La vitesse assez faible de R_{1b} montre que

cette population de protons est toujours peu influencée par la présence des sites paramagnétiques présents dans les feuillets. Elle est sûrement davantage influencée par la géométrie des particules.

3.3. Bilan

Comme le broyage des phyllosilicates affecte la morphologie des minéraux, il a une grande influence sur les propriétés macroscopiques des suspensions aussi bien aqueuses que des peintures *a tempera*.

D'un point de vue macroscopique, le broyage à sec mène, pour les suspensions aqueuses après 12 h de broyage, à une dispersion aux propriétés newtoniennes alors que 12 h de broyage humide mène à une augmentation du caractère rhéofluidifiant.
Les propriétés de la peinture *a tempera* avec la terre verte broyée à sec semblent également modifiées, l'élasticité de la peinture semble diminuée au fur et à mesure du broyage et tendre vers un fluide visqueux.
Ainsi, le broyage du pigment entraîne une modification significative des propriétés rhéologiques des formulations. Selon la manière dont l'artiste souhaite peindre : soit en laissant des traces avec le pinceau, soit au contraire, en cherchant la réalisation d'une peinture très lisse, le peintre pourra ajuster ce temps de broyage pour obtenir des peintures aux consistances très différentes.

Le temps de broyage influence donc également la dynamique à l'échelle mésoscopique, même si globalement celle-ci évolue de manière similaire surtout aux plus basses fréquences (<10 kHz) : le modèle d'échange biphasique rapide semble toujours applicable pour les suspensions aqueuses et la population a pour les peintures *a tempera*. Aux plus hautes fréquences, l'effet du broyage à sec est nettement visible avec une modification de l'accessibilité de l'eau sur le site paramagnétique, ce qui confirme que la fracture est perpendiculaire aux feuillets puisque plus de Fe^{III} est accessible.
Dans la peinture *a tempera*, la population b ne semble toujours pas affectée par les ions paramagnétiques des phyllosilicates mais davantage par rapport à leur géométrie. Des analyses de structures au sein de ces suspensions permettraient de confirmer ces observations.

4. Conclusion

Le broyage des échantillons est un processus important dans la préparation de la peinture et semble influencer considérablement les propriétés de cette dernière.

Cette étude de deux types de broyage, à sec ou humide, montre l'importance de contrôler les paramètres de ce dernier afin de ne pas altérer les propriétés du pigment. Cette étude est réalisée dans des conditions extrêmes avec une puissance de broyage bien plus forte que la force humaine et pour des durées sûrement bien plus importantes que ce que décrit la littérature du Moyen-Âge. Néanmoins, cela a mis en évidence les grandes tendances de l'évolution structurale de la terre verte et les précautions à prendre si la couleur de la terre verte veut être conservée tout en diminuant la granulométrie des particules.

Lorsque le broyage est réalisé à sec, sa morphologie et sa structure sont fortement affectées. Dans un premier temps, les feuillets sont cassés augmentant les sites de bord et la surface spécifique. Puis à partir de 2 - 4 h de broyage, une amorphisation de la structure est observée.

Au contraire, lorsque le broyage est réalisé en milieu humide, La morphologie et la structure cristalline des feuillets, sont conservées.

Ces conditions différentes de broyage donnent de nombreuses possibilités au peintre, il peut en effet en broyant longtemps à sec obtenir une peinture avec davantage de propriétés visqueuses. Des mesures rhéologiques restent à réaliser sur l'effet d'utiliser un pigment broyé en milieu humide pour la peinture *a tempera.*

La dynamique des protons est également impactée par le broyage, plus le temps de broyage à sec est long, plus l'effet des ions paramagnétiques de bords est important aux hautes fréquences. Néanmoins l'échange biphasique rapide est toujours observé. Les suspensions sont donc toujours homogènes. Pour la peinture *a tempera*, ces phénomènes sont observés pour la population de protons proche des feuillets (a). L'autre population (b) semble quant à elle affectée par la géométrie des minéraux. Des études de charges de surface des terres vertes et d'organisation au sein de la suspension aqueuse et de peinture *a tempera* permettraient de mieux comprendre les phénomènes observés jusqu'à présent.

Ainsi comme les peintres le considéraient déjà, le broyage a une influence considérable sur la peinture et ses propriétés. Il peut permettre avec un seul pigment comme la terre verte d'obtenir différentes nuances de couleurs mais également une palette de textures différentes pour peindre

5. Bibliographie

1. Cennini, C., Tambroni, G. & Merrifield, M. P. (Mary P. *A treatise on painting*. (London, Lumley, 1844).
2. Définition d'une molette. Available at: https://www.meubliz.com/definition/molette/. (Accessed: 29th July 2019)
3. Molette en verre pour broyer les pigments. Available at: https://www.creastore.com/pigments/1351-molette-verre-60mm.html. (Accessed: 29th July 2019)
4. Chamayou, A. & Fages, J. Broyage dans les industries agroalimentaires. 35
5. Blazy, P., Yvon, J. & Jdid, E.-A. Fragmentation - Aspects théoriques. *Ref : TIP452WEB - 'Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique'* (2006). Available at: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-tri-et-traitement-des-liquides-et-des-solides-42446210/fragmentation-j3050/. (Accessed: 27th July 2019)
6. François, D. *Endommagement et rupture de matériaux*. (EDP Sciences, 2012).
7. Chattopadhyay, P. P., Manna, I., Talapatra, S. & Pabi, S. K. A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill. *Materials Chemistry and Physics* **68**, 85–94 (2001).
8. Abdellaoui, M. & Gaffet, E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment. *Acta Metallurgica et Materialia* **43**, 1087–1098 (1995).
9. Epstein, B. Logarithmico-Normal Distribution in Breakage of Solids. *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2289–2291 (1948).
10. Epstein, B. Application of the Theory of Extreme Values in Fracture Problems. *Journal of the American Statistical Association* **43**, 403–412 (1948).
11. Reid, K. J. A solution to the batch grinding equation. *Chemical Engineering Science* **20**, 953–

963 (1965).

12. Klimpel, R. R. & Austin, L. G. The back-calculation of specific rates of breakage from continuous mill data. *Powder Technology* **38**, 77–91 (1984).

13. Kapur, P. C. & Agrawal, P. K. Approximate solutions to the discretized batch grinding equation. *Chemical Engineering Science* **25**, 1111–1113 (1970).

14. Kapur, P. C. Kinetics of batch grinding: Part B. An approximate solution to the grinding equation. 309 (1970).

15. Kapur, P. C. A similarity solution to an integro-differential equation describing batch grinding. *Chemical Engineering Science* **25**, 899–901 (1970).

16. Berthiaux, H. & Dodds, J. A new estimation technique for the determination of breakage and selection parameters in batch grinding. *Powder Technology* **94**, 173–179 (1997).

17. Berthiaux, H., Heitzmann, D. & Dodds, J. A. Validation of a model of a stirred bead mill by comparing results obtained in batch and continuous mode grinding. *International Journal of Mineral Processing* **44–45**, 653–661 (1996).

18. Garcia, F., Le Bolay, N., Trompette, J.-L. & Frances, C. On fragmentation and agglomeration phenomena in an ultrafine wet grinding process: the role of polyelectrolyte additives. *International Journal of Mineral Processing* **74**, S43–S54 (2004).

19. Kotake, N., Kuboki, M., Kiya, S. & Kanda, Y. Influence of dry and wet grinding conditions on fineness and shape of particle size distribution of product in a ball mill. *Advanced Powder Technology* **22**, 86–92 (2011).

20. Sánchez-Soto, P. J., Haro, M. del C. J. de, Pérez-Maqueda, L. A., Varona, I. & Pérez-Rodríguez, J. L. Effects of Dry Grinding on the Structural Changes of Kaolinite Powders. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 1649–1657 (2000).

21. Christidis, G. E., Makri, P. & Perdikatsis, V. Influence of grinding on the structure and colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers. *Clay Minerals* **39**, 163–175 (2004).

22. Sanchez-Soto, P. J., Justo, A. & Perez-Rodriguez, J. L. Grinding effect on kaolinite-pyrophyllite-illite natural mixtures and its influence on mullite formation. *Journal of Materials Science* **29**, 1276–1283 (1994).

23. Vdović, N., Jurina, I., Škapin, S. D. & Sondi, I. The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling — revisited. *Applied Clay Science* **48**, 575–580 (2010).

24. Rodriguez, J. & Soto, P. The influence of the dry grinding on the thermal behaviour of pyrophyllite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **37**, 1401–1413 (1991).

25. Xia, M. *et al.* Wet grinding of montmorillonite and its effect on the properties of mesoporous montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **356**, 1–9 (2010).

26. Volzone, C. & Sanchez, R. M. T. Thermal and mechanical effects on natural and activated smectite structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **81**, 211–216 (1993).

27. Fernández, M., Alba, M. D. & Torres Sánchez, R. M. Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **423**, 1–10 (2013).

28. Borges, R., Dutra, L. M., Barison, A. & Wypych, F. MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding. *Clay Minerals* **51**, 69–80 (2016).

29. Čičel, B. & Kranz, G. Mechanism of montmorillonite structure degradation by percussive grinding. *Clay Minerals* **16**, 151–162 (1981).

30. Hrachová, J., Komadel, P. & Fajnor, V. Š. The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite. *Materials Letters* **61**, 3361–3365 (2007).

31. Sophie de Monredon-Senani. Interaction Organosilanes / Silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. (Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2004).

32. Cadars, S. *et al.* New Insights into the Molecular Structures, Compositions, and Cation Distributions in Synthetic and Natural Montmorillonite Clays. *Chem. Mater.* **24**, 4376–4389 (2012).

33. Weiss, C. A., Altaner, S. P. & Kirkpatrick, R. J. High-resolution 29 Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates; correlations among chemical shift, structural distortions, and chemical variations. *American Mineralogist* **72**, 935–942 (1987).

34. Takahashi, T., Ohkubo, T., Suzuki, K. & Ikeda, Y. High resolution solid-state NMR studies on dissolution and alteration of Na-montmorillonite under highly alkaline conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **106**, 284–297 (2007).

35. Louis, B., Walspurger, S. & Sommer, J. Quantitative Determination of Brönsted Acid Sites on Zeolites: A New Approach Towards the Chemical Composition of Zeolites. *Catalysis Letters* **93**, 81–84 (2004).

36. Yeskis, D., Groos, A. F. K. van & Guggenheim, S. The dehydroxylation of kaolinite. *American Mineralogist* **70**, 159–164 (1985).

37. L'isotherme d'adsorption [Sciences et Technologies des Poudres]. Available at: https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_IsothermeAdsorption.html#footnotesN446. (Accessed: 20th June 2019)

38. Korb, J.-P., Freiman, G., Nicot, B. & Ligneul, P. Dynamical surface affinity of diphasic liquids as a probe of wettability of multimodal porous media. *Phys. Rev. E* **80**, 061601 (2009).

39. Levitz, P. E. & Korb, J.-P. Probing glass transition of clay colloids by NMR relaxometry: Interplay between fluid Brownian dynamics and particle jamming. *Europhys. Lett.* **70**, 684–689 (2005).

40. Barberon, F., Korb, J.-P., Petit, D., Morin, V. & Bermejo, E. Probing the Surface Area of a Cement-Based Material by Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 116103 (2003).

Conclusions & perspectives

La peinture *a tempera* à base de jaune et de terres vertes est un système physico-chimique spécialement complexe. En effet, la terre verte est un mélange de minéraux de composition et de taille de particules variée, et, le jaune, quant à lui, possède une organisation multi-structurelle composée majoritairement de protéines et de lipides. Pour mettre en lumière les différents aspects de ce système, il apparait nécessaire de regarder les éléments indépendamment. Il est également indispensable de coupler des approches structurales et dynamiques, aux échelles micro, méso et macroscopique. Dans cette perspective une caractérisation multi-technique est appliquée au pigment seul, au liant et in fine à la peinture *a tempera*.

Le pigment, la terre verte se reconnait par la présence majoritaire de céladonite, ou de glauconite selon l'origine des gisements. Ils contiennent souvent également du quartz, de la calcite et de la montmorillonite. Les ratios entre les minéraux évoluent à mesure de l'exploitation du gisement. L'identification de la céladonite et de la glauconite peut aider à tracer l'histoire d'une œuvre qui en contient, si le lien avec les gisements autrefois exploités est établi ; pour cela une recherche historique sur leur exploitation est à mener.
La caractérisation de plusieurs pigments commercialisés actuellement sous le nom de terre verte dévoile l'absence de céladonite et de glauconite au sein de trois d'entre eux (les terres vertes de Brentonico, Nicosie et Sennelier). Ils ne correspondent pas à la réalité historique ni géographique pour les deux premiers. Leur couleur est obtenu grâce à la présence d'un colorant organique.
Notre investigation a permis de développer un protocole d'identification de la céladonite et de la glauconite pour des analyses in-situ d'œuvres. Non décrit dans cette thèse, la céladonite est révélée dans le tableau *les Bacchanales* de Nicolas Poussin.
Ainsi, afin d'être au plus proche des peintures historiques, la reproduction des peintures *a tempera* s'est focalisée sur les terres vertes naturelles (Bohème et Chypre).

Malgré son omniprésence dans les produits agroalimentaires, le jaune d'œuf s'est révélé être un liant complexe tant du point de vue de sa composition que de sa structure. La littérature mentionne cette complexité mais étudie peu ses interactions avec des particules solides.
D'un point de vue pratique pour le peintre, son utilisation est appropriée puisqu'il conserve ses propriétés, durant au moins six jours, même séparé de l'œuf. Notre étude montre l'effet synergique qu'il génère lorsqu'il est mélangé avec un pigment, en augmentant d'un facteur dix les propriétés visqueuses de la peinture *a tempera*.
La relaxométrie RMN des ^{1}H met en avant un comportement semblable aux macromolécules observées dans la littérature. La dynamique de ses protons reste à être approfondie. En effet, une étude de relaxométrie RMN ^{1}H sur ses deux fractions principales, le plasma et les granules, est en cours. Son objectif est d'identifier les populations de protons à l'œuvre dans la peinture *a tempera* et de conclure sur leur dynamique propre.

Les artistes n'utilisent pas une recette unique ; il serait à présent intéressant de caractériser l'influence de la dilution sur les propriétés macroscopiques et mésoscopiques ainsi que l'effet de l'ajout d'acide acétique ou autres composés mentionnés dans les recettes de Cennino Cennini[1] et A.P. Laurie[2].

Pour comprendre les interactions de ces minéraux avec les protéines et les lipides du jaune d'œuf, une séparation des phases minérales serait nécessaire. La charge de surface pourrait être aussi mesurée. Ces caractérisations supplémentaires seraient de bons outils pour mieux comprendre l'influence de la géométrie et des charges de surface sur la stabilité colloïdale. Des isothermes d'adsorption des molécules du jaune d'œuf pourraient également être réalisés sur ces phases purifiées afin de comprendre les interactions des minéraux de la terre verte avec les protéines et les lipides du jaune d'œuf.

L'étude des suspensions aqueuses de la terre verte a montré l'importance de l'homogénéisation des mélanges. Si les particules ne sont pas bien désagrégées lors de leur mises en suspension, très vite, elles sédimentent. Cela explique parfaitement l'utilisation de la molette pour homogénéiser les mélanges. Comme mentionné ci-dessus des mesures de charge de surface pourraient être menées afin de mieux comprendre la stabilité colloïdale de la terre verte.
La relaxométrie RMN ^{1}H à champ variable est un outil puissant pour mettre en évidence l'homogénéité de la dispersion dans l'eau sur toute la gamme de concentrations étudiées. En effet, la dynamique de l'eau est caractérisée par un échange biphasique rapide. Plus précisément, l'eau *bulk* dans les grandes porosités s'échange de manière rapide avec la surface des minéraux sur laquelle elle diffuse et se fixe parfois dans le champ de ligand du fer. La modélisation de cet échange, nous permet de déterminer la surface accessible à l'eau. Ce point est essentiel puisque lors de la réalisation de la peinture nous sommes systématiquement en milieu dispersé. Cette modélisation montre également l'intérêt de décrire mathématiquement la physique observée pour mieux comprendre les interactions dans des mélanges plus complexes, comme nous l'avons fait.

Les recettes anciennes décrivent un broyage dont la durée peut aller jusqu'à un an. Nous avons opté pour un broyage planétaire à billes, pour accélérer le processus et assurer la reproductibilité des matériaux broyés. Les conditions choisies peuvent paraître extrêmes, néanmoins elles permettent de considérer l'impact que peut avoir un broyage long et intense sur un pigment lamellaire en l'absence d'eau et en sa présence.
Lors du broyage à sec, pour les pigments naturels, un important changement de couleur s'observe : la terre devient marron. La spectroscopie Mössbauer permet d'expliquer cette observation par l'oxydation des sites Fe^{II} en Fe^{III}. Le broyage à sec mène aussi à une diminution de la taille des particules par des fractures perpendiculaires au plan des feuillets. Cette fragmentation entraîne l'augmentation de leur surface accessible et la densité de groupement hydroxyles de bord capables d'interagir avec les protéines du jaune d'œuf.

La peinture *a tempera* est à l'échelle macroscopique un fluide viscoélastique présentant une contrainte seuil. Ses propriétés élastiques augmentent avec la concentration en pigment, tout comme sa contrainte seuil. Sous écoulement, elle est rhéofluidifiante ce qui est un avantage pour le peintre : elle s'étale sous la contrainte de son pinceau et se restructure au repos.
A l'échelle mésoscopique, la relaxométrie RMN ^{1}H montre la présence de deux populations de protons n'interagissant pas entre eux. La population *a* semble avoir une dynamique similaire aux plus basses

fréquences à celles des dispersions aqueuses, l'application du modèle d'échange biphasique rapide développé pour ces dernières est à réaliser pour confirmer la présence de cette eau de surface dans la peinture *a tempera*. Sur le profil en fréquences de R_{1a}, les interactions entre les protéines et la terre verte sont identifiables grâce au couplage quadrupolaire du ^{14}N (la spectroscopie infra-rouge confirme cela, en identifiant la présence des fonctions amines sur les terres vertes, après une mise en contact avec le jaune d'œuf). En effet, les pics quadrupolaires semblent visibles pour les échantillons aux plus faibles concentrations en pigment. Un affinement des mesures, dans cette gamme de fréquences, permettrait de confirmer cette observation. La population *b* de protons est plus difficilement identifiable pour l'instant, mais les mesures énoncées précédemment sur l'œuf permettront sûrement de l'attribuer soit aux lipides, soit à l'eau à leur surface.
L'étude aux échelles macro et mésoscopique des dispersions aqueuses et *a tempera* avec la terre verte broyée dans différentes conditions, a montré la grande influence de sa géométrie sur les propriétés rhéologiques et sur la dynamique des ^{1}H.
Des analyses de l'organisation des matériaux sont en cours avec des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) réalisées en mars 2019 sur la ligne SWING (synchrotron SOLEIL) ainsi que des images avec un microscope à transmission de rayons X (TXM) enregistrées sur la ligne ANATOMIX (synchrotron SOLEIL) en juillet 2019. L'interprétations de ces données permettra de confirmer l'organisation supposée par la dynamique des protons et la rhéologie.

Dans ce manuscrit, la peinture *a tempera* est caractérisée dans son état liquide avant son application. L'étape suivante est d'analyser son séchage. À cette fin, l'utilisation d'un relaxomètre unilatéral et mobile, la RMN MOUSE, est particulièrement pertinente car il permet de sonder jusqu'à quelques millimètres un volume d'échantillon avec une précision de l'ordre de la dizaine de micromètre. Cette étude permettrait d'identifier la manière dont l'eau s'évapore : est-ce une évaporation uniforme du support vers la surface ? ou de l'extérieur vers le cœur de la matière ? Ou son contraire ?
Enfin, il conviendrait d'étudier les propriétés mécaniques et la manière dont le film de peinture se durcit au cours du séchage et évolue suite à un vieillissement en regardant la dynamique des protons aux différentes phases de séchage. De même, d'autres pigments pourraient être comparés afin de quantifier les effets liés à la géométrie des particules du pigment et ceux du jaune d'œuf.

Enfin, il serait intéressant de comparer les propriétés de la peinture *a tempera* à celles avec d'autres liants, comme la colle de peau, ou la peinture à l'huile, afin de comprendre les motivations des artistes dans le choix d'une technique ou de l'autre.

Bibliographie

1. Cennini, C., Tambroni, G. & Merrifield, M. P. (Mary P. *A treatise on painting*. (London, Lumley, 1844).
2. Laurie, A. P. *The painter's methods & materials: traditional techniques and materials for practicing artists, oil, watercolor, tempera*. (Dover Publ, 1988).

Annexes

1. Mesure de la taille des particules de TV_Boh et TV_Chy 186
1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) 186
1.2. Microscopie à Force Atomique (AFM) 190
2. Valeurs colorimétriques des terres vertes 191

1. Mesure de la taille des particules de TV_Boh et TV_Chy

1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les microscopies MEB et MET (chapitre 5) permettent d'observer l'aspect des particules et d'estimer leur dimension. L'échantillonnage étant très limité pour effectuer une estimation robuste de la distribution en tailles des particules, il semble intéressant de s'appuyer sur une technique qui effectue des mesures sur une fraction plus large. Pour cela, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique classique qui mesure la taille de particules mises en suspension dans un solvant. Afin d'obtenir la moyenne la plus représentative possible, deux types d'appareils sont utilisés (Figure 1) : le NanoZS (Malvern Instrument) qui mesure au travers d'une cuve, de gauche à droite, et le Vasco$^{\gamma}$ (Cordouan Technologies) qui mesure de haut en bas une goutte de suspension. Les mesures de DLS donne accès dans certaines conditions au diamètre hydrodynamique des particules.

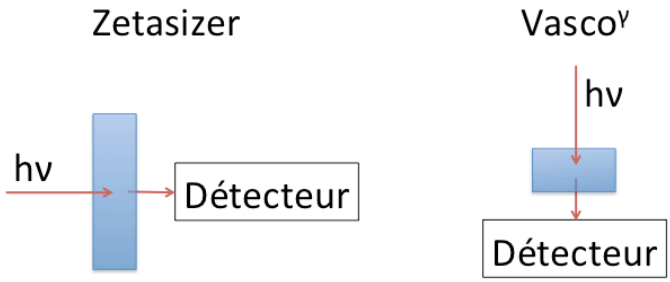


Figure 1 : Mesure des deux appareils DLS, à gauche le Zetasizer et à droite le Vasco$^{\gamma}$

Les mesures sont réalisées sur des solutions aqueuses avec 1‰$_m$ puis 0.1‰$_m$ et 0,01 ‰$_m$ de terre verte, soniquées aux ultra-sons avant d'être analysées. En effet, les solutions ont été diluées au cours des mesures car les particules sédimentaient rapidement et malgré les ultra-sons, elles semblent rester agrégées comme le montrent les résultats, obtenus sur une moyenne d'une dizaine de mesures (Tableau 1 pour la TV_Boh et Tableau 2 pour la TV_Chy).

Les mesures de DLS donnent accès au diamètre hydrodynamique des particules. Les particules n'étant pas des sphères mais plutôt des parallélépipèdes ; ces mesures donnent accès à un ordre de grandeur moyen de la taille des particules et cette dernière est sûrement surestimée.

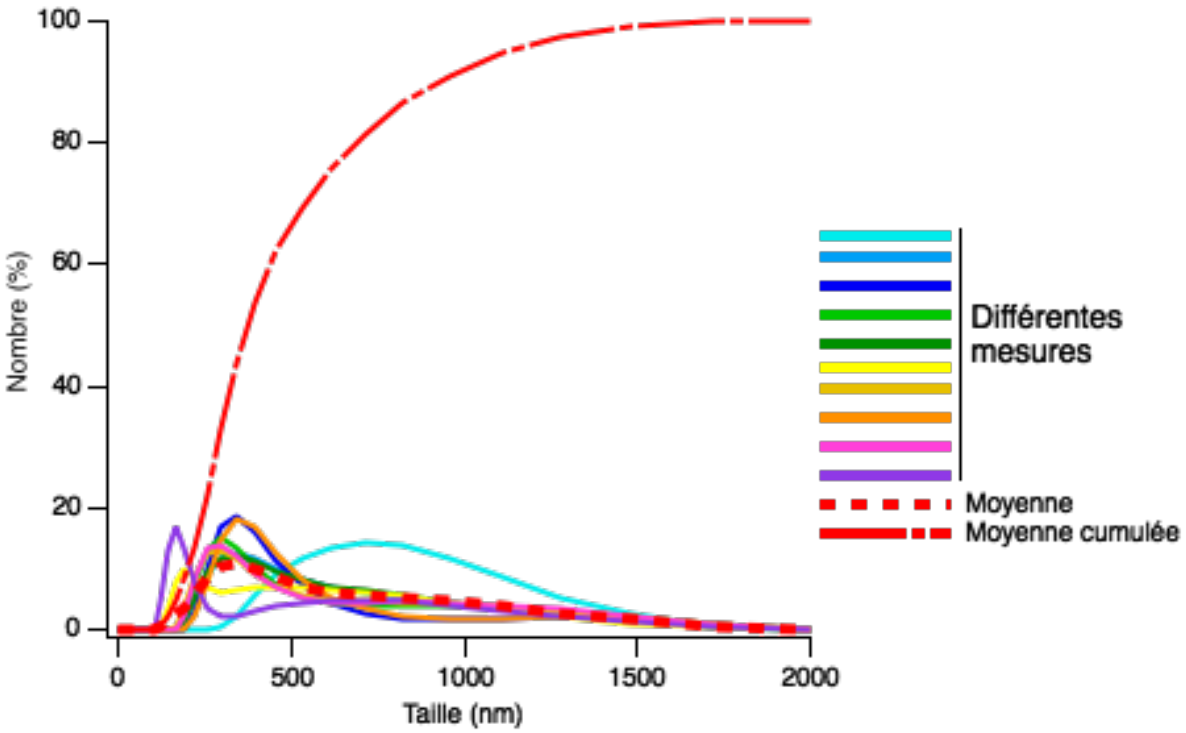


Figure 2 : Distribution en nombre des mesures DLS avec le Zetasizer de la TV_Boh à 1‰$_m$

Comme le montre la Figure 2, les mesures avec la solution de TV_Boh à 1‰$_m$ présentent une grande variabilité. La moyenne donne un D_N10 de 220 nm (Tableau 1), c'est-à-dire que 10% en nombre des particules ont un diamètre supérieur à 220 nm, un D_N50 de 396 nm et D_N90 de 955 nm. Ces grandeurs sont assez élevées et laissent penser que les particules restent agrégées lors de la mesure.

La mesure réalisée avec le Vasco^Y à la même concentration, donne une valeur unique, de 784 nm pour les différentes fractions, ce qui est étrange et n'est pas représentatif de la taille des particules. En effet, à la fin de ces mesures, une couche de terre verte est souvent observée au fond des cuves, ainsi les mesures sont faussées et surtout avec le Vasco^Y avec lequel la mesure est réalisée parallèlement à la sédimentation, ainsi au fur et à mesure le laser ne traverse plus la suspension mais le dépôt de particules au fond de la cuve.
Les mesures réalisées avec 0.1‰$_m$ de terre ne semblent pas donner des résultats plus probants. La concentration à 0.01‰$_m$ présente une polydispersité moins élevée.

Tableau 1 : Tailles de particules pour la terre verte de Bohème (TV_Boh)

%m terre	Temps broyage (h)	Zetasizer			Vascoγ		
		D_N10	D_N50	D_N90	D_N10	D_N50	D_N90
1	0	220	396	955	784	784	784
0.1	0	255	712	1280			
0.01	0	190	459	712	151	313	908
1	2	164	220	615			
0.01	2	91	142	255	149	320	496
1	4	164	220	342			
0.01	4	122	164	255	130	136	462

Tableau 2 : Tailles de particules pour la terre verte de Chypre (TV_Chy)

%m terre	Temps broyage (h)	Zetasizer			Vascoγ		
		D_N10	D_N50	D_N90	D_N10	D_N50	D_N90
1	0	1110	1480	1720			
0.1	0						
0.01	0	295	459	615	218	343	491
1	2	142	220	459			
0.01	2	106	220	396	280	462	705
1	4	190	255	459	1893	4154	9117
0.01	4	122	190	342	148	360	579

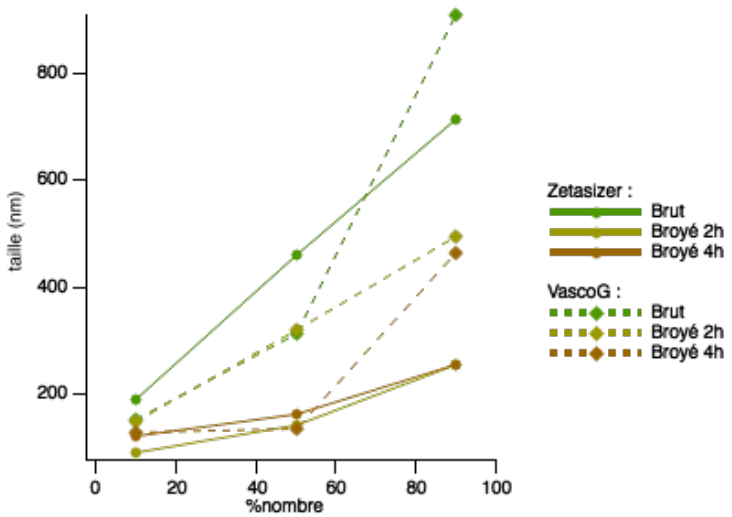


Figure 3 : Évolution de la taille des particules après des broyages de 2 et 4 heures en fonction du pourcentage en nombre pour une solution à 0,01%m de TV_Boh, mesuré avec le Zetasizer et le Vascoγ

Le Vascoγ mesure des tailles de particule très grandes pour le D_N90 par rapport au Zetasizer (Figure 3), cela est dû à sa configuration. Le broyage semble affecter les particules les plus grosses, le D_N90 passe d'environ 800 nm lorsque la terre n'est pas broyée à environ 250 nm après broyage. Néanmoins, la taille des particules observées est quasi identique suite aux deux temps de broyage. Il semble donc que lors de ce dernier les particules ont tendance à s'agréger.
La terre verte de Chypre présente des résultats similaires (Tableau 2), les tailles de particules sont du même ordre de grandeur.

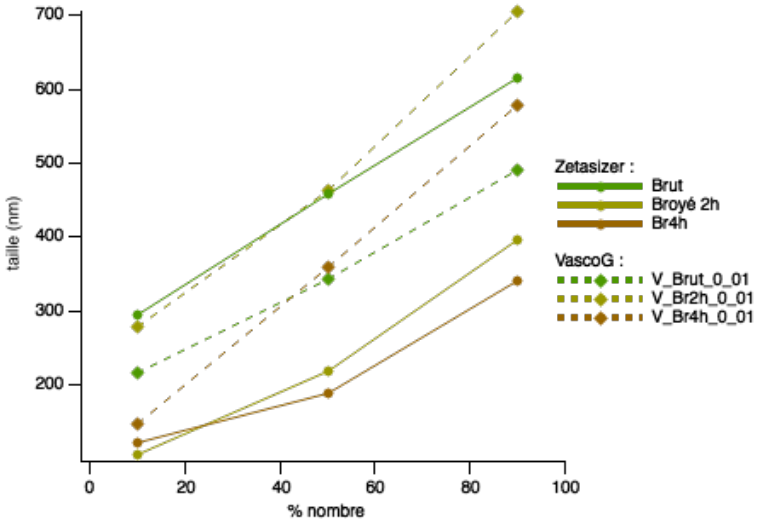


Figure 4 : Évolution de la taille des particules après des broyages de 2 et 4 heures en fonction du pourcentage en nombre pour une solution à 0,01%$_m$ de TV_Chy, mesuré avec le Zetasizer et le Vascoγ

Néanmoins, plus la terre verte de Chypre est broyée, plus la taille des grosses particules (DN90) augmente lors des mesures avec le Vascoγ (Figure 4); cela est sûrement lié à une sédimentation plus rapide des particules car les mesures avec le Zetasizer montre une diminution des tailles. De même que pour la TV_Boh, la différence de taille entre 2 et 4 heures de broyage est très faible ; moins de 50 nm.

1.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Comme les feuillets restent agrégées lors des mesures de DLS, la microscopie à force atomique (AFM) a été tentée afin d'obtenir des mesures élémentaires des feuillets après le broyage. Pour réaliser les images AFM, une goutte de solution à 100 mg.L^{-1} de TV_Boh est déposée sur une surface parfaitement plane de mica.

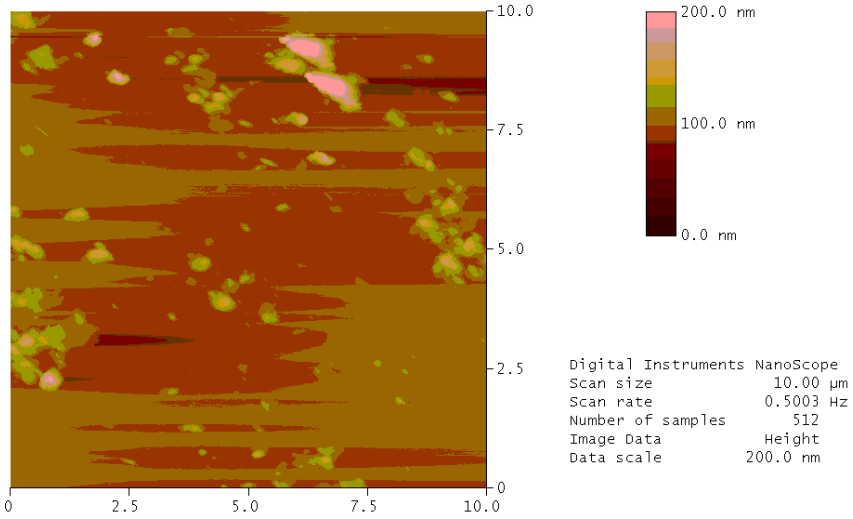


Figure 5 : Image AFM du dépôt d'une goutte de 100 mg.L^{-1} de TV_Boh sur une surface de mica.

Les interactions entre les micas n'étant pas favorables, les particules ne se répartissent pas de manière uniforme sur les supports, ainsi les observations ne sont pas très concluantes (Figure 5) ; La différence de hauteurs atteint 200 nm, ce qui montre que les particules restent agrégées.

2. Valeurs colorimétriques des terres vertes

Échantillons	Temps de broyage (h)	*L**	*a**	*b**	R	G	B	Couleur
TV_Boh	0	57.5	-10.2	13.7	131	144	115	
TV_Boh_br12h-humide	12	54.3	-10.4	12.9	120	134	107	
TV_Boh_br24h-humide	24	54.2	-10.6	13.2	120	134	106	
TV_Boh_br48h-humide	48	61.4	-10.2	12.8	139	153	125	
TV_Boh_br15min-sec	0.25	65.8	-10.6	13.7	151	164	135	
TV_Boh_br30min-sec	0.5	66.3	-10.2	14.4	152	166	135	
TV_Boh_br45min-sec	0.75	66.7	-10.2	14.7	154	167	136	
TV_Boh_br1h-sec	1	68.0	-9.6	14.8	159	170	139	
TV_Boh_br2h-sec	2	70.5	-5.8	20.8	177	174	134	
TV_Boh_br4h-sec	4	73.6	-2.1	24.0	194	180	137	
TV_Boh_br8h-sec	8	72.1	2.8	27.2	199	173	127	
TV_Boh_br12h-sec	12	71.0	-0.6	29.3	192	172	120	
TV_Boh_br24h-sec	24	75.4	3.2	27.0	209	182	136	
TV_Chy	0	61.3	-7.2	14.0	145	151	123	
TBV_Chy	0	62.8	-7.5	12.6	148	155	131	
TV_Rus	0	54.1	-12.2	10.1	148	135	112	
TV_Ver	0	54.5	-0.8	15.0	139	130	104	
TV_Bren	0	64.2	-11.4	17.2	147	161	125	
TV_Nico	0	64.6	-13.7	8.0	136	163	141	
TV_Sen	0	68.7	-11.0	15.1	158	173	140	